



Facultad de
Ingeniería
Universidad Nacional de Mar del Plata



OBTENCIÓN DE MATERIALES DE ALTO DESEMPEÑO A PARTIR DE MEZCLAS RECICLADAS DE PE-EVOH PROVENIENTES DE ENVASES TIPO SACHETS DE LECHE

Proyecto final para optar al grado de Ingeniero en Materiales
Facultad de Ingeniería - UNMdP
Departamento de Ingeniería en Materiales

Autores:

- Correa Guzmán, Esteban Martín
- Santanna, Luis Nicolás

Contacto:

- martin27correa@gmail.com
- nicosantanna1@gmail.com

Directora: Dra. Caren Rosales

Co-directora: Dra. Valeria Pettarin

Mar del Plata, Diciembre de 2024



RINFI es desarrollado por la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución- NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).



Facultad de
Ingeniería
Universidad Nacional de Mar del Plata



OBTENCIÓN DE MATERIALES DE ALTO DESEMPEÑO A PARTIR DE MEZCLAS RECICLADAS DE PE-EVOH PROVENIENTES DE ENVASES TIPO SACHETS DE LECHE

Proyecto final para optar al grado de Ingeniero en Materiales
Facultad de Ingeniería - UNMdP
Departamento de Ingeniería en Materiales

Autores:

- Correa Guzmán, Esteban Martín
- Santanna, Luis Nicolás

Contacto:

- martin27correa@gmail.com
- nicosantanna1@gmail.com

Directora: Dra. Caren Rosales

Co-directora: Dra. Valeria Pettarin

Mar del Plata, Diciembre de 2024

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN - OBJETIVOS.....	6
1.1. IMPACTO AMBIENTAL DE LOS MATERIALES POLIMÉRICOS.....	7
1.2. ENVASES PLÁSTICOS.....	9
1.2.1. CLASIFICACIÓN - MONOCAPA/MULTICAPA.....	9
1.2.2. IMPACTO AMBIENTAL.....	12
1.3. RECICLAJE DE POLÍMEROS.....	13
1.3.1. IMPORTANCIA.....	13
1.3.2. MÉTODOS DE RECICLAJE DE PLÁSTICOS.....	13
1.3.3. RECICLAJE DE ENVASES TERMOPLÁSTICOS.....	14
1.3.4. COMPUESTOS MICROFIBRILARES.....	15
1.3.4.1. DEFINICIÓN - GENERALIDADES.....	15
1.3.4.2. IMPORTANCIA.....	17
1.4. OBJETIVOS.....	17
1.4.1. OBJETIVOS GENERALES.....	17
1.4.2. OBJETIVOS PARTICULARES.....	18
CAPÍTULO 2: PREPARACIÓN - DISEÑO DEL TREN DE MICROFIBRILADO.....	19
2.1. REFORMA DE LA EXTRUSORA.....	20
2.1.1. DISEÑO-REPRESENTACIÓN DE LA EXTRUSORA.....	22
2.1.2. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS OPERATIVOS.....	24
2.1.3. EQUIPAMIENTO NECESARIO.....	25
2.1.3.1. CONTROLADORES.....	25
2.1.3.2. RELÉS DE ESTADO SÓLIDO MONOFÁSICO.....	26
2.1.3.3. TERMOCUPLAS.....	27
2.1.3.4. BORNERAS - EXTREMOS DE FIJACIÓN.....	28
2.1.3.5. VARILLA DE RIEL DIN.....	28
2.1.3.6. LLAVE TERMOMAGNÉTICA.....	29
2.1.3.7. CONDUCTORA TETRAPOLAR.....	29
2.1.3.8. POTENCIÓMETRO LINEAL.....	30
2.1.3.9. SELECTOR A PALANCA.....	31

2.1.3.10. BOTONERA - PULSADOR.....	31
2.1.3.11. CABLES - CABLE CANAL.....	32
2.2. TREN DE MICROFIBRILADO.....	33
CAPÍTULO 3: MATERIALES Y PROCESAMIENTO.....	37
3.1. MATERIAL UTILIZADO.....	38
3.2. RECICLADO DE LOS ENVASES.....	39
3.3. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA - CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	40
3.4. PROCESAMIENTO.....	41
3.4.1. EVALUACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA - MICROSCOPIA SEM.....	43
3.4.2. CONDICIONES DE PROCESAMIENTO.....	47
3.5. POST PROCESAMIENTO - MOLDEO POR COMPRESIÓN.....	48
CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS.....	53
4.1. TRACCIÓN.....	54
4.1.1. TRACCIÓN UNIAXIAL - INTRODUCCIÓN.....	54
4.1.2. PREPARACIÓN DE PROBETAS.....	56
4.1.3. RESULTADOS.....	57
4.2. FRACTURA.....	63
4.2.1. MECÁNICA DE FRACTURA - INTRODUCCIÓN.....	63
4.2.2. TRABAJO ESENCIAL DE FRACTURA (EWF).....	66
4.2.2.1. DETERMINACIÓN DEL TRABAJO ESENCIAL ESPECÍFICO DE FRACTURA.....	67
4.2.3. PREPARACIÓN DE PROBETAS Y REALIZACIÓN DE ENSAYOS.....	68
4.2.4. RESULTADOS.....	70
4.3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	76
4.4. CONCLUSIÓN DE RESULTADOS.....	76
CAPÍTULO 5: ANÁLISIS ECONÓMICO.....	78
5.1. INTRODUCCIÓN.....	79
5.2. ANÁLISIS DE COSTOS.....	79
5.3. RELACIÓN COSTO-BENEFICIO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL PRODUCTO.....	81
CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES - TRABAJO A FUTURO.....	83
6.1. CONCLUSIONES GENERALES.....	84

6.2. CONCLUSIONES PARTICULARES.....	84
6.3. TRABAJO A FUTURO.....	86
ANEXO 1: MATERIALES NECESARIOS PARA LA REFORMA DE LA EXTRUSORA.	87
BIBLIOGRAFÍA.....	89

RESUMEN

Los residuos sólidos constituyen una de las principales fuentes de contaminación ambiental a nivel mundial, debido a su lenta degradación y el impacto negativo que generan en la biodiversidad. Dentro de estos, los plásticos destacan por su creciente uso en las últimas décadas. El reciclaje eficiente de estos materiales es fundamental para fomentar la sostenibilidad ambiental y promover una economía circular.

Entre los diversos tipos de plásticos, los polímeros multicapa representan un desafío particular para los procesos de reciclaje debido a su estructura compleja. Su composición heterogénea dificulta la separación y el reprocesamiento. Por ello, el desarrollo de estrategias de reciclaje efectivas para polímeros multicapa resulta esencial para su reincorporación en nuevos ciclos productivos.

Una técnica prometedora para el reciclaje de polímeros multicapa es la microfibrilación. Este método consiste en estirar el material reciclado (reprocesado) utilizando rodillos, lo que induce cambios microestructurales que modifican sus propiedades mecánicas.

La hipótesis principal de esta tesis plantea que es posible obtener materiales de alto desempeño a partir de la microfibrilación de desechos de sachet de leche, compuestos por diferentes capas de polietileno (PE) y poli etilen-vinil-alcohol (EVOH).

En este proyecto final, se reacondicionó la extrusora monotornillo de la planta piloto de INTEMA. Para ello, se desarmó el equipo, se midieron sus componentes y se determinaron los parámetros necesarios para su remodelación. Posteriormente, se ensambló el tren de microfibrilación, compuesto por una batea de enfriamiento, un sistema de rodillos primarios con calentamiento y un sistema de rodillos secundarios con pelletizadora. Este sistema permitió procesar el material bajo diferentes condiciones de temperatura y relación de estirado, obteniendo muestras con variadas características microestructurales.

Para determinar las condiciones óptimas de microfibrilación, las muestras se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Se seleccionaron aquellas en las que se observó un estiramiento efectivo del material. Con estas condiciones, se procesaron mezclas sin estirar (de estructura globular) y microfibriladas.

El material obtenido se moldeó por compresión para fabricar placas de material compuesto, tanto globular (a modo comparativo) como microfibrilado. Posteriormente, se obtuvieron probetas para su caracterización mecánica mediante ensayos de tracción y fractura, siguiendo las normas ASTM, analizando las variaciones en función de las condiciones de procesamiento. Finalmente, se realizó un análisis económico para evaluar la factibilidad del proceso de microfibrilación como método viable para el reciclaje de polímeros multicapa.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN - OBJETIVOS

En el presente capítulo se brinda información general referida a la producción e impacto ambiental de los polímeros y los envases plásticos. Se hace especial énfasis en los envases multicapa y su reciclaje, para finalizar en los denominados “compuestos microfibrilares”.

1.1. IMPACTO AMBIENTAL DE LOS MATERIALES POLIMÉRICOS

Los materiales poliméricos son indispensables en la sociedad moderna, debido a sus diversas propiedades mecánicas y químicas. Se entiende por “polímero” a aquel grupo de productos químicos formados por macromoléculas mediante la repetición (*poli*) de una unidad química estructural (*mero*). Según su origen, se pueden clasificar como naturales o sintéticos. Los naturales poseen macromoléculas que se encuentran en la naturaleza, mientras que los sintéticos se producen artificialmente mediante distintos procesos de polimerización. De acuerdo con propiedades térmicas, los polímeros se dividen en termoplásticos; termoestables; y elastómeros [1,2].

En el presente trabajo se hace especial énfasis en los polímeros termoplásticos. Este tipo de polímero puede fundirse mediante la aplicación de calor, por lo que se los suele llamar “plásticos”. Su producción mundial ha aumentado de 1.5 millones de toneladas en la década del 50, a 335 millones de toneladas en la actualidad [3].

El uso indiscriminado de polímeros sintéticos y su mal manejo al final de su vida útil está llevando a la acumulación creciente de desechos sólidos en ambientes naturales, afectando el ecosistema y creando diversos ambientes peligrosos [4]. Al ser introducidos en el medio ambiente, pueden ser transportados de la tierra a los ríos, y finalmente llegar al océano. Durante la migración, los plásticos generan impactos perjudiciales en el entorno natural, la vida silvestre, e incluso en la salud humana. Estos materiales son vistos como una amenaza ambiental, ya que su proceso de degradación puede alcanzar hasta 500 años [2]. Debido a esto, la gestión de los residuos plásticos mediante la economía circular - en reemplazo de la economía lineal (figura 1) - es fundamental para la protección del medio ambiente, la disminución de la contaminación, y la conservación de los recursos naturales a nivel mundial [5].

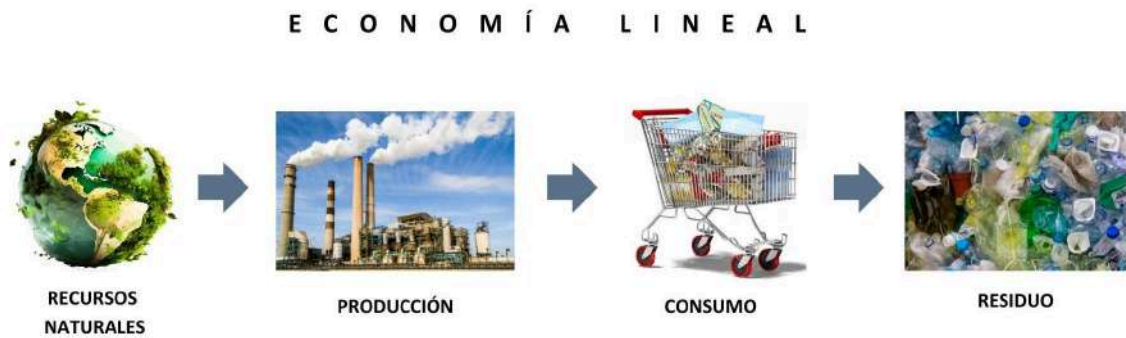


Figura 1: Economía lineal de los materiales

La economía circular (figura 2) es un proceso sostenible, en donde los materiales y recursos se mantienen en el ciclo productivo, sin perder su valor y conservando su vida útil. Su objetivo es reducir, reutilizar y reciclar al máximo los residuos, con el fin de mantenerlos en el ciclo productivo lo más posible. A diferencia de la economía lineal, la economía circular no desecha el producto final ni lo convierte en desperdicio, sino que lo utiliza como recurso para un nuevo ciclo de vida [6,7]. La gestión eficiente de los residuos plásticos considera que los mismos son un recurso capaz de sustituir al material virgen [5].



Figura 2: Economía circular de los plásticos - Ciclo

1.2. ENVASES PLÁSTICOS

Los envases plásticos pueden ser procesados a partir de diversas técnicas de procesamiento, dependientes de las propiedades requeridas para el envase y el material plástico utilizado. Por ejemplo, las botellas de gaseosa pueden formarse a través de las técnicas denominadas extrusión, moldeo por inyección y posterior soplado; mientras que los envases de yogur mediante las técnicas de extrusión, laminado y termoformado.

1.2.1. CLASIFICACIÓN - MONOCAPA/MULTICAPA

Los envases plásticos están compuestos por una o varias capas de material polimérico. Desde este punto de vista, es posible clasificarlos en envases monocapa o multicapa. Son muy utilizados en la industria alimentaria; farmacéutica; cosmética; química y automotriz, en lo que respecta al almacenamiento de productos.

Los envases monocapa están formados por una sola capa de material plástico, generando simplicidad en su fabricación. Sin embargo, presentan limitaciones relacionadas a sus propiedades de barrera, por lo que se los utiliza para el almacenamiento de productos que no requieren larga vida útil.

Por su parte, los envases multicapa están compuestos por varias capas de diferentes polímeros, y en ciertos casos pueden incluir otros materiales como papel o aluminio. El objetivo de utilizar múltiples capas es aportar propiedades específicas al envase final, tales como propiedades de barrera; durabilidad; y determinada flexibilidad o rigidez. Esto es porque en ocasiones no existe un único material que reúna todos los requisitos necesarios para la conservación del producto. Por lo tanto, la combinación de distintos materiales que aportan diferentes propiedades y funcionalidades permiten ofrecer una estructura óptima para el envasado.

En lo que respecta a la industria alimenticia, aproximadamente un 60% de los films utilizados son multicapa (figura 3) [8].

FILMS UTILIZADOS EN LA INDUSTRIA ALIMENTICIA

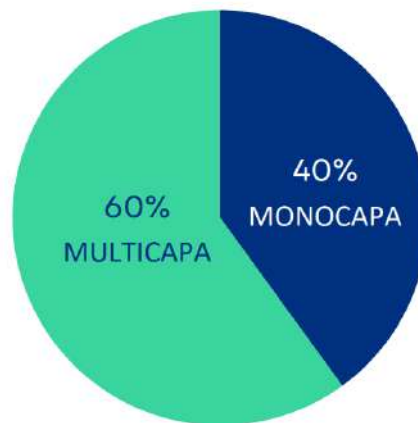


Figura 3: Tipos de films utilizados en la industria alimenticia, de acuerdo a [8].

Una de las propiedades críticas que deben presentar los envases de alimentos es la capacidad de barrera para preservar las cualidades nutricionales y organolépticas del producto, lo cual implica evitar el paso de gases (oxígeno y vapor de agua) desde el exterior hacia el interior del envase, así como evitar la pérdida de estos (aromas, pérdida de dióxido de carbono en bebidas carbónicas y de atmósfera modificada) desde el espacio interior del envase hacia el exterior. Otras propiedades imprescindibles son la resistencia al punzonamiento y desgarro del material, y su capacidad de sellado para garantizar la hermeticidad del producto envasado. Por otro lado, es de suma importancia la resistencia térmica para el caso de aquellas aplicaciones en donde se requiera someter el envase a procesos de esterilización. Finalmente, el envase multicapa debe ofrecer un aspecto visual que capte la atención del consumidor y sirva de soporte idóneo para transmitir imagen de marca e información sobre las características del producto. De este modo, la capa externa del envase debe tener brillo, acabado superficial, opacidad, y protección de la impresión gráfica determinada [8].

Los polímeros más utilizados en los envases multicapa son el polietileno (PE), polipropileno (PP), polietilentereftalato (PET), poliestireno (PS), policarbonato (PC), poliamida (PA), y polietilen-vinil-alcohol (EVOH). Cada uno de ellos posee diferentes características, que combinados en forma de película multicapa aportan propiedades específicas al envase en cuestión. El PE y PP aportan sellabilidad, barrera contra agua y resistencia térmica; las PA resistencia mecánica, barrera contra los gases y resistencia a la perforación; el PET actúa como una barrera rígida y resistente contra los gases; y el EVOH actúa como barrera ante los gases aunque es sensible a la humedad [9].

Dependiendo del método de procesamiento, surge la necesidad de introducir adhesivos entre las capas, debido a la incompatibilidad entre las mismas. Una manufactura típica puede incluir 3, 5, 7, 9 y hasta 11 capas distintas. Por ejemplo, en una estructura de 5 capas, la del centro (EVOH, PA, etc) está rodeada por dos capas adhesivas, y estas por dos capas más de algún polímero como por ejemplo el PE, PP, entre otros; tal como se muestra en la figura 4 [10].

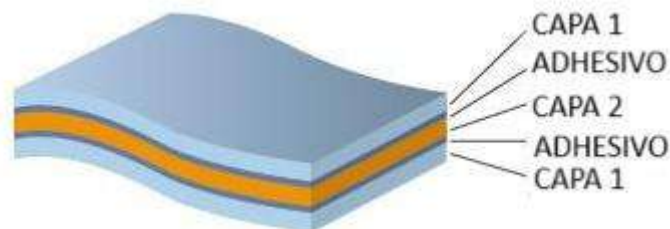


Figura 4: Esquema de envase multicapa - Estructura

Los envases multicapa pueden obtenerse mediante distintas vías. Una de ellas es la coextrusión-soplado, y la otra es la laminación.

El proceso de coextrusión-soplado está limitado a materiales termoplásticos. Consiste en la combinación de dos o más polímeros fundidos provenientes de distintas extrusoras mediante un soplado posterior, pero sin mezclarse, de forma tal que se mantienen las propiedades de cada capa. Suele producirse una orientación preferencial de las

macromoléculas poliméricas producto de la dirección de soplado, fuertemente dependiente del tipo de polímero así como también de las condiciones de procesamiento [9].

La laminación consiste en la unión de dos o más películas mediante la utilización de adhesivos compatibles con las mismas. Las películas son previamente obtenidas mediante técnicas como soplado o colado. Una vez colocado el adhesivo a una de las capas, se utiliza un sistema de rodillos en donde se unen por la acción de fuerzas de compresión. A diferencia del proceso de coextrusión-soplado, la laminación con adhesivos permite combinar películas con amplias diferencias en puntos de fusión, ya que puede realizarse en frío. Por otro lado, es posible producir polímeros multicapa mediante laminación sin adhesivos, en donde el proceso se lleva a cabo a cierta temperatura para sellar las capas térmicamente presionándolas entre sí [10,11].

1.2.2. IMPACTO AMBIENTAL

Según estadísticas del año 2022, los envases plásticos representan el 26% del consumo mundial de polímeros termoplásticos, donde sólo el 14% de los mismos se recolecta para reciclar, y de este, sólo el 5% se retiene para su reutilización (figura 5) [3].



Figura 5: Consumo mundial de polímeros termoplásticos, de acuerdo a [3]

Aproximadamente el 40% de la producción de polímeros está destinada al envasado, por lo que la problemática respecto al reciclado de dichos envases es de gran importancia a nivel mundial. Este reciclado se ve dificultado con la aparición de los ya mencionados envases multicapa [9], como se explica en las secciones siguientes.

1.3. RECICLAJE DE POLÍMEROS

1.3.1. IMPORTANCIA

El concepto “*end of life*” de materiales poliméricos implica el final de la vida útil y su gestión luego del uso [12]. El escenario *post-consumo* más utilizado consiste en depositar los desechos en vertederos, lo cual es perjudicial para el medio ambiente y la salud pública, debido a que los polímeros usualmente no se degradan completamente, pudiendo además liberar sustancias tóxicas [12]. Una alternativa más amigable con el medio ambiente implica el reciclado de los plásticos.

La mayor parte de los plásticos pueden permanecer décadas, incluso siglos sin degradarse si no se tratan adecuadamente, por lo que es fundamental controlarlos luego de su vida útil. La economía circular, es un concepto económico que promueve disminuir la generación de desechos tanto como sea posible. Sus premisas comprenden todas las etapas del ciclo de vida de todos los productos, partiendo del diseño, la producción, el consumo y la recolección de desechos [13].

1.3.2. MÉTODOS DE RECICLAJE DE PLÁSTICOS

Existen diversos métodos para reciclar polímeros termoplásticos: *reciclado primario*, donde se reutiliza el producto sin cambios esenciales; *secundario o mecánico*, donde el material

descartado se convierte en materia prima para la obtención de un nuevo producto sin cambio en su estructura química; *terciario o químico*, el cual involucra la descomposición química del producto en sus componentes básicos mediante tratamientos químicos o térmicos; y *cuaternario o recuperación de energía*, que implica la incineración de desechos plásticos para producir energía en forma de electricidad, vapor y calor [14].

El reciclado mecánico es exclusivo para polímeros termoplásticos, debido a que, como se mencionó anteriormente, pueden ser fundidos y nuevamente reprocesados. Es un método físico donde el plástico es triturado en forma de escamas o pellets de adecuada calidad para su manufactura, y luego se pueden formar nuevos productos por medio de técnicas de procesamiento tales como extrusión o moldeo por inyección. Sin embargo, el reciclado de polímeros termoplásticos presenta algunas desventajas, dentro de las cuales la más relevante es la disminución del peso molecular del polímero por la escisión de cadenas ante la presencia de agua o ácido, efecto que se refleja directamente en un detrimento de las propiedades mecánicas del producto en cada ciclo de reciclado [14,15].

1.3.3. RECICLAJE DE ENVASES TERMOPLÁSTICOS

El reciclado mecánico de polímeros termoplásticos individuales, tales como el PET o el PE, se realiza actualmente. Son procesos en principio sencillos y generalmente de bajo costo. Por otra parte, los envases multicapa presentan una dificultad adicional al reciclado debido a que los diferentes polímeros, con propiedades distintas, se presentan en el mismo producto.

Una manera usual de tratar los polímeros multicapa es por reciclado cuaternario, que implica la recuperación de energía mediante la incineración de los materiales [16]. Esta técnica no promueve la economía circular, por lo que son deseables otros métodos para su reciclaje.

El reciclaje post delaminación consiste en separar las distintas capas mecánicamente, y posteriormente reciclarlas individualmente. Sin embargo, el proceso de delaminación puede resultar dificultoso, especialmente si las distintas capas están muy fuertemente adheridas o poseen capas intermedias de adhesivos, lo cual podría llevar a una incorrecta separación y como consecuencia a la obtención de un reciclado de menor calidad. Otro método posible es el reciclaje en forma de mezclas, en donde el material multicapa se tritura, mezcla, y se procesa térmicamente, sin separación ni transformación significativa de su microestructura. Aquí, se obtiene un producto con propiedades mecánicas heterogéneas dependientes de la compatibilidad entre las distintas capas, por lo que se debe mitigar la inmiscibilidad o incompatibilidad entre las distintas fases, por ejemplo utilizando compatibilizantes para mejorar la cohesión entre las fases [17].

Otra alternativa es utilizar la incompatibilidad entre los polímeros como una ventaja. Dicho método, que será el foco del presente trabajo, es la generación de compuestos microfibrilares mediante el reciclaje mecánico [16].

1.3.4. COMPUESTOS MICROFIBRILARES

1.3.4.1. DEFINICIÓN - GENERALIDADES

Los compuestos microfibrilares son materiales compuestos por dos o más polímeros, en donde uno forma la fase continua y los otros, la fase dispersa en forma de fibrillas distribuidas en una matriz polimérica [18]. El componente que posee el mayor punto de fusión será el contribuyente disperso, mientras que el componente de menor punto de fusión formará la fase continua.

La forma, tamaño y dispersión de la fase dispersa será relevante en las propiedades del compuesto. La formación de las microfibrillas puede aportar resistencia mecánica y rigidez al material [18]. Una morfología microfibrilar de la fase dispersa debidamente orientada

durante la etapa de procesamiento, puede generar una mejora en las propiedades mecánicas del material, aumentando la tenacidad a la fractura, sobre todo en la etapa de propagación de grietas o fisuras [19].

El proceso de obtención de los materiales compuestos microfibrilados (MFC) se puede dividir en tres pasos principales: la extrusión, el estirado por medio de un tren de estiramiento de rodillos, y el post-procesado mediante técnicas de moldeo por compresión o inyección, como se esquematiza en la figura 6.

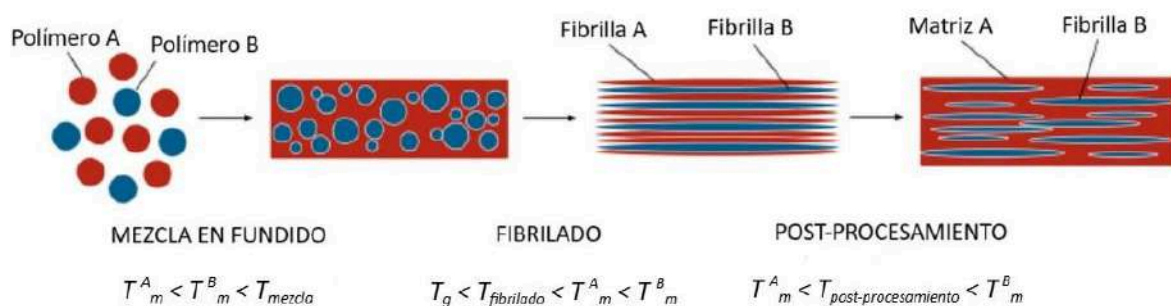


Figura 6: Esquema/Proceso de obtención de los compuestos microfibrilares

En la extrusión, la temperatura se fija por encima de la de ambos polímeros, y el filamento es estirado mediante un tren de estirado, con dos pares de rodillos. El estirado puede ser en caliente o en frío, y para ello, se debe acondicionar una unidad de calentamiento. Una vez estirado el producto extruido, ambos constituyentes de la mezcla polimérica alcanzan la orientación, desarrollando una morfología en forma de fibrillas, obteniendo lo que se conoce como mezcla microfibrilada (MFB). La MFB es post-procesada, mediante moldeo por compresión o inyección a una temperatura superior a la de fusión de la fase mayoritaria, pero inferior a la temperatura de la fase dispersa, obteniendo una matriz isotrópica y preservando la morfología de las fibrillas. Luego del post-procesamiento, las microfibras de la fase dispersa se distribuyen isotrópicamente o anisotrópicamente en la matriz continua. Si se realiza moldeo por inyección se obtiene una distribución isotrópica de las fibrillas, a diferencia del moldeo por compresión en donde se obtienen fibrillas anisotrópicas [17].

La relación de estirado se puede definir como la relación entre las velocidades de estirado (ecuación 1):

$$\lambda = \frac{V_2}{V_1}$$

Ecuación 1: Relación de estirado

En donde V_2 y V_1 son las velocidades de los rodillos que participan en el proceso de estirado. Para obtener MFC, es necesario que la relación de estirado sea mayor a 1 [17]. El factor de estirado es determinante de la morfología en los MFC (diámetro y relación de aspecto de las fibras).

1.3.4.2. IMPORTANCIA

La técnica de microfibrilación es una solución posible ante el reciclaje de envases multicapa o mezclas de polímeros, ya que la forma usual de reciclarlos no contribuye a la economía circular y en consecuencia al cuidado del medio ambiente.

1.4. OBJETIVOS

1.4.1. OBJETIVOS GENERALES

La motivación del plan de trabajo reside en contribuir a la disminución de la contaminación global, optimizando el ciclo de vida y promoviendo la transición desde una economía lineal hacia una circular.

El objetivo principal del presente proyecto es la obtención de materiales de alto desempeño a partir del procesamiento de mezclas de material reciclado PE-EVOH presentes en envases de sachet de leche, y la optimización de su procesamiento.

1.4.2. OBJETIVOS PARTICULARES

Para alcanzar este objetivo se plantean los siguientes objetivos particulares:

- Diseñar y armar el tren de microfibrilado.
- Colaborar con la puesta en funcionamiento de la extrusora de monotornillo.
- Puesta en funcionamiento del tren de estirado de rodillos.
- Procesar el material reciclado variando parámetros de los rodillos, para obtener material compuesto microfibrilado.
- Post-procesar el material reciclado mediante moldeo por compresión.
- Evaluar las propiedades mecánicas de los productos obtenidos.

Es de suma importancia mencionar que en el presente trabajo se implementará por primera vez en la Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP) el procesamiento de polímeros reciclados mediante la utilización de un tren de laminación de rodillos, lo que permitirá explorar su eficiencia y reproducibilidad en lo que respecta al ámbito científico y académico.

CAPÍTULO 2: PREPARACIÓN - DISEÑO DEL TREN DE MICROFIBRILADO

El presente capítulo habla acerca de la reforma, puesta en marcha y diseño de la extrusora utilizada para el procesamiento del plástico reciclado. Se detalla además el funcionamiento y diseño del tren de microfibrilado.

2.1. REFORMA DE LA EXTRUSORA

En el presente trabajo se utilizó la extrusora marca *Moroz* de polímeros correspondiente a la *planta piloto del Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA)*, ubicado en la ciudad de *Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina*. En un principio, las temperaturas máximas alcanzables por la extrusora resultaban menores a las de fusión del material estudiado, por lo que se realizó la modificación de la extrusora, no solo en lo que respecta al cambio de sus resistencias calefactoras, sino también a sus controladores, borneras, disyuntor, botoneras, palancas y cables.

En principio, se desarmó la extrusora, y se tomaron medidas de sus componentes, tales como la camisa, el cabezal, y las termocupas. En las figuras 7 y 8 se muestra la extrusora desarmada previa al reacondicionamiento.



Figura 7: Extrusora Moroz desarmada - Previo al reacondicionamiento

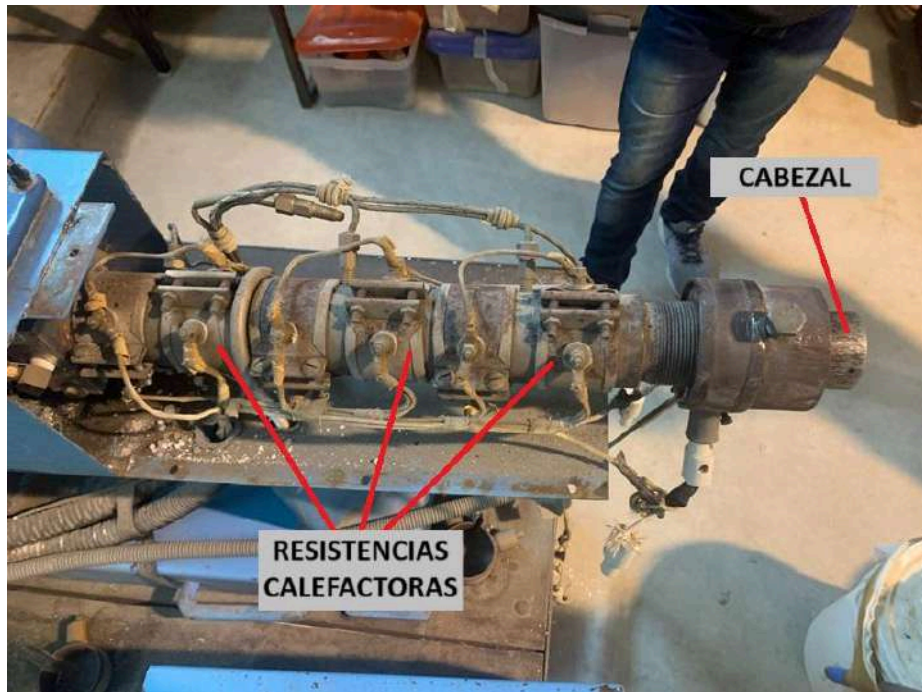


Figura 8: Extrusora marca Moroz (camisa, cabezal, resistencias y termocuplas)

La tabla 1 reporta las medidas realizadas.

Tabla 1: Componentes de la extrusora - Medidas

Componente	Medida
Longitud camisa	38 cm
Diámetro externo camisa	62,7 mm
Diámetro interno camisa	22,41 mm
Diámetro termocupla con rosca	9,38 mm
Diámetro termocupla sin rosca	8,24 mm

Longitud pre cabezal antes del tornillo	3,8 cm
Longitud pre cabezal luego del tornillo	2,4 cm
Diámetro externo pre cabezal	8 cm
Espesor pre cabezal	2,2 cm
Longitud de alimentación (<i>LA</i>)	19,11 cm
Longitud de transición (<i>LT</i>)	13,49 cm
Longitud de dosificación (<i>LD</i>)	18,41 cm

2.1.1. DISEÑO-REPRESENTACIÓN DE LA EXTRUSORA

Las medidas reportadas en la tabla 1 se utilizaron como base para el diseño de la extrusora y su tornillo, previo al reacondicionamiento. Para ello, se utilizó el software de diseño y simulación *Autodesk Fusion 360*. En la figura 9 se muestran las vistas necesarias para la representación de la extrusora, conforme a la normativa IRAM 4501 de dibujo técnico [20]. Las figuras 10 y 11 exhiben la representación isométrica de la extrusora y su tornillo, respectivamente.

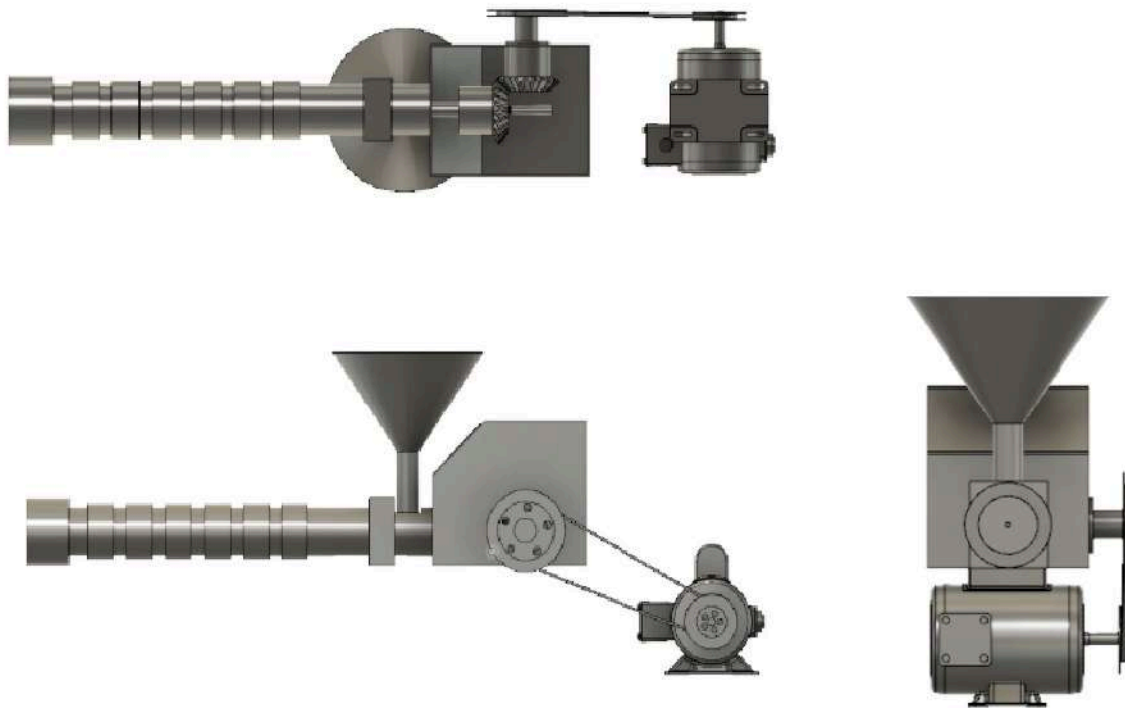


Figura 9: Representación de la extrusora a utilizar, conforme al método de representación ISO-E. Vista anterior (inferior derecha), vista lateral derecha (inferior izquierda), vista inferior (superior izquierda)

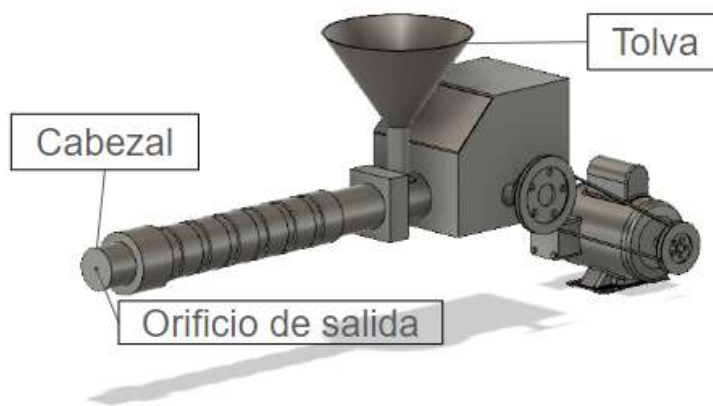


Figura 10: Representación de la extrusora a utilizar. Vista isométrica.



Figura 11: Representación del tornillo de la extrusora a utilizar. Longitudes de alimentación, transición y dosificación (LA, LT, LD).

2.1.2. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS OPERATIVOS

Las mediciones correspondientes a la tabla 1 fueron empleadas para el cálculo de parámetros de la extrusora, tales como las revoluciones del tornillo y la potencia requerida por la extrusora. Estos datos fueron solicitados por los técnicos de electrónica para proceder con la reparación de la extrusora y la instalación de un nuevo motor con control de velocidad. A continuación se detallan los cálculos realizados.

- *Largo (L) = Longitud camisa + Longitud pre cabezal antes del tornillo*
 - $L = 38 \text{ cm} + 3,8 \text{ cm} = 41,8 \text{ cm}$
- *Diámetro (D) = Diámetro interno camisa = 2,24 cm*
- *Nº Filetes = $\frac{L}{D} = 19$*
- *Ángulo de hélice (θ) = $Tan^{-1} \left(\frac{1}{\pi} \right) = 17,66^\circ$*
- *Tolerancia tornillo/cilindro (δ) = $0,002 \cdot D = 0,00448 \text{ cm}$*
- *Ancho filete (e) = $0,12 \cdot 2,24 \text{ cm} = 0,2688 \text{ cm}$*
- *Paso tornillo (t) = $\pi \cdot 0,06 \text{ cm} \cdot Tan(17,66^\circ) = 0,06 \text{ cm}$*
- *Paso de la rosca (W) = $\pi \cdot D \cdot Tan \theta = 2,24 \text{ cm}$*
- *Revoluciones del tornillo (η) = $\frac{\gamma \cdot h_2 \cdot 1 \text{ seg}}{\pi \cdot D}$*
 - $h_2 =$ Diámetro tornillo-camisa en zona de dosificación

- $h_2 = 0,3 \text{ cm}$
 - γ = Velocidad de corte tal que las propiedades físicas y químicas del material se conserven
 - $\gamma = 100 \text{ Hz} = 100 \frac{1}{\text{seg}}$
 - $\eta = 4,263 \text{ rps} = 4,263 \frac{\text{rev}}{\text{seg}} \cdot \frac{60 \text{ seg}}{1 \text{ min}} = 256 \text{ rpm}$
- *Relación de compresión* (β_1) = $\frac{h_1}{h_2}$
 - h_1 = Diámetro tornillo-camisa en zona de alimentación
 - $h_1 = 0,9 \text{ cm}$
 - $\beta_1 = 3$
- *Potencia requerida* (P) = $\frac{\eta \cdot \pi \cdot D^3}{\kappa^2}$
 - κ = *Factor de proporcionalidad* = 66,7
 - $P = \frac{4,263 \text{ rps} \cdot \pi \cdot (22,4 \text{ mm})^3}{66,7^2} = 33,83 \text{ kW}$

De esta manera, se concluye que las revoluciones del tornillo y la potencia requerida son 256 RPM y 33,83 kW, respectivamente.

2.1.3. EQUIPAMIENTO NECESARIO

A continuación se detalla el equipamiento utilizado para la reforma de la extrusora, junto a una breve descripción de su funcionamiento. La lista completa de los materiales necesarios para la reforma de la extrusora se detalla en el anexo 1.

2.1.3.1. CONTROLADORES

Su función radica en regular y mantener la temperatura de extrusión dentro de determinados rangos óptimos, garantizando de esta manera la calidad y consistencia del

producto extruído. Para la reforma de la extrusora, se utilizaron cinco controladores tipo Dhacel DH101, como se indica en la figura 12.



Figura 12: Controlador utilizado para la reforma de la extrusora

2.1.3.2. RELÉS DE ESTADO SÓLIDO MONOFÁSICO

El funcionamiento de este tipo de relés consiste en controlar la conexión y desconexión de cargas eléctricas de corriente alterna (CA) (sistema de control y automatización). Para el reacondicionamiento de la extrusora, se utilizaron cinco relés de estado sólido monofásico (figura 13).



Figura 13: Relés utilizados para la reforma de la extrusora

2.1.3.3. TERMOCUPLAS

Las termocuplas cumplen el rol de medir la temperatura en tiempo real de diferentes zonas de la extrusora, mediante una diferencia de potencial eléctrico. Para la reforma de la extrusora se utilizaron cinco termocuplas tipo J (figura 14), útiles para temperaturas moderadas (hasta 760°C).



Figura 14: Termocuplas utilizadas para la reforma de la extrusora

2.1.3.4. BORNERAS - EXTREMOS DE FIJACIÓN

Las borneras actúan como puntos de conexión para los cables que transportan señales eléctricas y datos entre los diferentes dispositivos de la extrusora, como controladores, termocuplas, resistencias eléctricas y motores. Proveen además aislamiento eléctrico entre los puntos de conexión. Asimismo, los extremos de fijación en las borneras cumplen el rol de garantizar que las borneras permanezcan firmemente sujetas en su lugar, permitiendo una instalación confiable y organizada (figura 15). Para el reacondicionamiento de la extrusora, se utilizaron treinta borneras Zoloda modelo BPN-2,5, y cuatro extremos de fijación modelo EKN1.



Figura 15: Bornera (izquierda) y extremo de fijación (derecha) utilizadas para la reforma de la extrusora

2.1.3.5. VARILLA DE RIEL DIN

La varilla de riel DIN cumple la función de soporte estándar para montar y organizar de manera eficiente componentes como borneras, relés, contactores, disyuntores, entre otros. Para el reacondicionamiento de la extrusora se utilizó una varilla de riel DIN (figura 16).



Figura 16: Varilla de riel DIN utilizada para la reforma de la extrusora

2.1.3.6. LLAVE TERMOMAGNÉTICA

La llave termomagnética (figura 17) cumple la función de protección eléctrica, tanto para los circuitos del equipo como para los operadores. Combina dos mecanismos de protección (térmico y magnético) en un solo dispositivo, lo que permite desconectar automáticamente el circuito en caso de sobrecarga o cortocircuito, evitando daños al sistema eléctrico y riesgos de incendio.



Figura 17: Llave termomagnético (4 X 32 A) utilizada para la reforma de la extrusora

2.1.3.7. CONDUCTORA TETRAPOLAR

Este tipo de cable (figura 18) contiene cuatro conductores individuales dentro de una misma cubierta. Su función principal en la extrusora es transportar energía eléctrica trifásica junto con el conductor de neutro, permitiendo la alimentación de motores, resistencias y otros dispositivos eléctricos que requieren corriente trifásica.

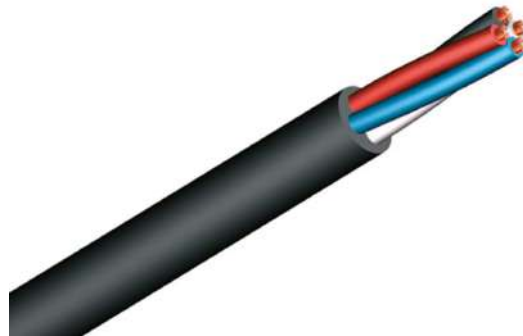


Figura 18: Conductora tetrapolar

2.1.3.8. POTENCIÓMETRO LINEAL

El potenciómetro lineal (figura 19) funciona como un sensor de posición lineal, proporcionando una señal proporcional al desplazamiento de un componente mecánico de la extrusora. Para la reforma de la extrusora, se utilizó un potenciómetro lineal de 10 K Ω .



Figura 19: Potenciómetro lineal utilizado para la reforma de la extrusora

2.1.3.9. SELECTOR A PALANCA

Este dispositivo cumple la función de elegir entre distintos modos de operación o ajustes del proceso de extrusión, como la selección o modo de operación (manual/automático o encendido/apagado), selección de parámetros del proceso (control de velocidad, ajuste de temperatura), bloqueo de seguridad, entre otros. La figura 20 exhibe el dispositivo.



Figura 20: Selector a palanca (8100 N) utilizado para la reforma de la extrusora

2.1.3.10. BOTONERA - PULSADOR

Se utilizó por un lado una botonera de pulsador doble metálico on/off, y por otro un pulsador normal cerrado redondo rojo on/off; ambos para controlar el encendido/apagado de la extrusora (figura 21).



Figura 21: Pulsador doble metálico on/off (izquierda) - Pulsador normal cerrado redondo rojo on/off (derecha), utilizados para la reforma de la extrusora

2.1.3.11. CABLES - CABLE CANAL

Por último, los cables permiten la transmisión de energía eléctrica y señales de control entre los diferentes componentes. Se utilizaron distintos tipos de cables (colores, diámetros) para las distintas conexiones (suministro de energía eléctrica, conexión con sensores, transmisión de señales de control, conexión para componentes auxiliares). Por su parte, el cable canal es un tipo de canalización o sistema de protección y conducción de cables, cumpliendo la función de proteger y ocultar los cables utilizados.

Durante el proceso de obtención del equipamiento, se identificó que algunos materiales ya contaban con proveedores asignados, mientras que para otros fue necesario realizar una búsqueda de alternativas, solicitando cotizaciones a distintos proveedores. Este análisis permitió seleccionar las opciones más adecuadas en función de calidad, costo y tiempos de entrega, garantizando así la obtención de todos los materiales requeridos para la realización del proyecto.

Una vez obtenidos los materiales necesarios para la reforma, se armó la extrusora en colaboración con CPAs del INTEMA, de forma tal de dejarla en condiciones para la realización del presente trabajo y de trabajos futuros.

2.2. TREN DE MICROFIBRILADO

Los componentes del tren de microfibrilado utilizados en el presente trabajo son la extrusora (*A*), batea (*B*), rodillos primarios (conectados a un sistema de calefacción) (*C*), y rodillos secundarios-peletizadora (*D,E*), tal como se esquematiza en la figura 22. Asimismo, en la figura 23 se muestra el sistema en funcionamiento.

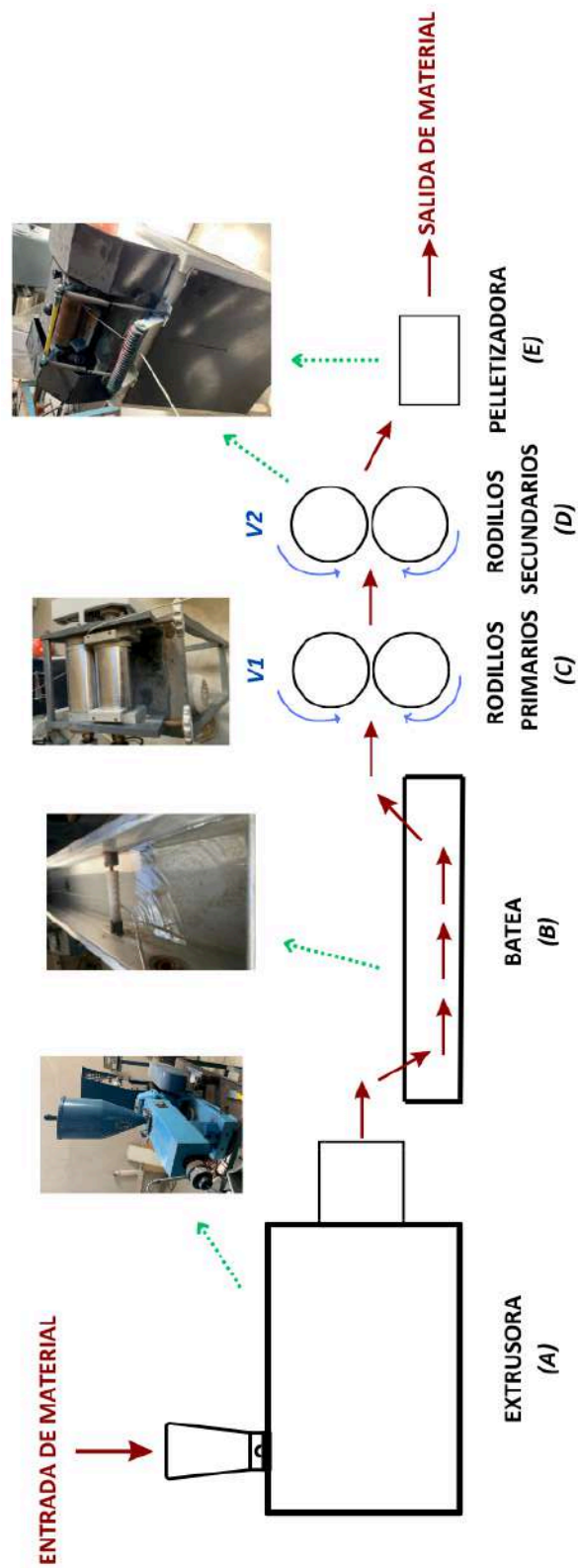


Figura 22: Tren de microfibrilado - Esquema del proceso

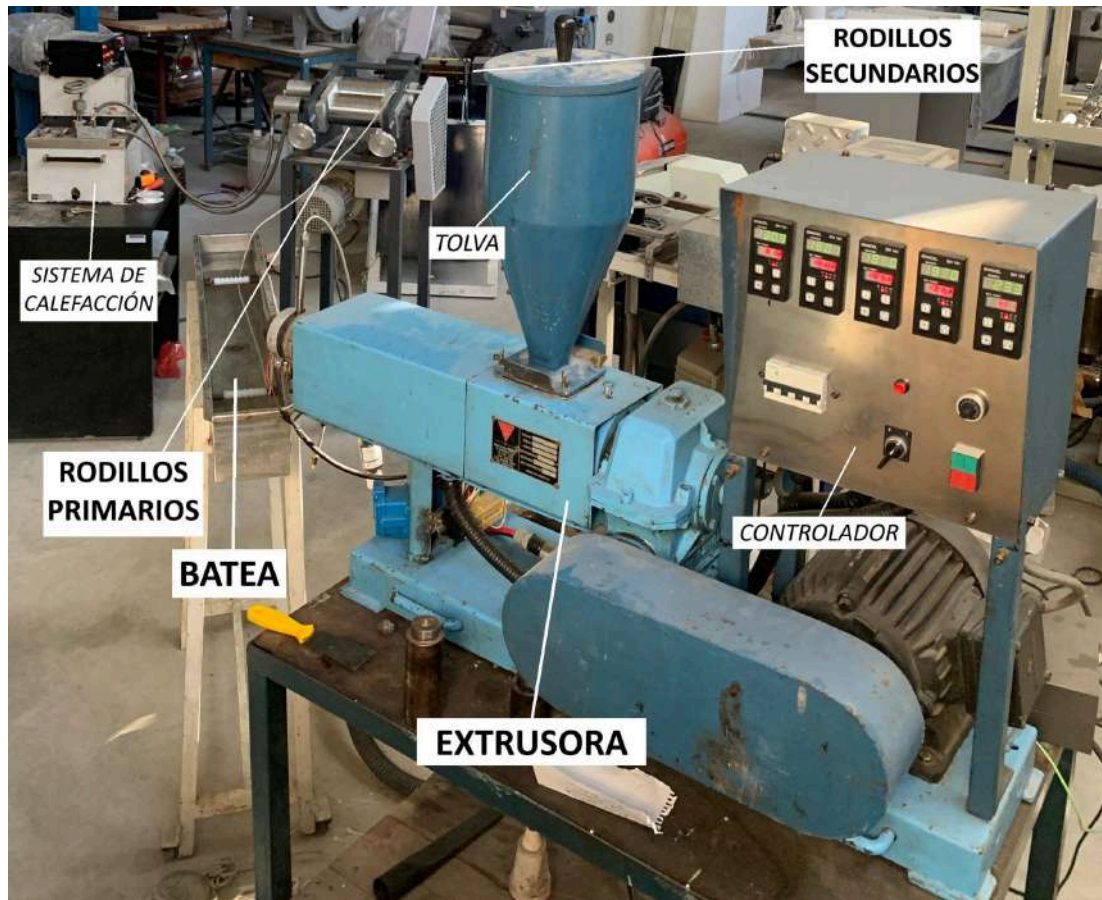


Figura 23: Tren de microfibrilado

El procesamiento comienza con la fusión del material multicapa en el extrusora (A). El polímero extruido debe solidificar inmediatamente, para que mantenga una consistencia adecuada en lo que respecta a su posterior estiramiento. Para ello, pasa por una batea con agua a temperatura ambiente (B); cuya función es enfriar el polímero extruido. Luego, el polímero es sometido a un primer anclaje mediante su paso en compresión por un sistema de rodillos primarios (C), que junto con el sistema de rodillos secundarios genera su estirado. Los rodillos primarios están conectados a un sistema de calefacción a través de recirculación de aceite, el cual fue adaptado de un equipo diferente (mezcladora tipo Bravender) para cumplir con los requerimientos del proceso.

El último paso consiste en el pasaje de material reciclado a través del segundo par de rodillos (rodillos secundarios, D) que giran a una velocidad mayor que los rodillos primarios. De esta forma se produce el estirado del polímero, el cual depende de la relación de

velocidad de rotación entre los rodillos secundarios (V_2) y los primarios (V_1). Los rodillos secundarios tienen doble función: por un lado generar el estiramiento del material, y por el otro, peletizar el filamento extruido y estirado (E).

CAPÍTULO 3: MATERIALES Y PROCESAMIENTO

En el presente capítulo se detalla el material estudiado, y los métodos para seleccionar las condiciones de procesamiento para lograr mezclas microfibriladas. Asimismo, se detalla el post-procesamiento del material para la obtención de mezclas globulares y microfibriladas.

3.1. MATERIAL UTILIZADO

El material utilizado en la presente tesis consiste en sachets de leche postconsumo reciclados, correspondientes a la firma “La Serenísima” (figura 24).



Figura 24: Envases plásticos de sachet de leche “La Serenísima”

Según lo informado por el fabricante, la estructura multicapa de este tipo de sachets está compuesta por 5 capas, en donde la capa del centro (EVOH) está rodeada por dos capas adhesivas, las cuales a su vez están recubiertas por dos capas externas (PE) (figura 25). Las estructuras químicas de estos polímeros se muestran en la figura 26.

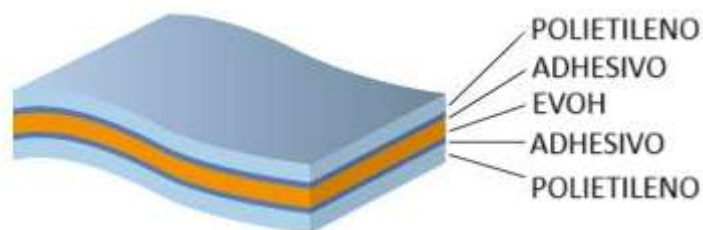


Figura 25: Estructura multicapa de sachet de leche “La Serenísima”

El PE es un polímero termoplástico formado por cadenas largas de unidades repetitivas de etileno ($-CH_2-$), caracterizadas por su naturaleza apolar y ausencia de grupos funcionales reactivos. Esta estructura molecular confiere al material propiedades distintivas, como hidrofobicidad, flexibilidad y procesabilidad [2].

El EVOH es un copolímero compuesto por segmentos alternados de etileno y alcohol vinílico. Su estructura molecular, rica en grupos hidroxilo ($-OH$), influye significativamente en su desempeño. Por un lado, posee alta capacidad de barrera frente a gases (particularmente oxígeno y dióxido de carbono), debido a su estructura densa y empaquetada originada por los enlaces puente hidrógeno intra e intermoleculares. Sin embargo, la naturaleza hidrófila de los grupos hidroxilo provoca la absorción de agua en condiciones de alta humedad, lo que reduce la densidad de la red polimérica y disminuye la capacidad de barrera del material [2]. La combinación de PE y EVOH en polímeros multicapa aprovecha sus características estructurales complementarias para maximizar su desempeño: el PE aporta barrera frente a la humedad, encapsulando al EVOH y preservando su capacidad de barrera frente a gases. Por su parte, el EVOH asegura una protección efectiva frente a la permeación de gases críticos en aplicaciones de envases [21].

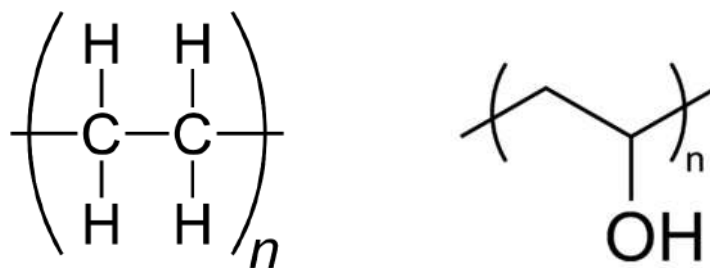


Figura 26: Estructura molecular del PE (izquierda) y del EVOH (derecha)

3.2. RECICLADO DE LOS ENVASES

Los envases provenientes de desechos se recolectaron manualmente, se lavaron con agua, y finalmente se compactaron. La compactación se llevó a cabo mediante la utilización de una agrumadora perteneciente a la empresa *Dalí Termoplásticos*, con el objetivo de aumentar la

densidad aparente del material y facilitar su procesamiento. De esta forma, se obtuvo PE-EVOH reciclado en forma de gránulos (figura 27).

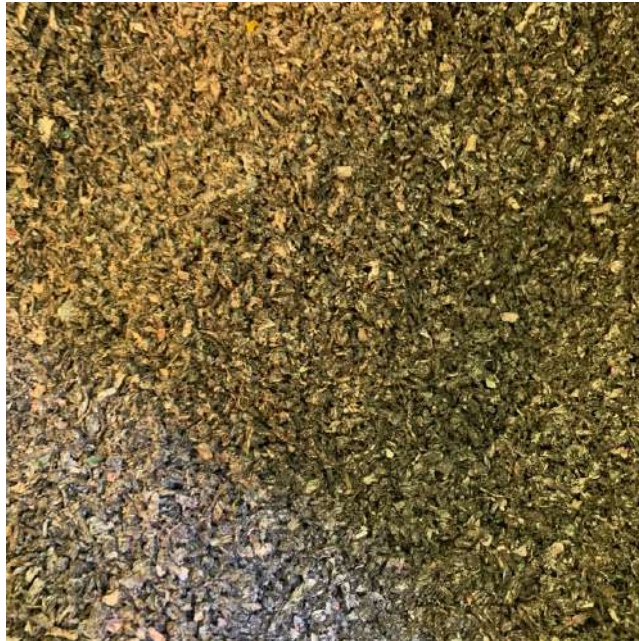


Figura 27: Material reciclado

3.3. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA - CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (*Differential Scanning Calorimetry, DSC*) es una técnica experimental dinámica utilizada para medir la cantidad de calor que una sustancia absorbe o libera. Esto puede ocurrir cuando la sustancia se mantiene a una temperatura constante durante un período específico o cuando se somete a un calentamiento o enfriamiento a una velocidad constante dentro de un rango de temperaturas definido. Esta técnica registra las variaciones de energía en la muestra en comparación con un material de referencia inerte, mientras se aplica un programa controlado de temperatura [22].

En el presente trabajo se utilizó el DSC para la determinación de las temperaturas de fusión (T_m) de los componentes presentes en el material reciclado, datos necesarios para la selección de las temperaturas de procesamiento y post-procesamiento de dicho material.

En la figura 28 se observa el termograma de DSC correspondiente.

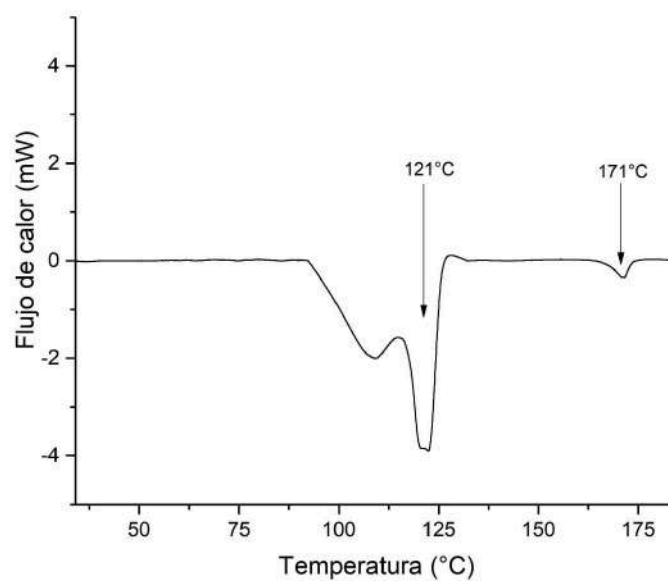


Figura 28: Endotermas correspondientes al material reciclado

Las curvas exhiben endotermas cuyos picos se encuentran en puntos de fusión característicos del LDPE y EVOH puros, de 121° y 171° respectivamente. Estos resultados corroboran la presencia de LDPE y EVOH en las muestras analizadas [23, 24].

3.4. PROCESAMIENTO

Se procesó el material reciclado en distintas condiciones, variando la temperatura de los rodillos primarios y la relación de estirado (velocidad de los rodillos secundarios). De esta manera, se buscó evaluar la influencia de las condiciones de procesamiento en la

microestructura generada para decidir las variables óptimas que serán utilizadas para procesar el material estudiado.

Las temperaturas de los rodillos primarios se setearon mediante el sistema de calefacción asociado, y se midieron utilizando una pistola térmica infrarroja *zero HVAC modelo HT550*.

La velocidad de los rodillos secundarios se varió mediante el uso de su controlador, y se midió realizando marcas y cronometrando la cantidad de vueltas realizadas en un minuto.

De la misma forma se midió la velocidad de los rodillos primarios (constante).

En la tabla 2 se resumen las distintas condiciones de procesamiento utilizadas. La temperatura de extrusión se eligió igual a 190°C - mayor a la temperatura de fusión de LDPE y EVOH - para asegurar el estado fundido de ambos componentes a la salida de la extrusora.

Tabla 2: Condiciones de procesamiento previas a la evaluación microestructural

Nº Muestra	Temperatura rodillos primarios (T) [°C]	Velocidad rodillos primarios (V₁) [RPM]	Velocidad rodillos secundarios (V₂) [RPM]	Relación de estirado (λ)
1	-	-	-	-
2	103	13	40	3,1
3	103	13	50	3,8
4	103	13	56	4,3
5	103	13	71	5,5
6	115	13	40	3,1
7	115	13	50	3,8
8	115	13	56	4,3
9	115	13	71	5,5

La muestra 1 corresponde al material sin estirar, peletizado directamente luego de ser enfriado por la batea, que se utilizó a modo de referencia.

3.4.1. EVALUACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA - MICROSCOPIA SEM

La microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy - SEM*), es una técnica experimental que permite el estudio de la morfología de distintos tipos de materiales. Su funcionamiento consiste en la aplicación de un haz de electrones acelerados que impactan en la muestra en cuestión, y por medio de detectores se registra la cantidad de electrones emitidos, obteniendo imágenes tridimensionales que se proyectan en una pantalla digital. Aplicada a polímeros, es posible obtener información para establecer la relación entre el procesamiento, estructura y propiedades, al permitir analizar la morfología de las fases presentes [25].

La microestructura de las muestras obtenidas se evaluó en un microscopio electrónico de barrido marca *Zeiss*, modelo *Gemini Crossbeam 350* perteneciente al *INTEMA*, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina (figura 29).



Figura 29: Microscopio electrónico de barrido - Zeiss Gemini Crossbeam 350

Con el fin de evitar deformaciones y mantener la microestructura original de las fases presentes en cada muestra, todas ellas fueron sometidas a fractura frágil luego de su inmersión en nitrógeno líquido (tratamiento criogénico). Posteriormente, dichas superficies de fractura se colocaron sobre un soporte y fueron recubiertas con una fina capa de material conductor (metalización). De esta forma se logra aumentar la reflectividad electrónica, evitar la distorsión de la imagen, y minimizar el daño causado por el bombardeo electrónico. La figura 30 muestra la posición de las muestras metalizadas en el microscopio.

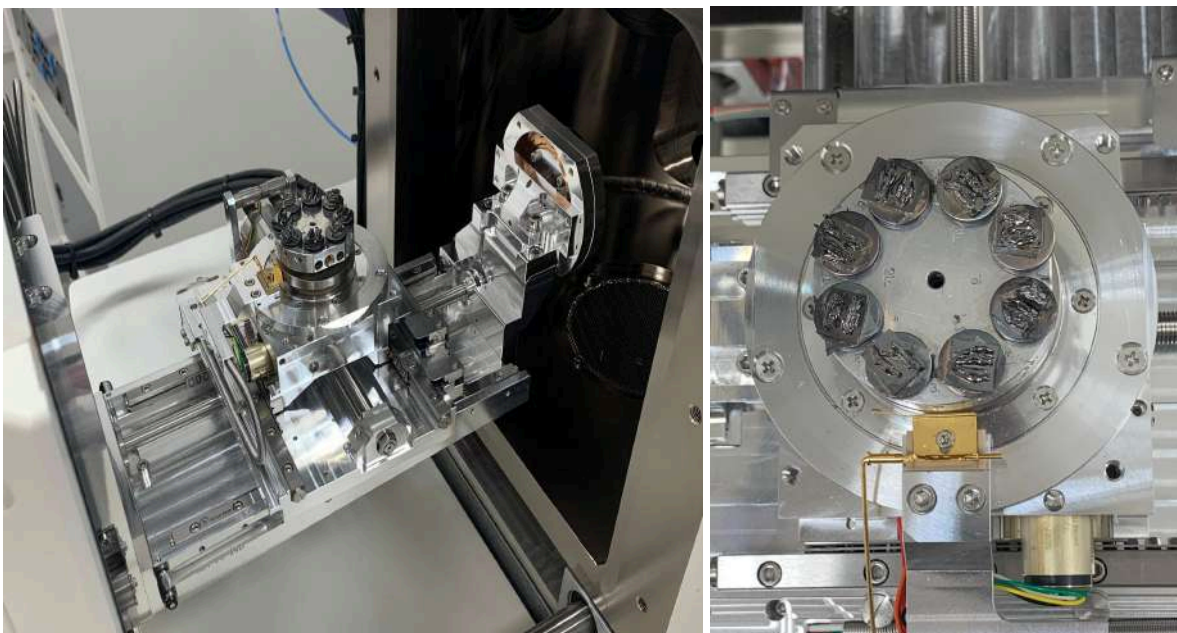


Figura 30: Microscopio electrónico de barrido (izquierda) - Muestras tratadas criogénicamente y metalizadas (derecha)

En las figuras (31-33) se muestran micrografías típicas obtenidas por SEM. Las microestructuras observadas fueron similares para las dos temperaturas de rodillos primarios estudiadas (103 y 115 °C).

Para el caso de la muestra sin estirar (figura 31), se observa una morfología de fase dispersa globular, tal como se esperaba, en el orden del micrómetro (se observan glóbulos con un tamaño promedio de 1,5 μm). No hay compatibilidad entre las fases, por lo que la segunda fase se encuentra despegada de la matriz [26].

En el caso de las muestras obtenidas con una relación de estirado igual a 3,1 (figura 32), la segunda fase se observa tanto en forma de óvalos como en forma globular, por lo que pareciera ser que la relación de estirado no es suficiente para obtener micro fibrillas. Para relaciones de estirado mayores - 3,8 ; 4,3 y 5,5 - se observa una segunda fase que se mantiene despegada de la matriz, pero ahora en forma de agujas (figura 33). Sin embargo, las muestras obtenidas en relación de estirado igual a 5,5 fueron difíciles de procesar, ya que se cortaba el hilo durante su estirado. En base a este análisis se eligieron como condiciones de procesamiento las correspondientes a las mezclas 1, 3, 4 y 8.

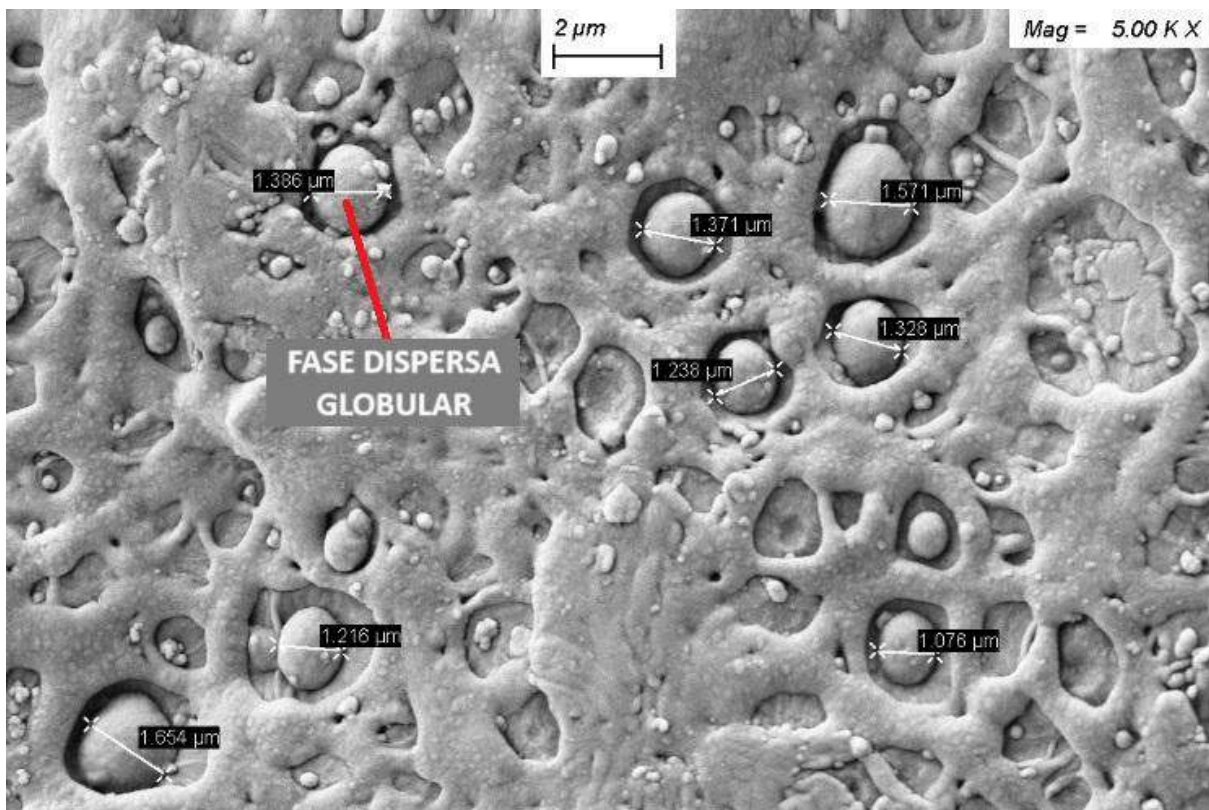


Figura 31: Micrografía SEM de la mezcla 1 (sin estirar). Las medidas de la fase dispersa (EVOH) se realizaron con el software del microscopio electrónico de barrido Zeiss Gemini Crossbeam 350

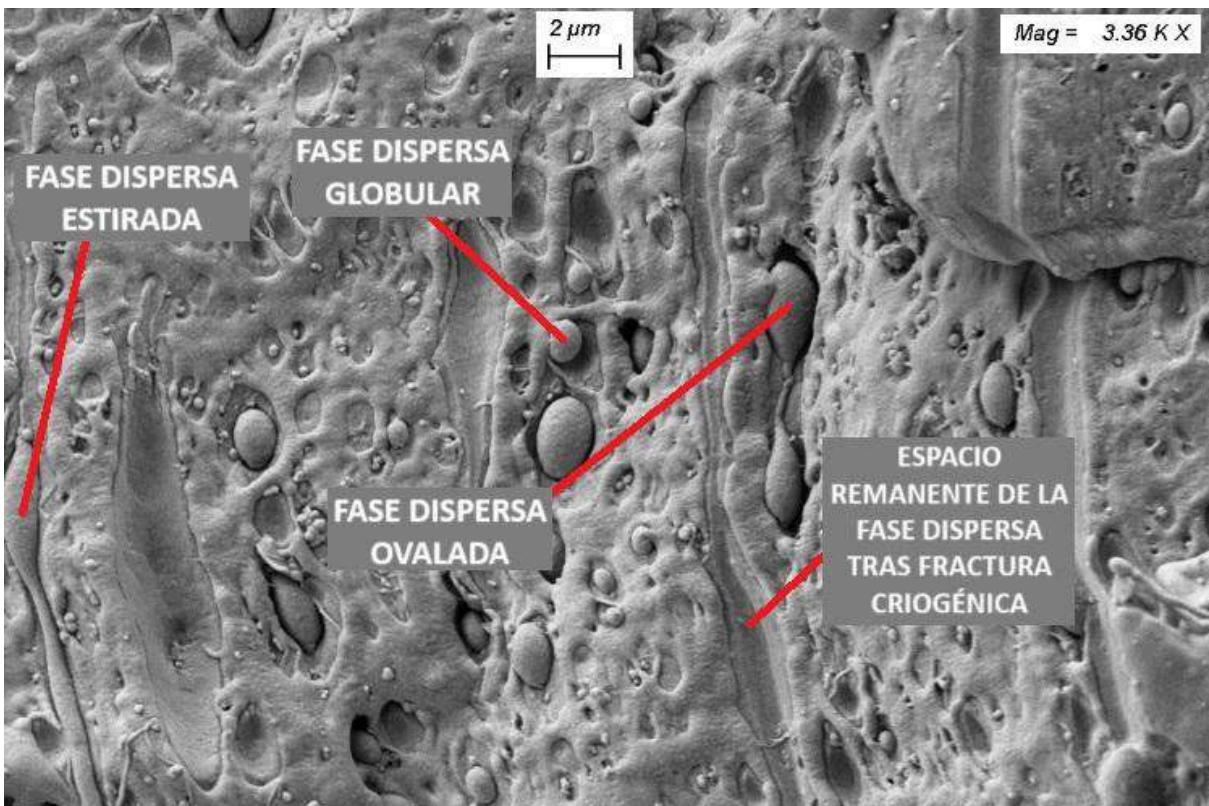
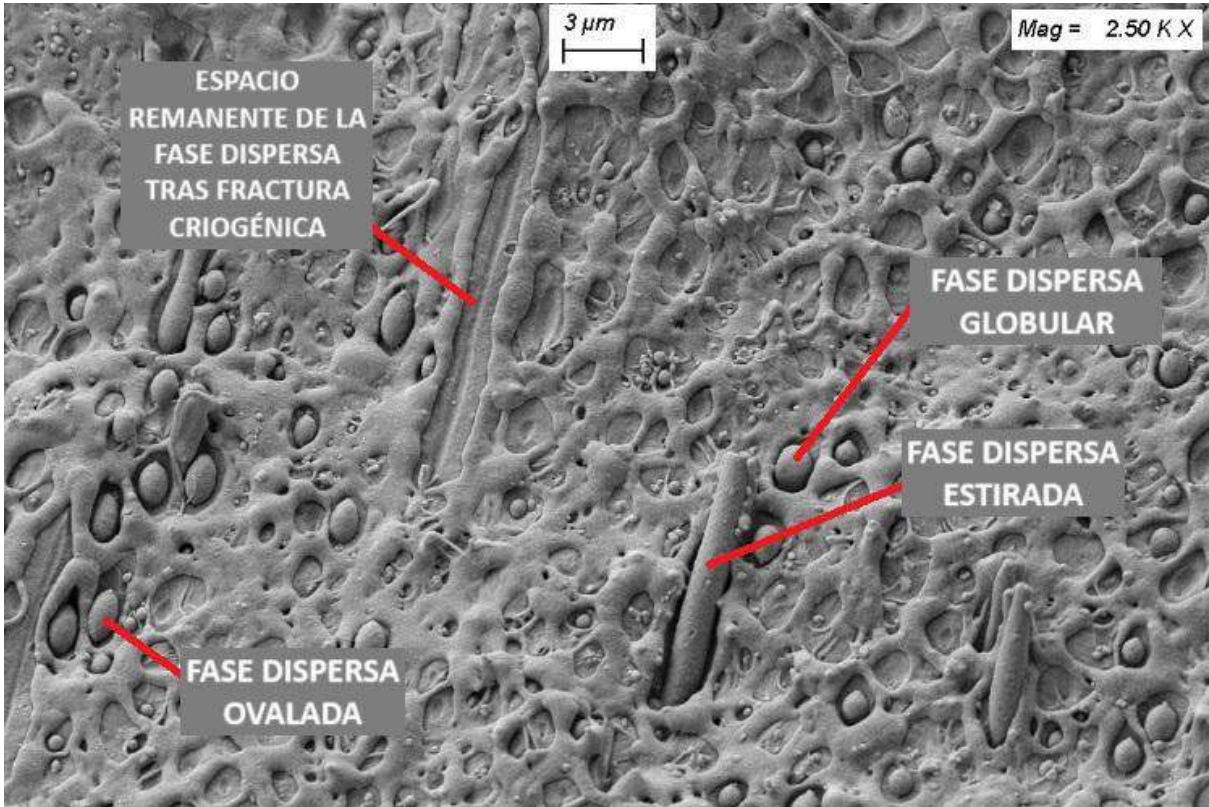


Figura 32: Micrografía SEM de las mezclas con una relación de estirado de 3,1 a) $T = 103^{\circ}\text{C}$; b) $T = 115^{\circ}\text{C}$

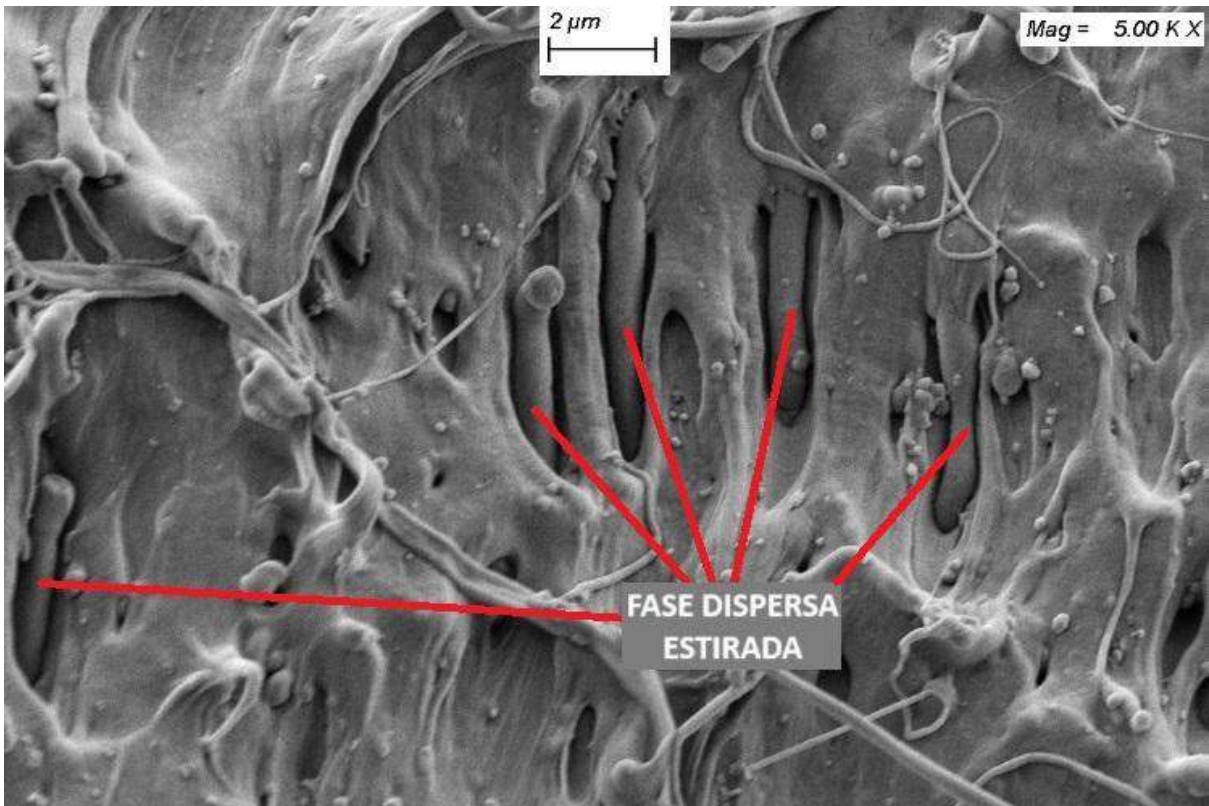


Figura 33: Micrografía SEM de mezcla con una relación de estirado de 3,8 ($T = 103^{\circ}\text{C}$)

3.4.2. CONDICIONES DE PROCESAMIENTO

De acuerdo a lo concluído en la sección anterior, se detallan en la tabla 3 las condiciones de procesamiento seleccionadas, junto a las nomenclaturas que se utilizarán a partir de ahora en el presente trabajo. Se eligieron dos temperaturas de rodillos (a relación de estirado constante) y dos relaciones de estirado (a temperatura de rodillo constante), que se asume pueden influir en el desempeño final de los materiales.

Tabla 3: Condiciones de procesamiento seleccionadas - Nomenclaturas

Nº Mezcla	Nomenclatura	Temperatura rodillos primarios (T) [°C]	Relación de estirado (λ)

1	SACSE	--	--
3	SAC103-3,8	103	3,8
4	SAC103-4,3	103	4,3
8	SAC115-4,3	115	4,3

3.5. POST PROCESAMIENTO - MOLDEO POR COMPRESIÓN

El moldeo por compresión es una de las técnicas de procesamiento de materiales más antiguas, siendo para los plásticos uno de los primeros métodos de procesamiento industriales. Este proceso es adecuado para una amplia gama de piezas y productos industriales, comerciales y de consumo. El proceso básico consiste en el calentamiento del producto a moldear bajo presión en un recinto cerrado donde se encuentra el molde, y su posterior enfriamiento y extracción. De esta manera se obtiene el producto con la forma deseada [27].

Como se mencionó anteriormente, este proceso es utilizado como una de las vías de post-procesamiento de materiales compuestos microfibrilados, en donde la temperatura utilizada es superior a la de fusión de la fase mayoritaria o continua (matriz), pero menor a la de la fase dispersa (fibrillas). De esta forma se logra obtener una matriz isotrópica, manteniendo la morfología de las fibrillas. Mediante esta técnica se obtienen fibrillas anisotrópicas [18].

Se obtuvieron placas moldeadas por compresión de cada condición de estirado (sección 3.3.1) en una prensa marca E.M.S., la cual se muestra en la figura 34.



Figura 34: Prensa utilizada para moldeo por compresión

En principio, se calculó el peso necesario de material a moldear teniendo en cuenta las dimensiones del molde y de la prensa. El molde posee unas dimensiones de 270 mm de largo (L), 270 mm de ancho (W), y 1 mm de espesor (t). Utilizando la densidad aproximada del material de 1 g/cm^3 , se obtuvo un total de masa a colocar en la máquina de 72,9 gr. Mediante la utilización de una balanza analítica, se pesaron las muestras, y se las colocó en distintos recipientes (figura 35).



Figura 35: Muestra pesada

Posteriormente se preparó cada muestra para su procesamiento, utilizando un molde que consiste en un planchón de metal hueco de geometría cuadrada (figura 36). Se eligió la configuración de moldeo tipo “sandwich”: *planchón de metal - teflón - molde - muestra - teflón - planchón de metal*. El planchón de metal protege las placas de la prensa, mientras que el teflón previene la adherencia del material a este.



Figura 36: Secuencia de capas para moldeo - Parte inferior

Se estableció una temperatura de operación de 150°C para ambas placas calefactoras de la máquina (superior a la de fusión del LDPE, pero inferior a la del EVOH), de forma tal de isotropizar la matriz manteniendo la morfología de microfibras de la fase dispersa. Se colocó el material a moldear y se lo dejó en estas condiciones, sin la aplicación de presión, durante un tiempo de 10 minutos (figura 37).



Figura 37: Colocación del material en la prensa (previo a la aplicación de presión)

Posteriormente, manteniendo la temperatura a 150°C, se aplicó una presión de 50 kg/cm³ durante un período de 15 min.

Luego del tiempo de compresión, ambas placas de la prensa se enfriaron mediante un sistema de refrigeración por flujo de agua inyectada a través de mangueras. Durante este proceso de enfriamiento, se redujo la temperatura de las placas a 40°C, en un lapso aproximado de 30 min.

Finalmente, alcanzada la temperatura de 40°C, se abrió el molde y se retiró la placa moldeada (figura 38).

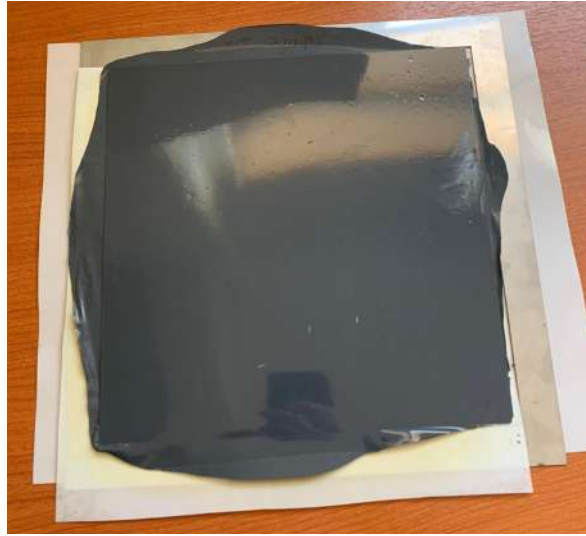


Figura 38: Placa moldeada (negro)

CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS

En el presente capítulo se detalla la caracterización mecánica de los materiales obtenidos, incluyendo la preparación de probetas para los ensayos de tracción y fractura. Se incluye una breve introducción teórica respecto de los ensayos de tracción y fractura.

4.1. TRACCIÓN

4.1.1. TRACCIÓN UNIAXIAL - INTRODUCCIÓN

El ensayo de tracción uniaxial es una técnica comúnmente utilizada en ingeniería y ciencia de materiales, a partir de la cual es posible determinar las propiedades mecánicas de un material bajo cargas de tracción. Consiste en solicitar una probeta en tracción uniaxial a una velocidad de desplazamiento constante, midiendo continuamente la fuerza necesaria para deformarla y el estiramiento de la misma. De esta manera es posible obtener parámetros determinantes de las propiedades mecánicas, tales como el módulo de Young (E), la tensión de fluencia (σ_y), la tensión última (σ_{ut}), la tensión a la rotura (σ_r) y la deformación a la rotura (ϵ_r) [10].

La curva de tensión-deformación obtenida a partir del ensayo de tracción uniaxial depende de diversos parámetros intrínsecos y extrínsecos, tales como la microestructura del polímero y su clasificación frente a la temperatura (termoplástico, termoestable o elastómero), como también de la velocidad de deformación y la temperatura a la que se aplica el ensayo. La figura 39 muestra una curva genérica correspondiente con el tipo de polímero y las condiciones extrínsecas (velocidad de deformación y temperatura) utilizadas en el presente trabajo.

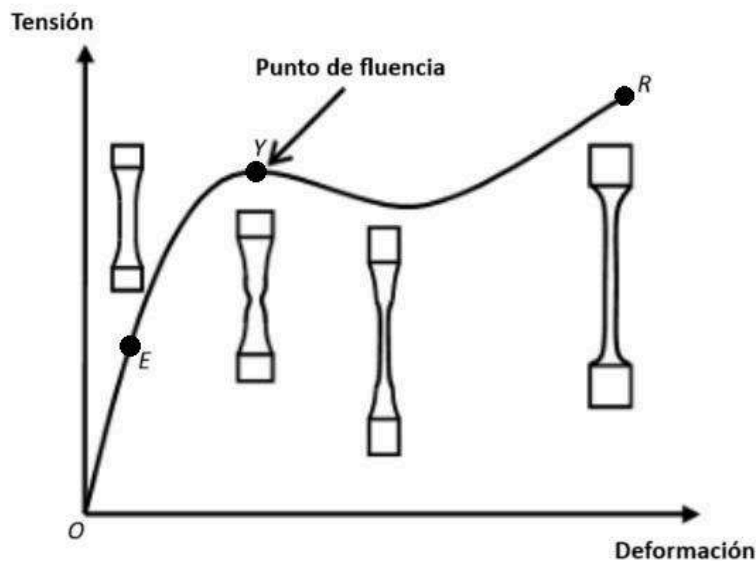


Figura 39: Curva tensión-deformación aplicada a las mezclas correspondientes en el presente trabajo (esquema)

Se observan distintas regiones características del diagrama tensión-deformación, de donde es posible estimar los parámetros que describen sus propiedades mecánicas. Desde “O” hasta el punto “E”, el polímero se comporta como un sólido elástico lineal, en donde se cumple la Ley de Hooke. Aquí se puede hallar el módulo de elasticidad lineal (E) mediante el gradiente de la tensión respecto a la deformación. El punto “E” se denomina límite elástico. Luego de este punto comienza lo que se denomina región plástica, en donde se pierde la linealidad, y la deformación es irreversible con la aplicación de tensión. La tensión aumenta hasta el punto “Y” o punto de fluencia, en donde ocurre el “acuellamiento” de la probeta, a partir del cual el material se estira considerablemente mediante la formación de un “cuello”. Conforme aumentamos la tensión, el cuello se extiende, adelgaza y estabiliza mediante la alineación y orientación de las cadenas de polímero, hasta el punto “R” denominado punto de rotura, en donde ocurre la falla del material. En este punto, la tensión y deformación correspondientes se denominan resistencia y alargamiento de rotura [28].

En el presente trabajo, se realizaron ensayos de tracción uniaxial conforme a la normativa *ASTM D 638-03*, a una velocidad de deformación de 50 mm/min y a temperatura ambiente

(23°C), mediante la utilización de la máquina de ensayos universales *Instron EMIC 23-50*, ubicada en el *INTEMA, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina* (figura 40).



Figura 40: Instron EMIC 23-50

4.1.2. PREPARACIÓN DE PROBETAS

Se obtuvieron probetas en forma de “hueso” tipo IV, conforme a la normativa ASTM D-638-03 [29]. Para ello, se utilizó un sacabocados de dimensiones correspondientes a las probetas normalizadas, y una prensa manual a palanca. En principio, se colocó cada placa en la prensa junto al sacabocados, se alineó adecuadamente, y posteriormente se aplicó presión con la ayuda de la palanca de la prensa. Para cada placa (o condición de procesamiento) se extrajeron 5 muestras. La figura 41 muestra el proceso de preparación de probetas para tracción.



Figura 41: Alineación prensa-sacabocados-placa

Mediante la utilización de un calibre se midió el ancho (W_c) y espesor (T) de cada probeta, conforme a la figura 42 (extracto de la normativa ASTM D-638-03). La longitud "D" corresponde a la distancia entre las mordazas de la máquina de tracción utilizada en el presente trabajo ($D = 25$ mm).

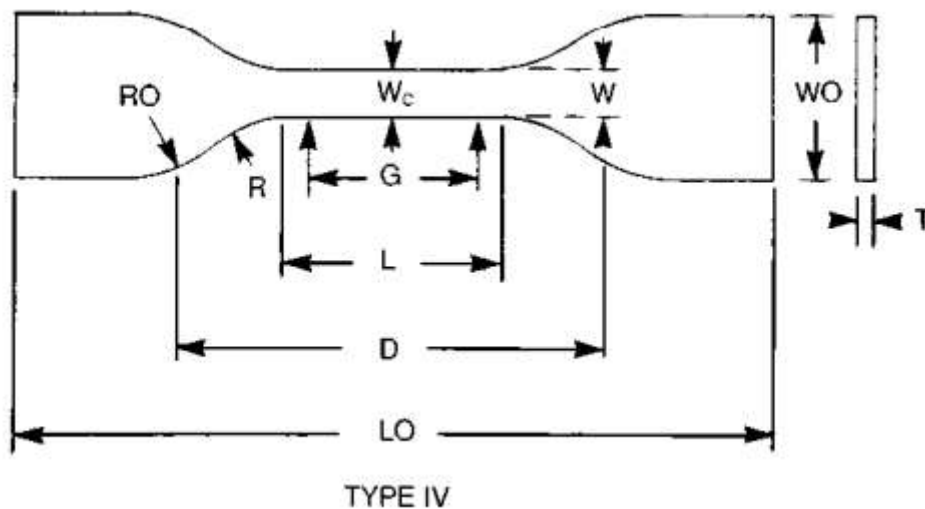


Figura 42: Probeta normalizada tipo IV (extracto de la normativa ASTM D-638-03)

4.1.3. RESULTADOS

La figura 43 muestra, a modo de ejemplo, la evolución de una muestra durante un ensayo de tracción. Se observa su evolución desde un estado de deformación inicial (imagen izquierda), pasando por el régimen plástico (imagen del centro), hasta su rotura (imagen derecha).

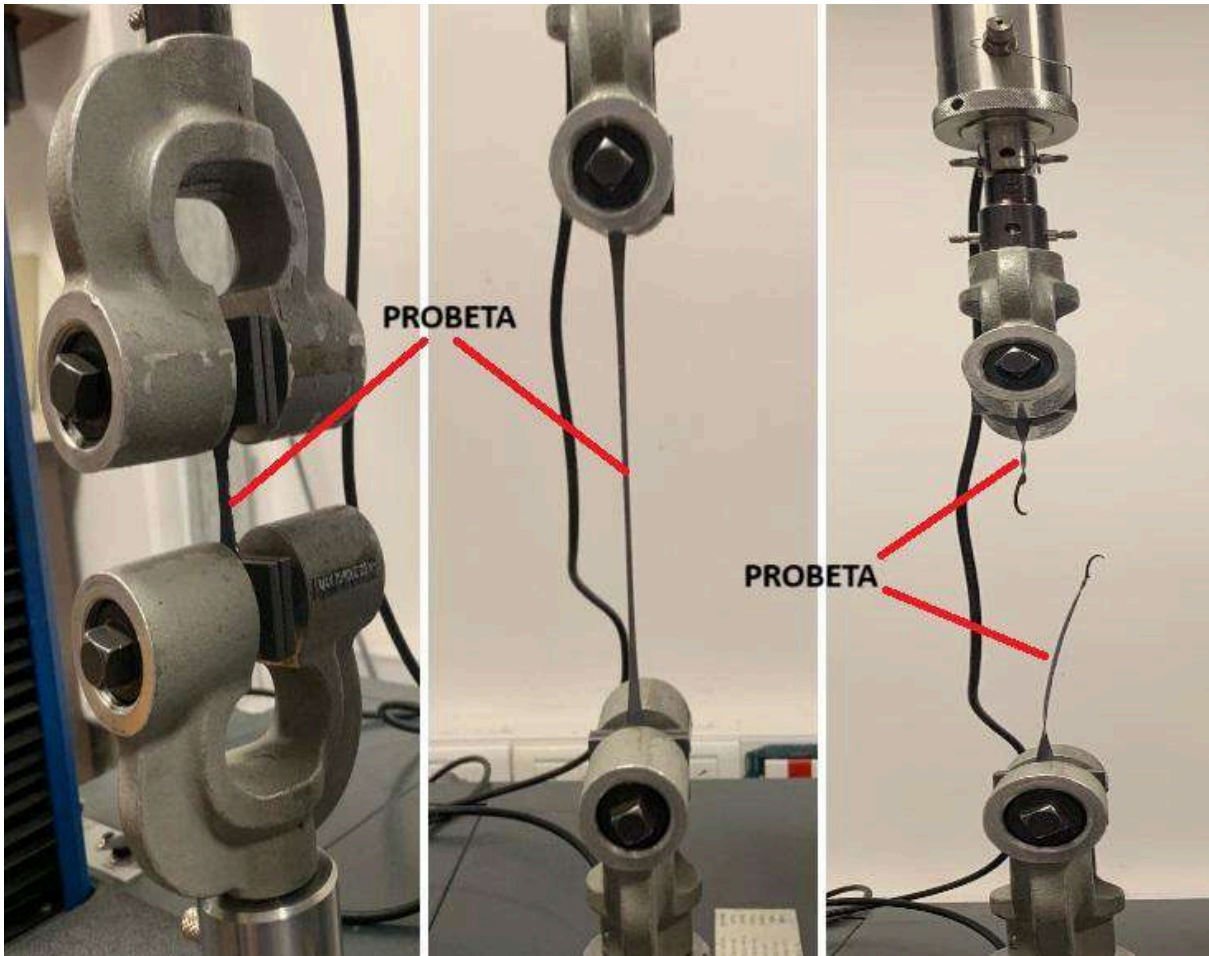
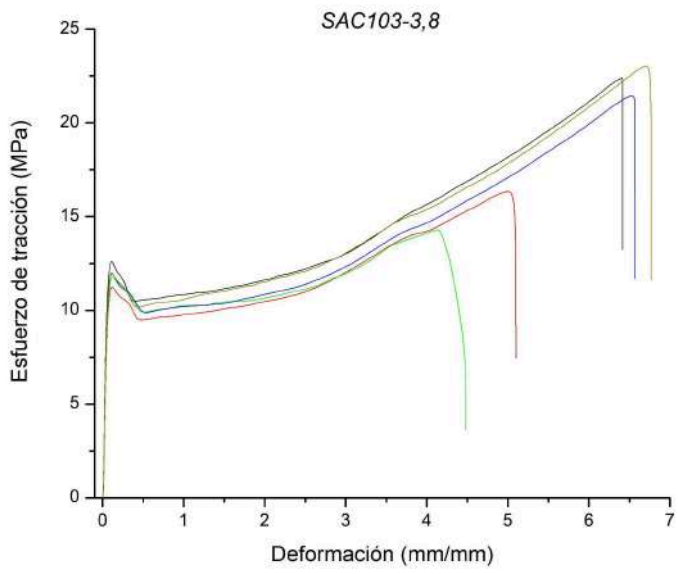
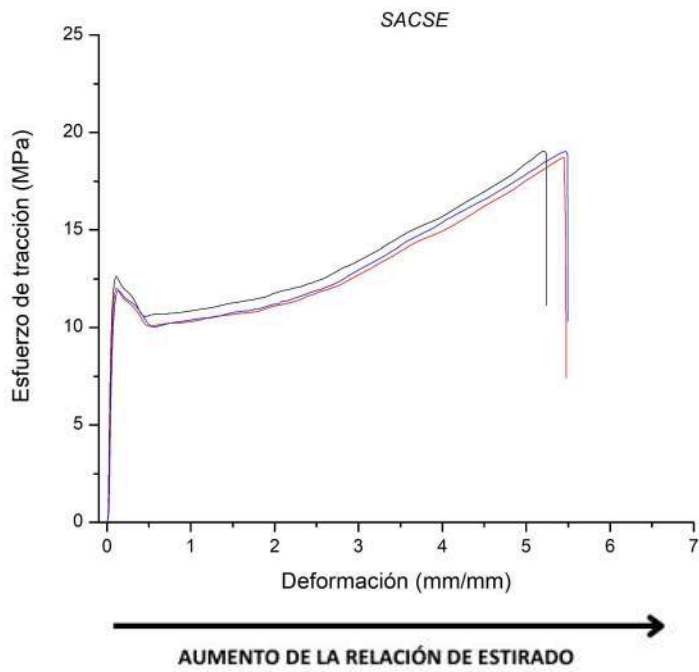


Figura 43: Ensayo de tracción aplicado a una de las probetas - Estado inicial (izquierda), Estado final (derecha)

En la figura 44 se detallan los diagramas tensión-deformación del ensayo de tracción, para cada material evaluado.



AUMENTO DE LA TEMPERATURA DE LOS RODILLOS PRIMARIOS

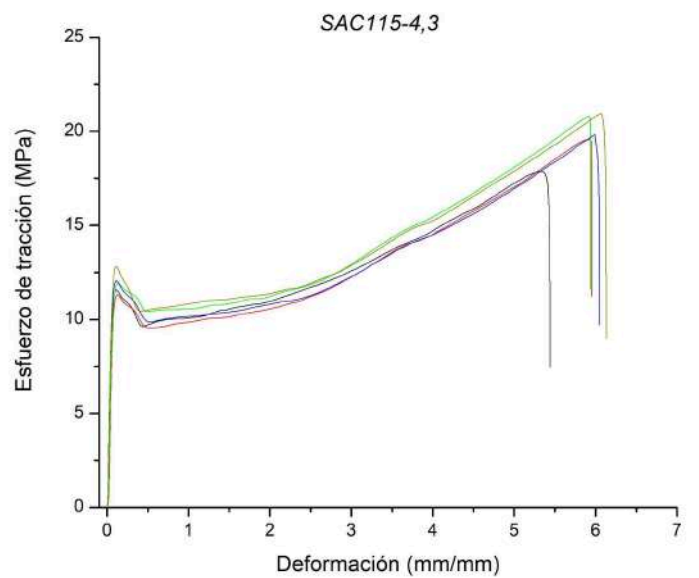
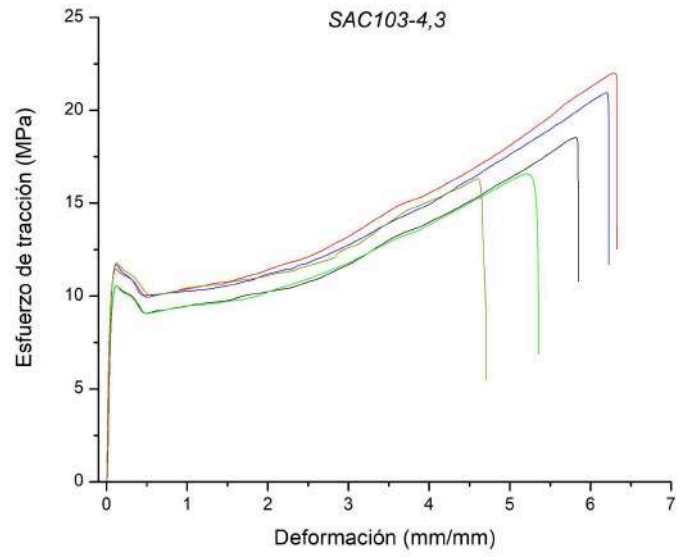


Figura 44: Curvas tensión-deformación representativos para las muestras correspondientes a las distintas condiciones de procesamiento

Asimismo, en la figura 45 se presenta una curva tensión vs deformación representativa de cada condición de procesamiento, para simplificar su comparación.

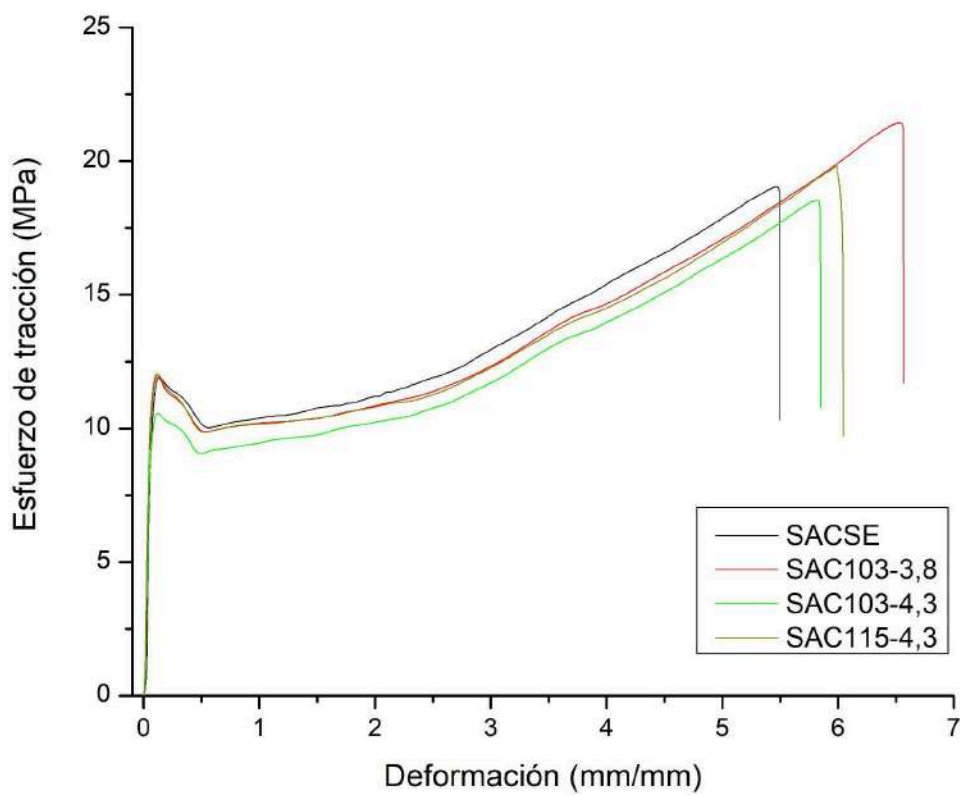


Figura 45: Curvas tensión/deformación más representativos, correspondientes a las distintas condiciones de procesamiento

En la tabla 4 se detallan los parámetros obtenidos de las curvas de tracción, junto con la desviación estándar de los mismos. Para una mejor representación, dichos valores se reportan en la figura 46.

Tabla 4. Valores de módulo elástico (E), tensión de fluencia (σ_y), tensión de rotura σ_r y deformación a la rotura (ϵ_r) a las distintas condiciones de procesamiento

Muestra	E (MPa)	σ_y (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r
SACSE	312 ± 31	$12,2 \pm 0,4$	$18,93 \pm 0,19$	$5,38 \pm 0,14$
SAC103-3,8	326 ± 22	$12,1 \pm 0,3$	20 ± 4	$5,9 \pm 1,2$
SAC103-4,3	301 ± 16	$11,4 \pm 0,6$	19 ± 3	$5,7 \pm 0,8$
SAC115-4,3	303 ± 17	$11,9 \pm 0,6$	$19,8 \pm 1,2$	$5,9 \pm 0,3$

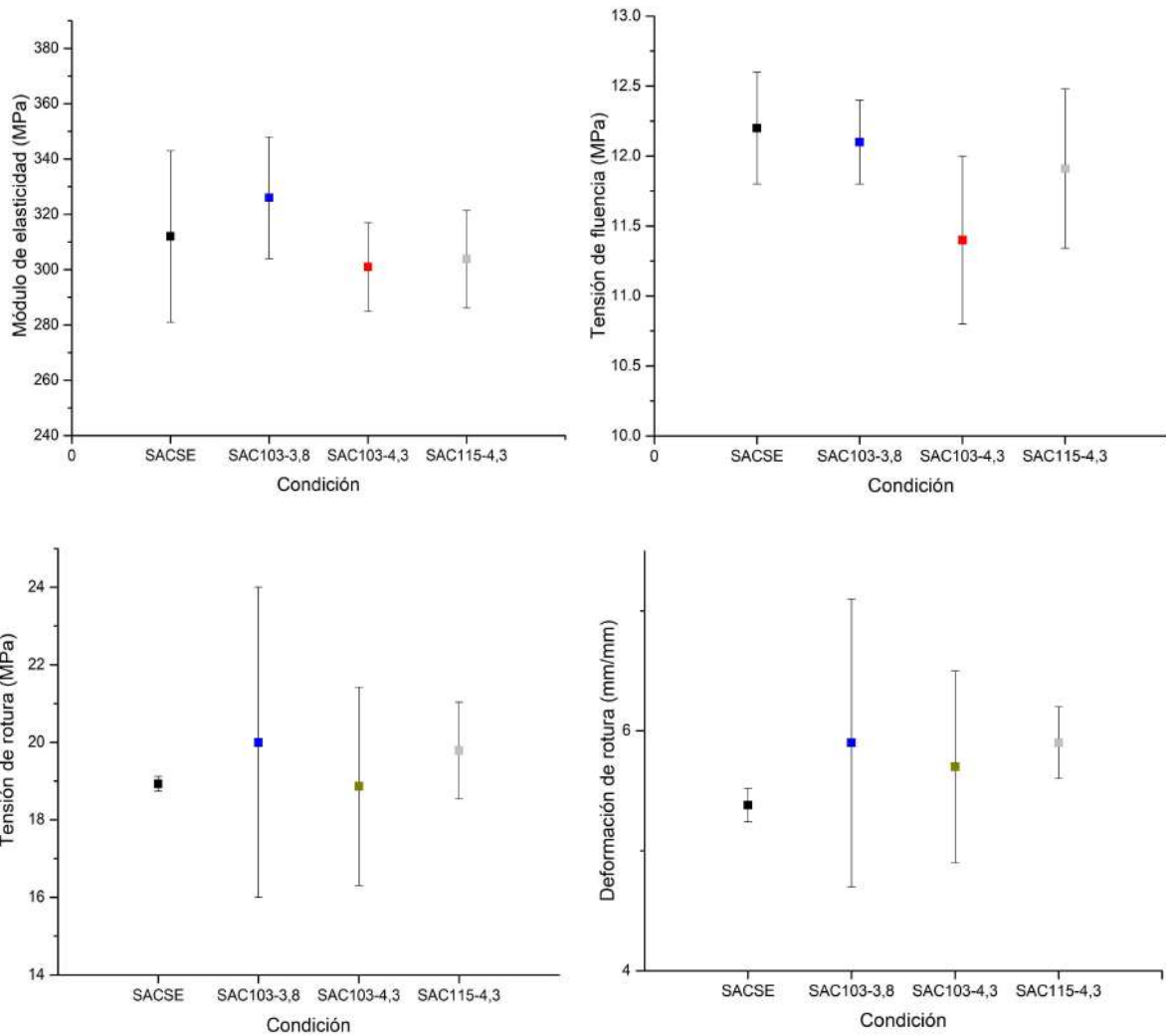


Figura 46: Valores de módulo elástico (E), tensión de fluencia (σ_y), tensión de rotura σ_r y deformación a la rotura (ϵ_r) a las distintas condiciones de procesamiento

Respecto al módulo E , se observa que el material se vuelve más rígido al estirar hasta una relación de estirado de 3,8; mientras que para relaciones de estirado mayores presenta un comportamiento más flexible (menor E), incluso respecto al material sin estirar. Por su parte, al aumentar la temperatura de procesamiento (a relación de estirado constante), no se observan cambios en el módulo E . Sin embargo, las variaciones obtenidas a las distintas condiciones de procesamiento son mínimas, por lo que podría concluirse que no se encuentra influencia de los parámetros de procesamiento en el valor del módulo de Young E . La tensión de fluencia resulta similar para las distintas condiciones de procesamiento. Se observa una mínima variación al aumentar la relación de estirado de 3,8 a 4,3, por lo que pareciera ser que el valor de este parámetro disminuye al aumentar la relación de estirado a valores mayores de 3,8 (mismo comportamiento que el módulo de elasticidad). Aquí tampoco se observan cambios al aumentar la temperatura, manteniendo la relación de estirado constante.

El mismo comportamiento se observa en la tensión de rotura, a temperatura de procesamiento constante. Al aumentar la relación de estirado de 3,8 a 4,3 disminuye mínimamente. Por su parte, al aumentar la temperatura (a relación de estirado constante), se observa un leve aumento en la propiedad.

Finalmente, se observa un leve aumento en la deformación a la rotura, tanto al aumentar la relación de estirado, como al aumentar la temperatura de procesamiento.

En la tabla 5 se muestran valores de referencia con polímeros LDPE/EVOH microfibrilados, a partir de polímeros vírgenes. Debido a la escasa información bibliográfica respecto a las propiedades mecánicas de este tipo de materiales, se presentan además valores de polímeros monocapa procesados mediante extrusión vírgenes y reciclados [30], [31], [32], [33]. Los valores de módulo, tensión y deformación determinados se encuentran dentro del rango de valores reportados en bibliografía, como se puede inferir al comparar las tablas 4 y 5.

Tabla 5: Valores característicos de LDPE y EVOH, virgen y reciclados

	<i>E (MPa)</i>	<i>σ_y (MPa)</i>	<i>σ_r (MPa)</i>	<i>ε_r</i>	<i>Ref.</i>
<i>LDPE/EVOH</i>	–	11,2 ± 0,6	–	–	[33]
<i>LDPE</i>	200 – 350	7,5 – 14	8,9 – 54	2 – 13	[31]
<i>LDPE reciclado</i>	200 – 250	6 – 12	–	1	[32]
<i>EVOH</i>	1080 – 3100	43 – 96	37 – 74	0,1 – 1	[30]

4.2. FRACTURA

4.2.1. MECÁNICA DE FRACTURA - INTRODUCCIÓN

La mecánica de fractura (MF) es una disciplina de la ingeniería que se ocupa del estudio de la propagación de grietas en materiales y de la forma en que los defectos estructurales pueden afectar la resistencia de los materiales bajo tensión. Esta teoría resulta fundamental para predecir el comportamiento de los materiales cuando se encuentran sometidos a condiciones de carga que pueden generar fisuras o grietas [34].

A diferencia de los métodos convencionales de estudio de fractura, la MF permite determinar parámetros tales como la tenacidad a la fractura mediante el análisis de la propagación de fisuras o defectos preexistentes en el material, los cuales son muy comunes en los materiales poliméricos (microhuecos, partículas extrañas, líneas de soldadura). Es por ello que se justifica el uso de la MF para la evaluación de la tenacidad de mezclas de PE y EVOH en el presente trabajo [17].

Dependiendo del comportamiento del material ante la propagación de fisuras, existen distintas teorías de la MF que permiten evaluar la resistencia a la fractura. La Mecánica de Fractura Lineal Elástica (LEFM, *Linear Elastic Fracture Mechanics*) caracteriza la resistencia al crecimiento de fisura de materiales que poseen un comportamiento lineal elástico y que generalmente exhiben fractura frágil, en donde los parámetros a evaluar son el campo tensional generado en el vértice de una fisura (factor de intensidad de tensiones o “tenacidad”, K_I) o la liberación de energía durante el crecimiento de la fisura (tasa de liberación de energía o energía de fractura, G_c). Para materiales que no conservan una relación lineal entre tensiones y deformaciones, se recurre a la Mecánica de Fractura Elástico-Plástica (EPFM, *Elastic Plastic Fracture Mechanics*), cuyos parámetros a evaluar son la *Integral-J* y el *CTOD*. Las etapas involucradas en el proceso de fractura de un material que exhibe comportamiento elástico no lineal comprenden, en general, el redondeo del vértice, la iniciación, el crecimiento estable y la propagación inestable de la fisura [17].

Tanto la LEFM como la EPFM se emplean para la caracterización de materiales frágiles o que desarrollan un nivel de plasticidad en la punta de la entalla limitada. Sin embargo, para materiales que presentan alta ductilidad y en los que se produce fluencia completa antes de la propagación de la grieta, se debe aplicar la teoría denominada Mecánica de Fractura Post-fluencia (*PYFM, Post Yield Fracture Mechanics*). En este caso, la resistencia a la fractura se evalúa mediante el método denominado *Trabajo Esencial de Fractura (EWF, Essential Work of Fracture)* [17, 34].

El campo de tensiones generado alrededor del vértice de una fisura depende del modo particular de sollicitación de la probeta bajo estudio. Existen tres modos (figura 47), representados mediante números romanos: *I* cuando la apertura es perpendicular al plano de la fisura, *II* cuando es por corte paralelo al plano de la fisura, y *III* cuando está fuera del plano. Una fisura puede crecer bajo alguno de estos tres estados tensionales o bien una combinación de ellos. El modo *I* es el más utilizado en el diseño ingenieril ya que es la sollicitación más rigurosa y bajo la cual la probabilidad de ocurrencia es mayor respecto a las fracturas de piezas en servicio [35].

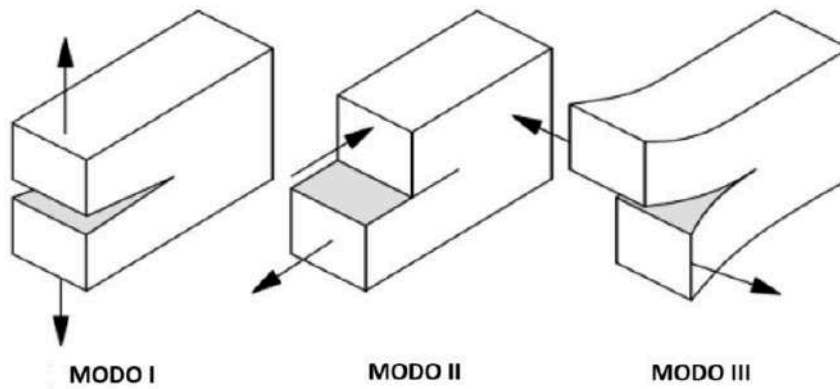


Figura 47: Modos de fractura

En el presente trabajo se ensayaron probetas de geometría rectangular con doble entalla aguda (DDENT, *Deep Double Edge Notched-Tension*) bajo el modo I, tal como se indica en la figura 48. Posteriormente se evaluó la tenacidad a la fractura mediante el método EWF.

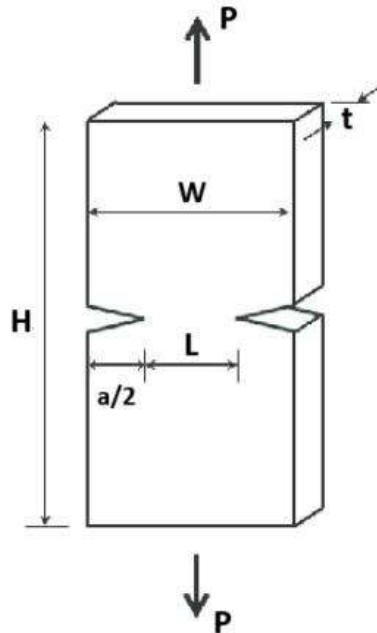


Figura 48: Esquema de las probetas a ensayar bajo fractura (Geometría DDENT, Modo I de sollicitación)

4.2.2. TRABAJO ESENCIAL DE FRACTURA (EWF)

Como se mencionó anteriormente, el EWF es un método correspondiente a la PYFM, es decir, aplicable a materiales que presentan alta ductilidad y en los que se produce fluencia completa antes de la propagación de la grieta.

Esta técnica permite separar el trabajo total requerido para fracturar una probeta (W_f) en dos componentes delimitados por dos zonas, una interna y otra externa. La zona interna es donde ocurre el proceso real de fractura mediante la formación de nuevas superficies, cuya energía asociada es el trabajo esencial de fractura (W_e). Por otro lado, la zona externa es donde ocurre la deformación plástica y otros procesos disipativos, en donde la energía asociada es el trabajo no esencial de fractura o plástico (W_p). El W_e es proporcional al área del ligamento remanente de la probeta bajo estudio ($L \cdot t$), mientras que el W_p es proporcional al volumen de la zona deformada. Dicha relación se describe matemáticamente en la ecuación 2 [36].

$$W_f = W_e + W_p = w_e \cdot L \cdot t + \beta \cdot w_p \cdot L \cdot t$$

Ecuación 2: Trabajo total de fractura (EWF)

Donde " w_e " es el trabajo esencial específico de fractura (por unidad de área de ligamento), " w_p " el trabajo específico no esencial de fractura (por unidad de volumen), " β " el factor de forma de la zona plástica, mientras " L " la longitud del ligamento remanente y " t " el espesor de la probeta bajo estudio.

Dividiendo ambos miembros de la ecuación 2 por el área de ligamento remanente ($L \cdot t$), se obtiene el trabajo específico de fractura, w_f (ecuación 3):

$$w_f = \frac{W_f}{L \cdot t} = w_e + \beta \cdot w_p$$

Ecuación 3: Trabajo total de fractura específico (EWF)

4.2.2.1. DETERMINACIÓN DEL TRABAJO ESENCIAL ESPECÍFICO DE FRACTURA

El trabajo esencial de fractura específico (w_e) es una constante que depende únicamente del material y del área transversal a la aplicación de la carga. Si se aseguran condiciones de deformación plana, el parámetro es intrínseco del material, e independiente de las dimensiones y espesor de la muestra analizada [35]. Este valor se obtiene ensayando probetas bajo tracción a distintos L , a partir de la regresión lineal de la gráfica w_f vs L . Para ello, deben calcularse previamente los valores de W_f , a partir del área bajo la curva de las curvas carga vs desplazamiento (figura 49). Conforme a la ecuación 3, el w_p y el w_e corresponden a la pendiente y a la ordenada al origen, respectivamente.

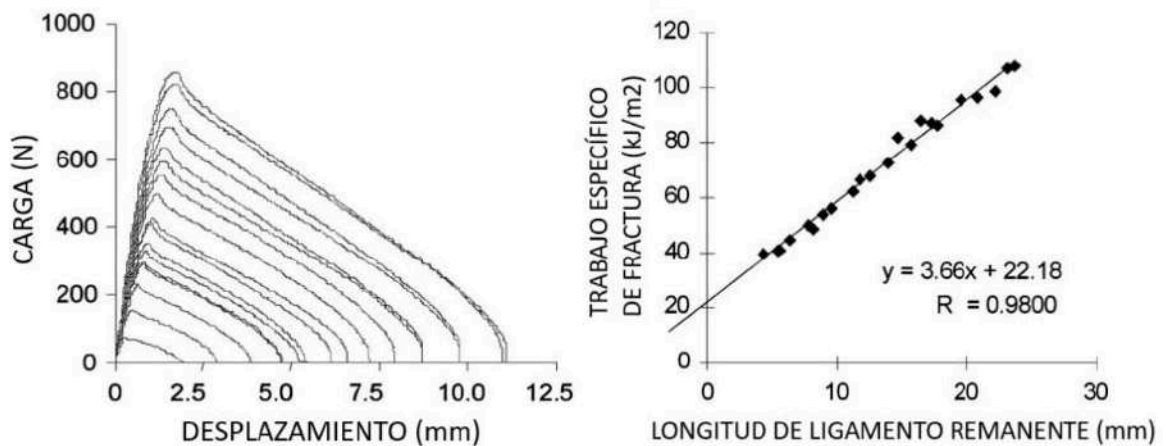


Figura 49: Determinación del trabajo esencial específico de fractura " w_e ". Curva de Carga vs Desplazamiento (izquierda), Trabajo específico de fractura " w_f " vs Longitud de ligamento remanente " L " (derecha) [36]

Para un cálculo efectivo del w_e , deben tenerse en cuenta ciertos requisitos experimentales y metodológicos, que se detallan a continuación:

- Criterio de similitud geométrica de las curvas carga-desplazamiento:

La propagación de la grieta en las probetas DDENT deben transcurrir de la misma manera para todos los L. Para ello, se debe corroborar si las curvas experimentales siguen un patrón en común y pueden superponerse aplicando un factor de escala. Cuando aparecen inhomogeneidades en el material o se producen errores experimentales en la colocación de la probeta o en el proceso de realización de la entalla, las curvas carga-desplazamiento suelen desviarse del comportamiento esperado [17].

- Criterio de uniformidad tensional:

Para asegurar el criterio de uniformidad tensional debe aplicarse el criterio de Clutton, en donde se descartan las muestras que podrían tener un estado mixto de tensiones. En este caso, las muestras cuya tensión máxima (σ_{\max}) se encuentre fuera del intervalo $0,9 \sigma_{\text{prom}} - 1,1 \sigma_{\text{prom}}$ (siendo σ_{prom} el promedio de las σ_{\max} de las probetas ensayadas) deben descartarse para el análisis [17, 37].

4.2.3. PREPARACIÓN DE PROBETAS Y REALIZACIÓN DE ENSAYOS

Se maquinaron probetas rectangulares de dimensiones 70 mm x 30 mm x 1 mm (H x W x t), y se realizaron entallas de distintas longitudes ($a/2$) a ambos lados de cada probeta utilizando una máquina entalladora *Ceast Notchvis* ubicada en el *INTEMA, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina*. De esta forma, se logró abarcar un rango de a/W entre 0,2 cm y 0,8 cm. En la figura 50 se observa una muestra ejemplo durante la realización de una de las entallas. Posteriormente, se midieron las longitudes de las entallas utilizando un microscopio óptico manual marca *Tecnolab, modelo TL005 1000X* (figura 51).

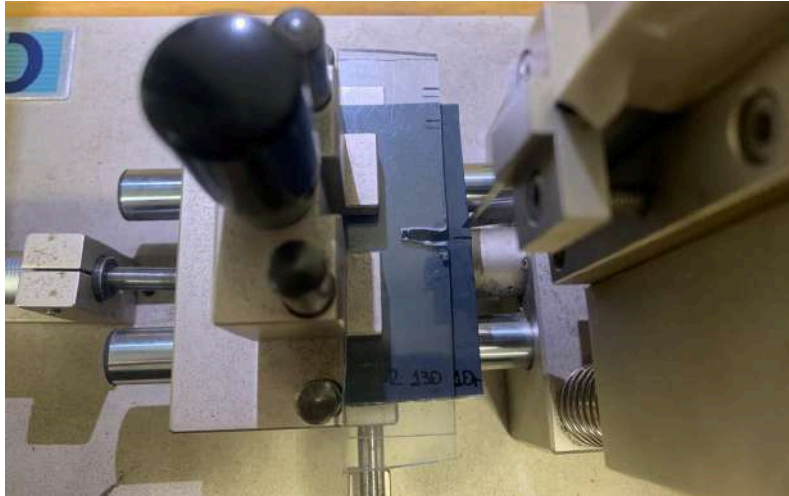


Figura 50: Muestra ejemplo (negro) - Realización de entalla



Figura 51: Medición experimental de entallas

Las probetas fueron ensayadas en el modo I de fractura, mediante la utilización de la máquina de ensayos universales *Instron EMIC 23-50*, ubicada en el *INTEMA, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina*. El ensayo se realizó a temperatura ambiente (23°C), se utilizó una velocidad de desplazamiento de la travesa de 5 mm/min , y una distancia entre mordazas de 5 mm .

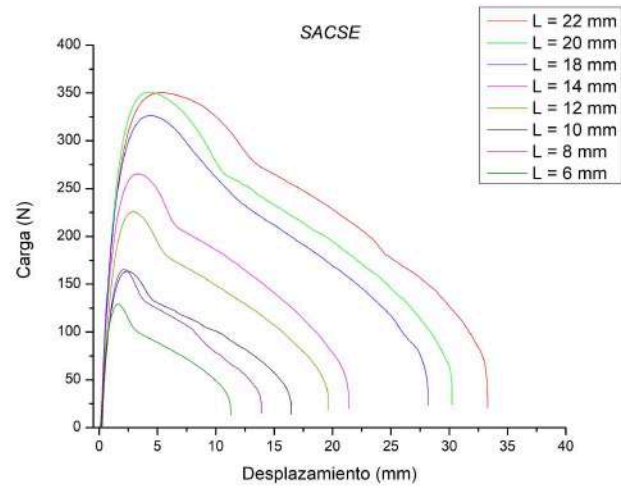
4.2.4. RESULTADOS

A modo de ejemplo, se muestra en la figura 52 la evolución de una probeta DDENT ensayada bajo tracción, en donde se evidencia la deformación de la muestra y la propagación de las entallas, al aplicarle carga a través de las mordazas. Se observa un estado de deformación inicial (izquierda), en donde se ve el arromamiento de las entallas (pasan de entallas agudas a entallas romas) y la deformación plástica del ligamento remanente bajo la carga de tracción. Posteriormente se ve el avance o propagación de las fisuras por un ligamento completamente deformado luego de que la probeta superó su carga máxima (centro); y finalmente la rotura de la probeta (derecha).

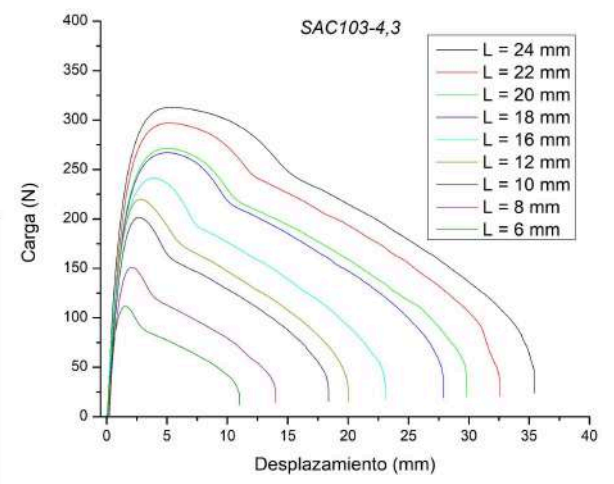
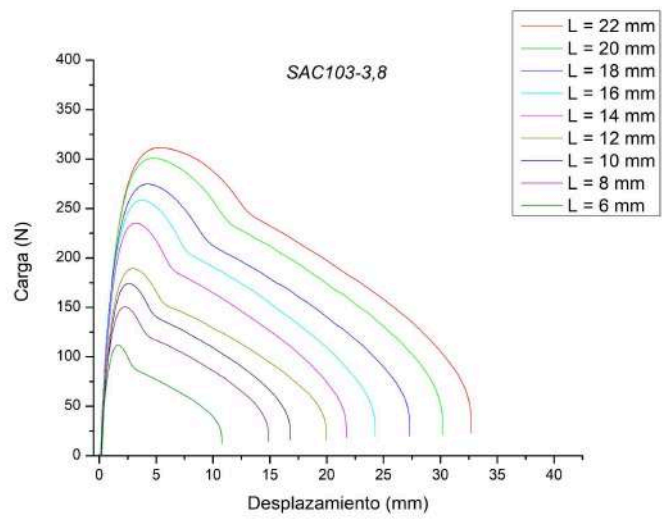


Figura 52: Ensayo bajo el modo I de fractura. Deformación inicial (izquierda), acuellamiento (centro), rotura o falla (derecha)

La figura 53 muestra las curvas carga vs desplazamiento para cada probeta a las distintas condiciones de procesamiento, en las que se observa que se cumple la condición de similitud geométrica.



➔
AUMENTO DE LA RELACIÓN DE ESTIRADO



↓
AUMENTO DE LA TEMPERATURA DE LOS RODILLOS PRIMARIOS

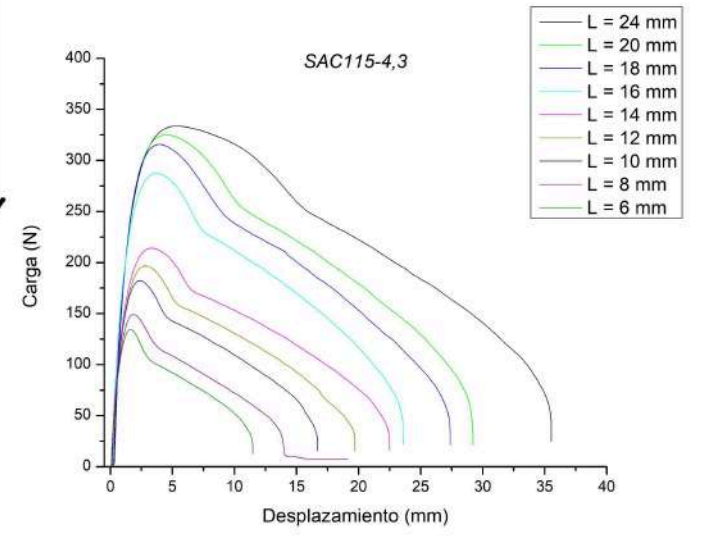


Figura 53: Diagramas Carga-Desplazamiento a las distintas condiciones de procesamiento

Asimismo, en la figura 54 se muestran los diagramas de Clutton para cada condición de procesamiento estudiada. Los puntos abiertos son muestras que se descartan por no cumplir con el criterio de uniformidad tensional (pares ordenados “no admitidos”).

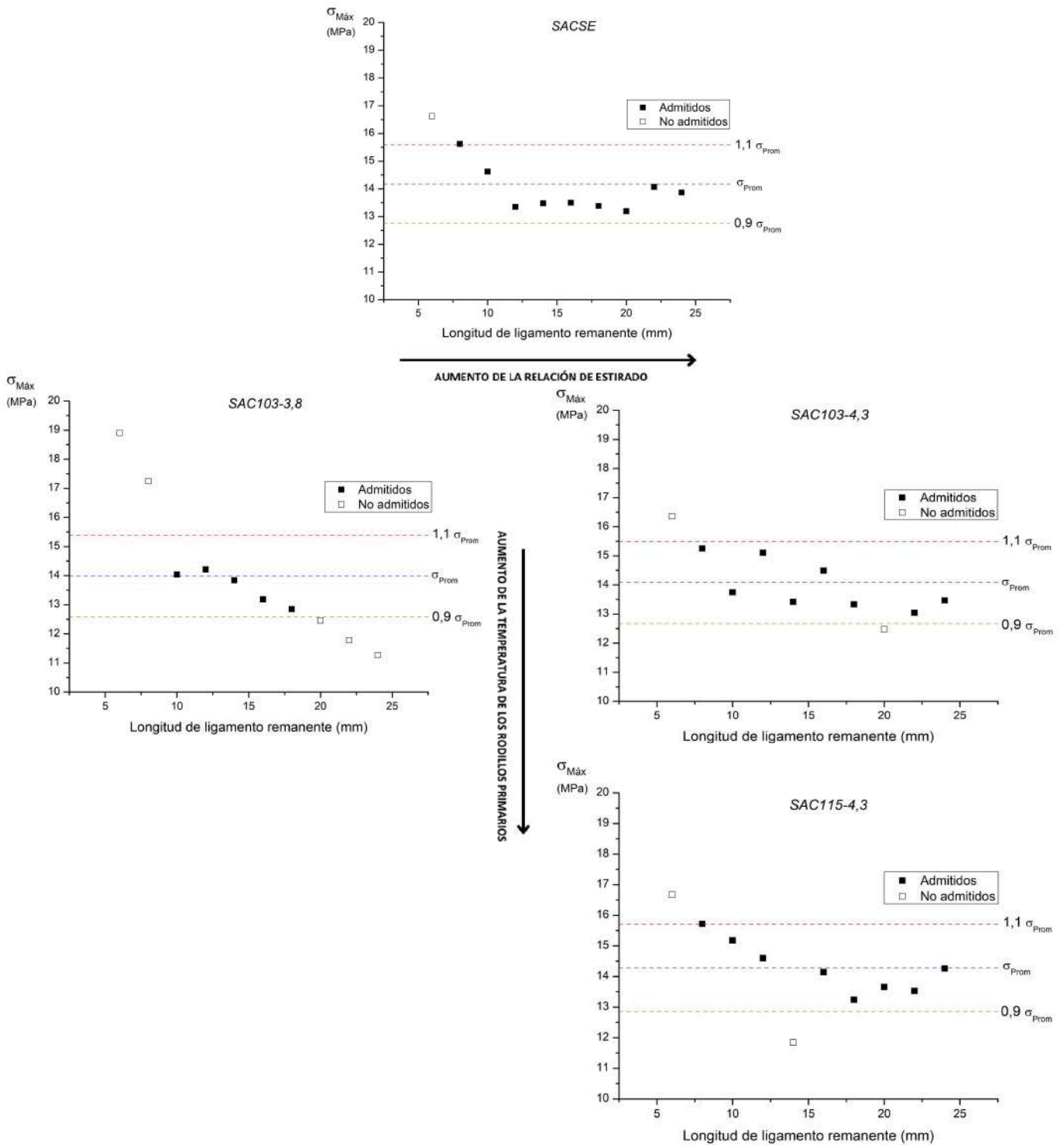


Figura 54: Diagramas de Clutton

Finalmente, la figura 55 exhibe las regresiones lineales correspondientes a la ecuación 3 para cada condición de procesamiento y su comparación con las muestras sin estirar. A partir de estos ajustes lineales se calcularon los parámetros característicos del EWF, que se reportan en la tabla 6.

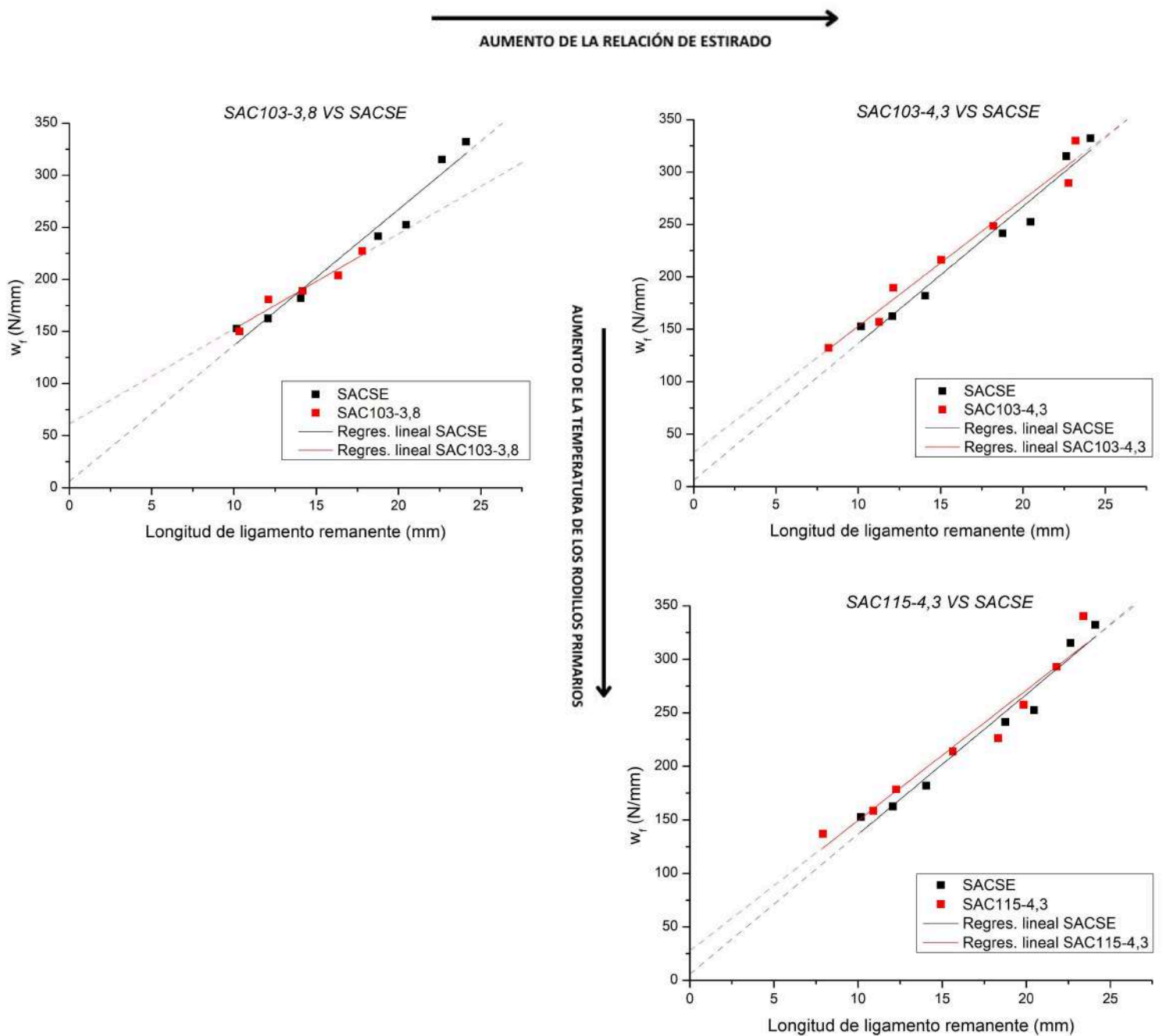


Figura 55: Trabajo específico de fractura (w_f) vs Longitud de ligamento remanente (L), para cada condición vs S/E

Tabla 6: Parámetros característicos del trabajo esencial de fractura (EWF), para cada condición

Muestra	w_e (N/mm)	βw_p (N/mm ²)	R^2
SACSE	6 ± 20	13 ± 1	0.98
SAC103-3,8	61 ± 17	9 ± 1	0.97
SAC103-4,3	32 ± 15	12 ± 1	0.99
SAC115-4,3	27 ± 19	12 ± 1	0.97

De acuerdo con los datos reportados en la tabla X, se observa que las muestras con microestructura fibrilada presentaron mayores valores de iniciación a la fractura w_e , mientras que los valores de propagación $\beta.w_p$ sufrieron leves disminuciones. Las muestras SAC103-3,8 mostraron los valores mayores en promedio de trabajo esencial, con una leve disminución en los valores de propagación no esencial. Las muestras SAC103-4,3 y SAC115-4,3 se presentaron con valores de w_e intermedios a los ya mencionados, sin variaciones apreciables en $\beta.w_p$.

A partir de los resultados de las muestras SAC103, se puede inferir que el trabajo esencial, aumenta en un primer momento al aumentar la relación de estirado (respecto de la muestra sin estirar) y disminuye al seguir aumentando la velocidad de los rodillos secundarios. Esto sugiere que la relación de estirado tiene un impacto importante en las propiedades mecánicas del material.

Las características morfológicas de la fase dispersa en los materiales microfibrilares, manteniendo la composición fija en peso, dependen fuertemente de las relaciones de estirado. Como fue demostrado por Stoyko Fakirov [18] en su estudio sobre polietileno/PET, se pueden establecer analogías para los ensayos realizados en este trabajo, aunque los materiales y condiciones específicas no coincidan completamente con nuestro trabajo. Estas

comparaciones ayudan a entender mejor los resultados y los métodos utilizados en este estudio, proporcionando un contexto más amplio para su interpretación. Las relaciones de estirado varían la formación de microfibrillas variando desde relación de estirado $\lambda = 1$, es decir, sin estirado con una configuración de la segunda fase globular. Al aumentar la velocidad de los rodillos secundarios se va adquiriendo una configuración de la segunda fase alargada, alcanzando un punto máximo donde la relación de estirado es tal que se forman microfibrillas con relación de aspecto (longitud/diámetro) óptimo. A partir de esa relación de estirado las propiedades comienzan a disminuir probablemente debido a la rotura de las microfibrillas, lo que reduce su efectividad como refuerzo.

Las propiedades óptimas dependen en gran medida de la aplicación final a la cual va a estar destinado el producto. Sin embargo, una estrategia eficaz para obtener las mejores propiedades a la fractura consiste en establecer un equilibrio entre el máximo valor de trabajo esencial de fractura, minimizando al mismo tiempo la pérdida de las propiedades de trabajo plástico [38].

Por otro lado, se observa que a relación de estirado constante, el valor de w_e resultó menor en la muestra de mayor temperatura (SAC115-4,3). Esto podría deberse a un posible cambio en la morfología de la fase dispersa ante un aumento de temperatura hacia una forma menos estirada, o más “globular”, o a la rotura de las microfibras, disminuyendo de esta forma su efectividad ante la iniciación de fisuras o grietas.

En la tabla 7 se observan valores de referencia de EWF informado por diferentes autores. Sin embargo, debido a las condiciones particulares de procesamiento de esta tesis, los resultados encontrados corresponden a materiales monocapa por separado, en lugar de tener ambos polímeros en las mismas probetas [34].

Tabla 7: Valores a partir de referencias bibliográficas.

	$w_e (N/mm^2)$	$\beta \cdot w_p (N/mm^2)$
LDPE	11	7-9
LLDPE	19-27	7-14
EVOH	30-90	3-12

4.3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Con respecto a los ensayos mecánicos, se puede observar una correlación entre los ensayos realizados de tracción y los de fractura cuasi-estática. En primer lugar, los valores obtenidos para todas las muestras fueron similares entre sí en el análisis de los ensayos de tracción. Además, los resultados obtenidos son coherentes con los reportados en la bibliografía para materiales similares [30, 31, 32].

Las muestras que se procesaron a baja temperatura y menor velocidad de estirado (SAC103-3,8), presentaron los mayores valores de trabajo esencial de fractura. Sin embargo, en lo que respecta al trabajo plástico, los valores fueron un poco menores que las demás probetas.

Las probetas que se procesaron con mayor relación de estirado, es decir SAC103-4,3 y SAC115-4,3, mostraron valores muy similares tanto en los ensayos de tracción como en los de fractura cuasi-estática. Un comportamiento similar fue reportado por Stoyko Fakirov (2021) [18], donde, al aumentar la relación de estirado, el trabajo esencial aumenta hasta alcanzar un límite a partir del cual comienza a disminuir. Este comportamiento fue explicado por una posible rotura de las microfibrillas, lo que podría reducir su efectividad como refuerzo.

Finalmente, las probetas sin estirar SACSE, pese a que mostraron valores favorables de trabajo plástico (w_p), mostraron los peores valores de trabajo esencial, lo que sugiere una relación inversa entre la ausencia de estirado y la capacidad de absorción de energía para el inicio de la propagación de la fisura.

4.4. CONCLUSIÓN DE RESULTADOS

Las muestras microfibriladas fueron completamente caracterizadas en lo que respecta a su comportamiento mecánico utilizando tanto técnicas convencionales, tal como el ensayo de tracción, como técnicas de Mecánica de Fractura. Se encontró que los ensayos de tracción no resultaron sensibles a los cambios en la morfología inducidos por el procesamiento.

Todas las muestras procesadas con distintas temperaturas y distintas relaciones de estirado, mostraron resultados de tracción muy similares a las probetas S/E. Sin embargo, las técnicas de Mecánica de Fractura resultaron altamente sensibles a la morfología. Se observaron cambios en la tenacidad a la fractura, es decir el trabajo esencial de fractura, sin que se viera mayormente comprometido el trabajo plástico, el cual permaneció similar al de las condiciones de referencia (S/E). Aumentar la relación de estirado resultó en una mejora significativa del trabajo esencial de fractura, observándose un incremento de aproximadamente 10 veces al aumentar la relación de estirado de 1 a 3,8. Sin embargo, al continuar incrementando la relación de estirado, el trabajo esencial de fractura disminuyó, aunque se mantuvo aproximadamente 5,5 veces mayor que el del material sin estirar. Por otro lado, aumentar la temperatura de los rodillos primarios resultó en una disminución de la tenacidad para la misma relación de estirado, aunque se mantuvo una mejora de aproximadamente 4,5 veces respecto al material sin estirar.

CAPÍTULO 5: ANÁLISIS ECONÓMICO

El presente capítulo detalla un análisis sobre la relación costo/beneficio de microfibrilar material reciclado, teniendo en cuenta las propiedades mecánicas obtenidas en el ensayo de fractura, en función de los costos asociados a la maquinaria necesaria para microfibrilar. Se presenta asimismo, una breve introducción sobre la producción nacional de los sachets de leche La Serenísima, destacando también la importancia de su reciclaje.

5.1. INTRODUCCIÓN

En el contexto actual de creciente preocupación por el impacto ambiental de los residuos plásticos, el reciclado de materiales post-consumo se presenta como solución clave para avanzar hacia una economía circular. Dentro de este marco, los sachets de leche, fabricados a partir de polímeros como el LDPE y EVOH, representan un desafío particular debido a su gran volumen de desecho y su dificultad para ser reciclados de manera efectiva. La Serenísima, una de las principales empresas lácteas del país, reportó una venta de aproximadamente 400 millones de sachets de leche en 2021, lo que subraya la magnitud del impacto social y la necesidad urgente de implementar soluciones sostenibles [39].

El reciclado de polímeros permite no solo reducir el impacto ambiental al evitar su acumulación en vertederos, sino también aprovechar los materiales descartados disminuyendo así el uso de materiales vírgenes.

Este capítulo se centrará en evaluar la relación costo/beneficio de incorporar una máquina de estirado en el proceso de reciclado de polímeros provenientes de sachet de leche, específicamente de La Serenísima. Se analizarán costos asociados a la implementación de la tecnología, así como beneficios potenciales derivados de las mejoras en propiedades del material reciclado.

5.2. ANÁLISIS DE COSTOS

La tabla 8 reporta los costos asociados a la maquinaria necesaria para reciclar y procesar el material bajo estudio, tanto en forma de mezclas globulares como fibrilares. Para el proceso de fibrilado, se tiene en cuenta el sistema de laminación de rodillos junto al de calefacción.

El costo de la maquinaria para las distintas etapas del proceso se estimó a partir de información obtenida en plataformas de comercio electrónico, considerando los requerimientos mínimos en cuanto a las características técnicas de los equipos.

La selección de la extrusora se realizó en función de la potencia calculada en el capítulo 2 (33,8 kW) y las revoluciones del tornillo necesarias para el proceso (256 RPM). Respecto a los rodillos primarios, se consideró la inclusión de un sistema de calefacción capaz de alcanzar la temperatura en el presente trabajo, mientras que el sistema rodillos secundarios-pelletizadora debían contar con un variador de velocidad ajustable al rango mínimo determinado en esta tesis. La elección de la maquinaria se basó en las especificaciones detalladas en el diagrama del tren de microfibrilado (capítulo 2, sección 2.2). Adicionalmente, se incluyó una máquina de moldeo por compresión con características similares a las empleadas en el desarrollo experimental de la presente tesis. Asimismo, se consideraron una agrumadora y un agitador para realizar la aglomeración y limpieza del material post consumo, según lo indicado en el capítulo 3, sección 3.2.

Tabla 8: Costos de los equipos para reciclar y procesar material, fibrilado y sin fibrilar

Equipos	Costo (mezcla globular)	Costo (mezcla fibrilar)
Agrumadora	3000 USD	3000 USD
Agitador	800 USD	800 USD
Extrusora	20000 USD	20000 USD
Batea	500 USD	500 USD
Rodillos primarios con sistema de calefacción	-	5000 USD
Rodillos secundarios - Pelletizadora	-	5000 USD
Prensa (moldeo por compresión)	9000 USD	9000 USD
TOTAL	33300 USD	43300 USD

El costo total sin fibrilar representa un 76,9% respecto al costo fibrilando.

La diferencia entre el costo fibrilando y sin fibrilar es de 10000 USD, lo que representa un 23% respecto al costo total para fibrilar; y un 30% respecto al costo total sin fibrilar.

En otras palabras, para fibrilar habría que gastar un 30% extra respecto a lo que se gastaría para obtener mezcla globular.

5.3. RELACIÓN COSTO-BENEFICIO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL PRODUCTO

En la figura 56 se presenta la relación entre la mejora en trabajo esencial de fractura y la inversión total realizada para cada condición (tabla XY). Este análisis representa la eficiencia en propiedades mecánicas por cada dólar invertido. Un cociente más alto indica una inversión más eficiente para mejorar el trabajo esencial de fractura del material.

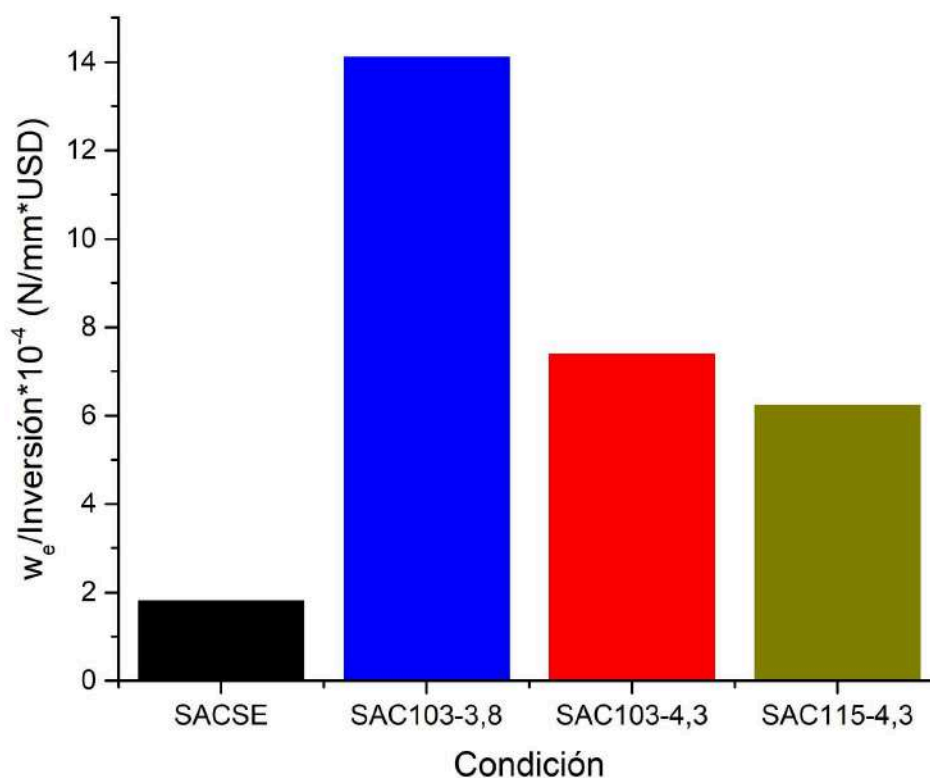


Figura 56: Relación costo-beneficio de microfibrilar material respecto al trabajo esencial de fractura

Se observa que, aunque la condición SACSE requiera una menor inversión, presenta el menor cociente w_e /inversión. Este proceso incluye únicamente procesos básicos sin mejoras significativas.

La condición SAC103-3,8 muestra la mejor relación entre calidad mecánica (w_e) y el costo de inversión, gracias a los rodillos que, a pesar de su costo, contribuyen significativamente al trabajo esencial de fractura.

Por último, las condiciones con alta relación de estirado (SAC103-4,3 y SAC115-4,3) son menos eficientes en términos de w_e que SAC103-3,8, pero resultan considerablemente más eficientes que la condición SACSE.

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES - TRABAJO A FUTURO

En el presente capítulo se habla acerca de las conclusiones tanto generales como particulares. Por otro lado, se mencionan trabajos a futuro respecto a lo realizado en la presente tesis.

6.1. CONCLUSIONES GENERALES

A lo largo del presente trabajo, se logró alcanzar varios objetivos técnicos y científicos que representan avances significativos en el área de reciclaje de materiales. Uno de los logros más destacados es la aplicación exitosa, por primera vez en INTEMA, de la técnica de microfibrilado a materiales reciclados. La aplicación de esta técnica al reciclado de polímeros es muy novedosa incluso a nivel mundial [26, 40].

Además de este progreso técnico, se estableció un proceso de reciclaje optimizado que no solo prolonga el ciclo de vida de los sachet de leche, sino que también proporciona una alternativa viable tanto técnica como económicamente frente al uso de materiales vírgenes. Los resultados obtenidos han demostrado que es posible transformar estos envases reciclados en materiales compuestos de alto desempeño, con una mejora significativa en las propiedades mecánicas, logrando un *up-cycling*. En particular, se alcanzó una mejora de hasta 10 veces en la tenacidad a la fractura del material reciclado, lo cual amplía sus aplicaciones industriales.

En resumen, este trabajo contribuye al avance en el campo del reciclaje de polímeros multicapa, demostrando que es posible obtener materiales de alto desempeño a partir de envases reciclados, alineándose con los principios de la economía circular y los objetivos globales de reducción de residuos.

6.2. CONCLUSIONES PARTICULARES

En virtud de las actividades realizadas a lo largo de la presente tesis, se lograron alcanzar los objetivos particulares propuestos, organizados en los siguientes subtemas:

- Reciclaje de los sachets de leche: se logró llevar a cabo un proceso de reciclaje efectivo del material, que incluyó las etapas de recolección, lavado y agrumado, las cuales fueron esenciales para preparar el material reciclado y convertirlo en materia prima adecuada para su posterior procesamiento.

- Reforma de la extrusora de monotornillo: se llevó a cabo de manera satisfactoria la reforma de la extrusora, permitiéndole alcanzar temperaturas más altas. Este avance no solo cumplió con los requisitos técnicos del presente proyecto, sino que dejó la extrusora preparada para futuros trabajos de extrusión, independientemente del tipo de material a procesar. La reforma realizada garantiza la continuidad del uso del equipo en el laboratorio, aumentando su utilidad y prolongando su vida útil.
- Diseño y puesta en marcha del tren de microfibrilado: se diseñó e implementó exitosamente el tren de microfibrilado, en el cual se realizaron adaptaciones de varios componentes del equipo original para garantizar un funcionamiento adecuado. Esta adaptación y puesta en funcionamiento del equipo resultó fundamental para alcanzar los objetivos del proyecto, además de garantizar que el tren de microfibrilado estuviera operativamente listo para futuros procesos de producción.
- Obtención de material fibrilado: se alcanzó la capacidad de procesar el material reciclado bajo condiciones controladas, permitiendo la formación de mezclas fibrilares estables y con propiedades mecánicas superiores.
- Optimización de las condiciones de procesamiento: se definieron y validaron las condiciones de procesamiento óptimas, las cuales no solo mejoraron la calidad del material final, sino que también aumentaron la eficiencia del proceso, permitiendo una optimización de los recursos utilizados en el proceso productivo.
- Evaluación de las propiedades mecánicas: se llevaron a cabo ensayos de tracción y fractura para evaluar las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos, permitiendo así una caracterización detallada de su desempeño bajo diferentes condiciones de procesamiento.
- Evaluación de la eficiencia costo/beneficio: finalmente, se llevó a cabo una evaluación costo/beneficio del proceso de reciclaje, confirmando que el reciclaje de materiales provenientes de envases tipo sachets de leche constituye no solo una solución ambientalmente responsable, sino también una alternativa económicamente viable en el contexto de la industria del reciclaje y la fabricación sostenible.

6.3. TRABAJO A FUTURO

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo, se identifican diversas oportunidades para investigaciones futuras que podrían complementar y ampliar los avances logrados.

- En primer lugar, sería relevante profundizar en el análisis del impacto de diferentes composiciones y proporciones de PE y EVOH en las propiedades finales de los materiales microfibrilados, a fin de optimizar aún más su desempeño mecánico. Este enfoque podría incluir el estudio de otras fuentes de materiales reciclados multicapa, evaluando su compatibilidad y potencial para generar materiales de alto desempeño.
- Otra línea de investigación podría centrarse en la incorporación de aditivos, como compatibilizantes, cargas reforzantes o estabilizantes, para mejorar aún más las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos.
- Desde un enfoque más amplio, se recomienda explorar la aplicación de la técnica de microfibrilado en otros sistemas poliméricos reciclados, extendiendo su potencial a envases postconsumo de diferente composición.
- Finalmente, se propone continuar evaluando el impacto ambiental y económico del proceso, con el objetivo de desarrollar una herramienta de análisis de ciclo de vida más integral que permita cuantificar de manera precisa los beneficios de esta tecnología frente a opciones tradicionales de reciclaje y el uso de materiales vírgenes.

ANEXO 1: MATERIALES NECESARIOS PARA LA REFORMA DE LA EXTRUSORA

- 1) Cinco controladores tipo Dhacel DH101
 - Salida de control PWM
 - Salida auxiliar a relé para alarma
 - Preparado para sensor termocupla tipo J
- 2) Cinco relés de estado sólido monofásico modelo MS-1DA
 - Voltaje de control 3-32 Vcc
 - Rango de corriente de salida de 40 A
 - Apto para salida de control de los controladores especificados en 1)
- 3) Cinco termocuplas tipo J
 - Largo de cable 1,5 m
- 4) Treinta borneras Zoloda
 - Modelo Borne BPN-2,5
 - Paso P/2,5 mm (1000) 060.020
- 5) Cuatro extremos de fijación de borneras
 - Modelo Extremos Borne EKN1 bajo doble tornillo P/riel NS-35
- 6) Una varilla de riel DIN
 - Compatible con las borneras especificadas en 4) y 5)
- 7) Cables flexibles (5 m de largo, 1 mm de diámetro) de los siguientes colores:
 - Rojo, negro, marrón, blanco, celeste
- 8) Cables flexibles (5 m de largo, 2,5 mm de diámetro) de los siguientes colores:
 - Rojo, negro, marrón, blanco, celeste
- 9) Llave termomagnética
 - 4 x 32 A
- 10) Conductora tetrapolar
 - 32 A, para riel din
- 11) Potenciómetro lineal
 - 10 K Ω

12) Botonera pulsador doble metálico marcha parada on-off

- Diámetro 22 mm
- Accionamiento on-off sin retención, color rojo/verde
- Contacto 1 Na + 1 Nc

13) Selectora palanca 8100 N

- Área negra 0-1
- Diámetro 22 mm
- Código 5300220

14) Pulsador normal cerrado redondo rojo on-off

15) Dos tramos de cable canal

- Ranurado o calado
- Medidas 15 x 30

16) Tres metros de cable flexible de 6 mm

BIBLIOGRAFÍA

1. Beltrán, M., Marcilla, A. (n.d.). *Tecnología de polímeros: Tema 1. Estructura y propiedades de los polímeros*. Universidad de Alicante.
2. European Commision (2007). "Best Available Techniques in the Production of Polymers". Disponible en: <https://prtr-es.es/Data/images/PRODUCCI%C3%93N-DE-POL%C3%8DMEROS-1BDCAE0950F2E40.pdf>
3. King, S., Locock, K. (2022). "A circular economy framework for plastics: A semi-systematic review". *Journal of Cleaner Production* 364:13250.
4. Penhui L, Wang, Xiaodan, Su, Min, Zou, Xiaoyan, Duan, Linlin, Zhang, Hongwu. (2020). "Characteristics of Plastic Pollution in the Environment: A Review".
5. Pathak, Mohan V. Navneet. (2017). "Review on the current status of polymer degradation: a microbial approach".
6. Huysveld, S., Hubo, S., Ragaert, K., Dewulf, J. (2019). "Advancing circular economy benefit indicators and application on open-loop recycling of mixed and contaminated plastic waste fractions".
7. CM Plastik, "Economía lineal vs economía circular". Disponible en: [https://www.cmplastik.com/economia-lineal-vs-economia-circular/#:~:text=La%20principal%20diferencia%20entre%20econom%C3%ADa,r%C3%A1pido%20\(usar%20y%20tirar\)](https://www.cmplastik.com/economia-lineal-vs-economia-circular/#:~:text=La%20principal%20diferencia%20entre%20econom%C3%ADa,r%C3%A1pido%20(usar%20y%20tirar))
8. Cid Franco P. (2016). "Caracterización microscópica de polímeros multicapa para envasado de alimentos". Universidad Politécnica de Valencia.
9. Sanz, V. (2011). "Procesado de films multicapa para aplicación de embalaje flexible". Interempresas. Disponible en: <https://www.interempresas.net/Plastico/Articulos/50451-Procesado-de-films-multicapa-para-aplicacion-de-embalaje-flexible.html>
10. Echeverría, T. (2020). "Caracterización de películas poliméricas multi-capa y viabilidad de su reciclado en forma de mezclas de alta performance".

11. Dunn, T. (2014). *"Manufacturing Flexible Packaging"*. William Andrew Publishing, 1st Ed.
12. D. Chea, J., M. Yenkie, K., Stanzone III, J., Ruiz-Mercado, G. (2023). *"A generic scenario analysis of end-of-life plastic management: Chemical additives"*. Elsevier.
13. Sikorska, W., Musiol, M., Zawidlad-Wegrzynska, B., Rydz, J. (2021). *"End-of-Life Options for (Bio)degradable Polymers in the Circular Economy"*. Wiley online library.
14. Grigore, M. E. (2017). *"Methods of Recycling, Properties and Applications of Recycled Thermoplastic Polymers"*. *Recycling*, 2(4), 24.
15. Ignatyev, I.A. (2014). *"Recycling of Polymers: A Review"*. Wiley online library, 2-4.
16. D. Chea, J. (2022). *"Recycling of multi-material multilayer plastic packaging: Current trends and future scenarios"*. Elsevier.
17. Rosales, C. (2020). *"Estrategias para la optimización del comportamiento mecánico de mezclas de polipropileno y polietileno reciclados"*.
18. Fakirov, S., Evstatiev, M. (2005). *"Polymer Composites from Nano- to Macro-Scale"*. Springer.
19. Martínez-Orozco, N., Cailloux, J., Sánchez-Soto, M., Maspoch, M., Santana, O. (2021). *"Compuestos microfibrilados "in situ" a partir de mezclas PLA/BioPA mediante manufactura aditiva"*. Universitat Politècnica de Catalunya.
20. IRAM 4501. (2023). *"Métodos de proyección, ISO E"*.
21. Porta, G. (2007). *"Obtención y caracterización mecánica de films multicapas en base EVOH para envases de alimentos"*. Universitat Politècnica de Catalunya.
22. Pooria Gill, Tahereh Tohidi Moghadam, Bijan Ranjbar. (2010). *"Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience"*, National Library of Medicine.
23. Barreira, D., Guven, O., Lazaro, L., Moura, E., Santana, J., Ruiz, J., Valenzuela Díaz, F. (2016). *"Preparation of EVOH/Graphene oxide by blown film extrusion-correlation between film properties and graphene oxide addition"*. University of Sao Paulo, Brazil.
24. Hitachi (2021). *"DSC Measurements of Polyethylene, correlation between Density and Melting"*. Disponible en:

https://www.hitachi-hightech.com/file/global/pdf/products/science/appli/ana/thermal/application_TA_026e.pdf

25. Castroviejo Fernández, M.P. (2020). "Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)". Universidad de Burgos.
26. Fakirov, S. (2021). "A New Approach to Plastic Recycling Via the Concept of Microfibrillar Composites". <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2021.02.001>
27. Tatara, R. (2024). "Applied Plastics Engineering Handbook". Elsevier, 3rd Ed.
28. Ciric, I., Dordevic, M., Mancic, M., Markovic, D., Milisavljevic, J., Petrovic, E. (2012). "Tensile testing for different types of polymers". University of Belgrade, Serbia.
29. ASTM D-638-03. (2012). "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics".
30. Matweb, "Material Group Search: Plastics". Disponible en: <https://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=744899e4ab06482da9cf86d8f450db0d&ckck=1>
31. Designerdata, "Low-Density Polyethylene". Disponible en: <https://designerdata.nl/materials/plastics/thermo-plastics/low-density-polyethylene#:~:text=Density%3A%200.91%20%2D%200.94%20g%2F,Tm%20around%2012>
32. Chuanchom Aumnate 1, Natalie Rudolph 2, Majid Sarmadi 3. (2019). "Recycling of Polypropylene/Polyethylene Blends: Effect of Chain Structure on the Crystallization Behavior", MDPI.
33. Leonore du Toit, M. (2013). "Incorporation of polysaccharide nanowhiskers into a poly(ethylene-co-vinyl alcohol) matrix".
34. Barany, T., Czigány, Karger-Kocsis, J. (2010). "Application of the essential work of fracture (EWF)". Elsevier.
35. Anderson, T. (2017). *Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications*. CRC Press, 4rd Ed.
36. Martinez, A., et al., *The essential work of fracture (EWF) method-analyzing the post-yielding fracture mechanics of polymers*. *Engineering failure analysis*, 2009. 16(8): p. 2604-2617.
37. Clutton, E. Q. (2000). "ESIS TC4 Experience with the Essential Work of Fracture Method". *European Structural Integrity Society*. 27:187-99.

38. Eckold, G. (1994). *“Design and Manufacture of Composite Structures”*. Woodhead Publishing.
39. Ministerio de Economía Argentina. (2022). *“Informes de cadenas de valor”*. Disponible en: https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/ficha_lacteos_-_2022_-_web.pptx.pdf
40. Cardon, L., Delva, L., Kuzmanovic, M., Ragaert, K. (2021). *“The Feasibility of Using the MFC Concept to Upcycle Mixed Recycled Plastics”*. <https://doi.org/10.3390/su13020689>