

# Reciclado de compuestos polímero termoplástico/fibra: desarrollo de parámetros de calidad para la fabricación de nuevos productos.

Proyecto final para optar al  
grado de Ingeniero en  
Materiales

Departamento de Ingeniería  
en Materiales

**Autor:** De Angelis, Jessica (jessideangelis@gmail.com); Mat. 10360 - DNI 38551448

**Director:** Dr. Ludueña, Leandro Nicolás (luduenanmdp@gmail.com)

**Codirectora:** Dra. Rosales, Caren (caren.rosales@fi.mdp.edu.ar)

**Lugar de trabajo:** Grupo de Materiales Compuestos Termoplásticos (CoMP) del Instituto de Investigaciones en Ciencias y Tecnología de Materiales (INTEMA) dependiente del CONICET y de la Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP). Av. Colón 10890 (7600) — Mar del Plata — Argentina — TEL: 54-223-6260627 FAX: 54-223-4810046.

Fecha: 25 de abril de 2022.



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y 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/).

# Reciclado de compuestos polímero termoplástico/fibra: desarrollo de parámetros de calidad para la fabricación de nuevos productos.

Proyecto final para optar al  
grado de Ingeniero en  
Materiales

Departamento de Ingeniería  
en Materiales

**Autor:** De Angelis, Jessica (jessideangelis@gmail.com); Mat. 10360 - DNI 38551448

**Director:** Dr. Ludueña, Leandro Nicolás (luduenanmdp@gmail.com)

**Codirectora:** Dra. Rosales, Caren (caren.rosales@fi.mdp.edu.ar)

**Lugar de trabajo:** Grupo de Materiales Compuestos Termoplásticos (CoMP) del Instituto de Investigaciones en Ciencias y Tecnología de Materiales (INTEMA) dependiente del CONICET y de la Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP). Av. Colón 10890 (7600) — Mar del Plata — Argentina — TEL: 54-223-6260627 FAX: 54-223-4810046.

Fecha: 25 de abril de 2022.

## Lista de Abreviaciones

PP Polipropileno

PRFV Plástico reforzado con fibra de vidrio

PRFA Plástico reforzado con fibra de aramida

PRFC Plástico reforzado con fibra de carbono

SFRP Plásticos Reforzados con Fibras Cortas

LFT Termoplásticos con Fibras Largas

GMT Termoplásticos con “Mat” de Fibras al Azar

CFRP Plásticos Reforzados con Fibras Continuas

$l$  Longitud

$d$  Diámetro

$l/d$  Relación de esbeltez

$l_c$  Longitud critica

PP20FV matriz de polipropileno reforzada con 20% en peso de fibras cortas de vidrio

PP20FV-20P matriz de polipropileno reforzada con 20% en peso de fibras cortas de vidrio reciclada mediante veinte ciclos de extrusión

DDENT “Deep Double Edge Notched-Tension”

$J_c$  valor de la Integral-J en la inestabilidad

MFI Índice de fluidez

T Temperatura

$N_i$  Frecuencia absoluta

$L_n$  Longitud de fibra promedio en número

$L_w$  Longitud de fibra promedio en peso

CF Contenido de fibras

TGA análisis gravimétrico térmico

DTGA derivada de la masa residual en función de la temperatura

$T_{deg}$  temperatura de máxima velocidad de degradación térmica del polímero

DSC Calorimetría Diferencial de Barrido

$T_m$  temperatura de fusión

$\Delta H_m$  entalpía de fusión

$X_c$  grado de cristalinidad

$D_c$  diámetro de capilar

$L_c$  Longitud de capilar

$D_r$  diámetro reservorio

$L_r$  longitud reservorio

$\dot{\gamma}_{RCN}$  velocidad de corte en la pared del capilar

$Q$  caudal de material en función del área transversal del reservorio

$V$  velocidad de bajada de la travesa

$R_c$  radio del capilar

$\Delta P_c$  caída de presión adicional en la entrada del capilar

$\tau_{RC-corr}$  esfuerzo de corte corregido en la pared del capilar

$\mu$  viscosidad

$\eta_a$  viscosidad aparente

$\rho$  densidad del polímero

$F_p$  peso del émbolo

$E$  Módulo de Young

$\sigma_m$  tensión máxima

$\epsilon_b$  deformación a la rotura

$E_f$  Módulo de flexión

$M_n$  peso molecular promedio en número

$\sigma_{m\infty}$  tensión máxima para un peso molecular infinito

CPG Cromatografía de Permeación en Gel

**Contenido**

1	Resumen .....	7
	Abstract.....	9
2	Introducción.....	11
2.1	Compuestos reforzados.....	11
2.2	Final de vida útil .....	15
2.3	Reciclado de plásticos.....	16
2.3.1	Reciclado de materiales compuestos.....	17
2.4	Consecuencias del reciclado mecánico .....	18
2.4.1	Ruptura de fibras.....	18
2.4.2	Degradación de la matriz .....	20
2.5	Objetivos .....	22
3	Experimental.....	23
3.1	Material .....	23
3.2	Procesamiento .....	23
3.2.1	Efecto de los ciclos de extrusión .....	23
3.2.2	Diseño de parámetros de calidad.....	24
3.3	Técnicas experimentales de caracterización.....	24
3.3.1	Caracterización Morfológica.....	24
3.3.1.1	Contenido de fibras .....	24
3.3.1.2	Determinación de la ruptura de fibras por el reprocesamiento.....	25
3.3.2	Caracterización térmica .....	27
3.3.2.1	Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	27
3.3.2.2	Análisis termogravimétrico (TGA) .....	27
3.3.3	Caracterización reológica.....	28
3.3.3.1	Índice de fluidez .....	28
3.3.3.2	Reometría Capilar.....	28
3.3.4	Caracterización mecánica .....	31
3.3.4.1	Preparación de probetas.....	31
3.3.4.2	Tracción uniaxial.....	31
3.3.4.3	Flexión en 3 puntos .....	32
3.3.4.4	Comportamiento a la fractura .....	32
4	Resultados.....	34

4.1	Efecto de ciclos de extrusión.....	34
4.1.1	Propiedades morfológicas .....	34
4.1.2	Propiedades térmicas .....	36
4.1.3	Propiedades reológicas.....	39
4.1.3.1	Índice de fluidez (MFI).....	39
4.1.3.2	Reometría capilar .....	41
4.1.4	Propiedades mecánicas .....	43
4.1.4.1	Tracción uniaxial.....	43
4.1.4.2	Flexión en tres puntos.....	47
4.1.4.3	Fractura.....	48
4.1.4.3.1	Conclusiones del análisis del comportamiento mecánico .....	52
4.2	Diseño de parámetros de calidad .....	53
4.2.1	Propiedades vs Aplicaciones.....	61
5	Conclusiones.....	63
5.1	Conclusiones generales .....	63
5.2	Dificultades encontradas durante el desarrollo del trabajo .....	64
5.3	Trabajos a futuro.....	65
6	Referencias .....	66
7	Anexo .....	71

## 1 Resumen

Los materiales compuestos de matriz polimérica reforzada con fibras cortas de vidrio presentan una combinación de propiedades que ofrecen ventajas para el reemplazo de materiales en distintas aplicaciones. Como consecuencia, en los últimos años, su producción ha aumentado drásticamente, así como la cantidad de materiales de desecho. La recuperación de desechos plásticos ha adquirido una importancia creciente y en los últimos años se han llevado a cabo considerables investigaciones destinadas a resolver el problema de su eliminación que buscan como resultado obtener beneficios económicos y ambientales.

Las tendencias globales revelan una progresión general y una preferencia por productos ecológicos, energéticamente eficientes y sostenibles. Esta tendencia, por lo tanto, requiere un cambio de la dependencia de los materiales tradicionales, como el aluminio y el acero, por alternativas más económicas y sostenibles, como los compuestos reforzados con fibras. Estos compuestos están ganando aplicaciones importantes en los campos de la construcción, la medicina, la automoción, la aviación y la marina. El eslabón perdido necesario para completar el ciclo de sostenibilidad de estos compuestos es el reciclaje al final de su vida útil.

El reciclaje mecánico de Polipropileno (PP) se puede llevar a cabo mediante la molienda de material postconsumo, seguido de extrusión y peletización. Esta solución no requiere modificación del polímero, pero luego de varios ciclos las propiedades del polímero reciclado se deteriorarán. Como consecuencia será necesario encontrar aplicaciones con requisitos más bajos en relación a las propiedades mecánicas del material reciclado. En este proceso de reciclado, cuanto mayor es la exposición a altas temperaturas y cizallamiento intensivo se pueden desencadenar efectos térmicos, termo-oxidativos y la degradación termo-mecánica del polímero.

El objetivo general de este trabajo es analizar el efecto de los ciclos de extrusión que simulan el reciclado de un material compuesto de matriz polimérica termoplástica reforzada con fibras cortas de vidrio. Para ello, se analizó el impacto del reprocesamiento sobre el comportamiento reológico, propiedades térmicas, ruptura de fibras y propiedades mecánicas finales. A su vez, se estudió el efecto de la composición material virgen/reciclado sobre las propiedades finales del compuesto para desarrollar parámetros de calidad del producto en función de los ciclos de extrusión/reciclado y de la composición material virgen/reciclado.

El resultado del estudio revela que la tasa de ruptura de fibras disminuyó con los ciclos de reprocesamiento debido a la menor probabilidad de ruptura relacionada con la disminución de la longitud del refuerzo. A partir de la evolución de las propiedades mecánicas con el avance de los ciclos de procesamiento se estableció una correlación de la longitud de fibras con las propiedades mecánicas en tracción uniaxial. Se llevó a cabo el análisis de los parámetros que causan la degradación del polímero y la consecuente pérdida de propiedades mecánicas. En relación al análisis morfológico, se concluyó que uno de los principales efectos sobre el cambio en las propiedades se ve asociado a la disminución de la longitud de fibra durante el reprocesamiento. La caracterización

reológica mostró que a partir del primer ciclo de extrusión se observan cambios significativos en las condiciones de flujo que se atribuyen a la disminución del peso molecular y de la longitud de fibra.

Finalmente, a partir del diseño de parámetros de calidad se determinó que mezclando 75% en peso de material virgen con 25% de material reciclado no modifica significativamente las propiedades mecánicas ni térmicas del producto final sin importar el número de ciclos de reprocesamiento al que haya sido sometido la porción de material reciclado. A partir de este resultado se concluyó que este material mantiene las características necesarias para ser utilizado en las mismas aplicaciones que el material virgen sin cambios significativos en la calidad del producto final. Aún así, el comportamiento reológico se modificó en forma significativa con el agregado en la composición de un 25% de material reciclado lo cual implicaría que deban realizarse cambios en los parámetros de procesamiento al formular material virgen con reciclado.

### Abstract

Materials composed of polymer matrix reinforced with short fiberglass show a combination of properties that offer advantages for the replacement of materials in different applications. As a result, in the recent years their production has increased dramatically. The recovery of plastic waste has become increasingly important and, recently, considerable research has been carried out to solve the problem of its disposal aiming at reaching economic and environmental benefits.

Global trends reveal a general progression and preference for environmentally friendly, energy efficient, and sustainable products. This trend calls for a shift from reliance on traditional materials, such as aluminum and steel, to more economical and sustainable alternatives, such as fiber-reinforced composites. These composites are used in important applications in the construction, medical, automotive, aviation and marine fields. The missing link needed to complete the sustainability cycle of these composites is end-of-life recycling.

Mechanical recycling of Polypropylene can be carried out by post-consumer milling, followed by extrusion and pelletizing. This solution does not require modification of the polymer but, after several cycles, the properties of the recycled polymer will deteriorate and it will be necessary to find applications with lower requirements in relation to the mechanical properties of the recycled material. In this recycling process, the higher the exposure to high temperatures and intensive shear, the more thermal, thermo-oxidative effects and thermo-mechanical degradation of the polymer can be observed.

The main objective of this work is to analyze the effect of extrusion cycles simulating the recycling of a thermoplastic polymer matrix composite material reinforced with short glass fibers. For this purpose, the effect of recycling on the rheological behavior, thermal properties, fiber breakage and final mechanical properties was analyzed. Besides, the effect of virgin/recycled material composition on the final properties of the composite was studied to develop product quality parameters as a function of extrusion/recycling cycles and virgin/recycled material composition.

The result of the study reveals that the fiber breakage rate decreased as a function of the recycling cycles due to the lower probability of breakage related to the decrease in fiber length. A correlation between fiber length and mechanical properties in uniaxial tensile tests was established. The isolated analysis of the parameters that cause the degradation of the polymer and the consequent loss of mechanical properties was carried out. In relation to the morphological analysis, it was concluded that one of the main effects on the change in properties is associated with the decrease in fiber length during recycling. The rheological characterization showed that from one extrusion cycle onwards, significant changes in flow conditions are observed as a result of polymer degradation effects that were attributed to decrease in molecular weight and fiber length.

Finally, it was found that thermal and mechanical properties of a final product based on 75 wt. % of virgin and 25 wt. % of recycled material did not significantly change no matter the extrusion cycles of the recycled phase. Therefore, it was concluded that a final product based on this composition may be suitable for the same application as the virgin material.

On the other hand, the rheological behavior was significantly modified by the addition of 25 wt. % of recycled material in the composition, which would imply changes in the processing parameters when compounding virgin material with recycled one.

## 2 Introducción

### 2.1 Compuestos reforzados

Los materiales compuestos se forman cuando dos o más materiales o fases se utilizan juntas para obtener una combinación de propiedades que no se puede lograr de otra manera. Se seleccionan para alcanzar combinaciones no usuales de rigidez, peso, densidad, desempeño a altas temperaturas, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad. Suelen clasificarse en función de la forma o la naturaleza de la fase dispersa, por ejemplo, materiales compuestos reforzados con partículas, filamentos o con fibras [1].

Los compuestos reforzados con fibras consisten de dos fases: la fibra y la matriz. En la mayoría de los casos, fibras fuertes y rígidas pero frágiles son puestas en una matriz tenaz pero más dúctil, resultando en un material con excelente relación resistencia-peso, rigidez y resistencia a la fatiga. El rol de la fibra es soportar cargas superiores de tracción en la dirección longitudinal, mientras que la matriz rodea a las fibras, las orienta para optimizar su desempeño colectivo, las protege de ataques ambientales y les transfiere la carga [2].

En los materiales compuestos son importantes las propiedades y las fracciones volumétricas de cada fase individual. También es importante la adhesión de las fases, lo cual se refiere a la forma en que dos o más fases están interconectadas en el material compuesto. Diversos factores importantes influyen en el desempeño de las fibras, incluyendo la longitud y el diámetro, la fracción de fibra y la orientación. Las fibras pueden tener diferentes longitudes, desde unos cuantos milímetros de largo en el caso de las fibras picadas (en las que las grandes fibras son cortadas en piezas pequeñas y alineadas al azar) hasta varios metros de largo en el caso de los monofilamentos continuos. La mayoría de las fibras reforzantes varían desde los 7  $\mu\text{m}$  hasta los 150  $\mu\text{m}$  de diámetro. En general, las fibras más delgadas son más fuertes debido a que su área superficial reducida las hace menos susceptibles a las imperfecciones de la superficie y las fibras más largas soportan la carga más eficientemente que las fibras más cortas debido a que hay menos terminales [2].

Las fibras más comúnmente utilizadas como refuerzo incluyen carbono, vidrio, polímeros de alto desempeño, poliéster, acero, titanio y tungsteno. La matriz rodea a las fibras, las orienta para optimizar su desempeño colectivo, las protege de ataques ambientales y participa en la transferencia de carga [1].

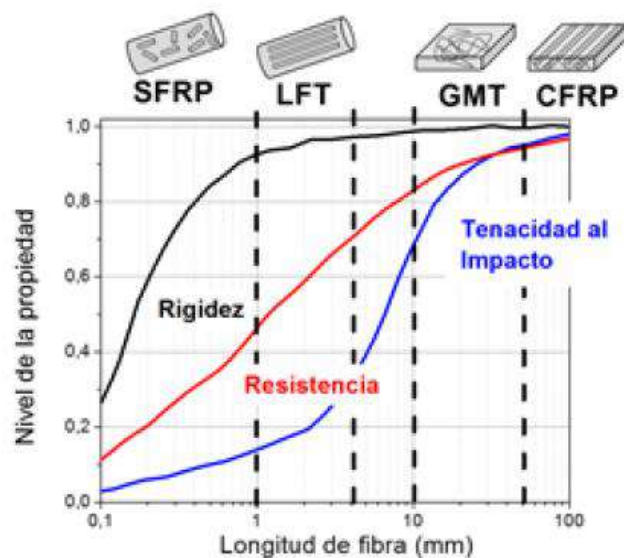
Dentro de los materiales compuestos reforzados con fibras encontramos una distinción entre naturales y sintéticas. El primer grupo se constituye por las fibras de abacá, sisal, cáñamo o yute, mientras que las fibras sintéticas pueden ser de vidrio, carbono o aramida. La Tabla 1 indica las propiedades de varios materiales utilizados como fibras [2].

Tabla 1. Propiedades de fibras utilizadas como refuerzos.

Clase de fibra	Densidad (Kg/m <sup>3</sup> )	Resistencia a la tracción (GPa)	Módulo elástico (GPa)
Óxido de aluminio	3.97	10.0	360
Fibra de carbono (basada en Poliacrilonitrilo)	1.75	3.5	30
“E-glass” (fibra de vidrio unidireccional)	2.58	3.4	22
Kevlar-29	1.44	2.8	122
Molibdeno	10.2	2.2	327
Poliéster	1.4	0.2	4.3
Carburo de silicio	3.0	20.0	150
Acero (alta tracción)	7.9	2.3	210
Titanio	4.5	8.3	116
Tungsteno	19.3	2.9	21.1
UHMWPE (Polietileno de ultra alto peso molecular)	0.97	2.6	210

La fibra de vidrio es el refuerzo más utilizado debido a que produce mejoras significativas en la rigidez, resistencia y tenacidad a costos razonables. Los compuestos de polímero reforzado con fibra, conocidos por sus siglas en inglés como FRP “Fiber Reinforced Polymers”, son materiales estructurales que ofrecen propiedades específicas superiores (resistencia y módulo), mayor vida útil y mayor eficiencia en comparación a los metales estructurales convencionales. Los FRP son comúnmente utilizados en la industria aeroespacial, en la fabricación de turbinas eólicas, marinas y artículos deportivos con un uso emergente a gran escala en la industria automotriz y en ciertas aplicaciones de ingeniería civil [3].

En el caso de los polímeros termoplásticos, los compuestos reforzados con fibras se pueden clasificar según la longitud del refuerzo por su efecto sobre las propiedades mecánicas de la pieza. Se distinguen así cuatro grupos: Plásticos Reforzados con Fibras Cortas, Termoplásticos con Fibras Largas, Termoplásticos con “Mat” de Fibras al Azar y Plásticos Reforzados con Fibras Continuas, reconocidos por sus siglas provenientes de sus nombres en inglés SFRP, LFT, GMT y CFRP, respectivamente. En la Figura 1 se muestra un esquema representando el rol de la longitud de fibra sobre la resistencia, módulo de Young y tenacidad al impacto de compuestos basados en Polipropileno [4].



*Figura 1. Propiedades mecánicas de los compuestos termoplásticos en función de la longitud de fibra.*

Un compuesto de Polipropileno (PP) es el material que se obtiene a partir de Polipropileno Homo y/o Copolímero, mediante el proceso de extrusión y mezclado con diferentes componentes para modificar/mejorar sus propiedades, ampliando notablemente el campo de aplicaciones del PP. La necesidad de modificar propiedades se basa en las distintas y variadas aplicaciones en las que pueden ser utilizados estos compuestos. Los componentes que se agregan mayoritariamente son: cargas minerales en forma de polvo, modificadores de impacto, fibra de vidrio, aditivos de protección para requerimientos específicos, pigmentos, etc.

Los compuestos de PP son utilizados principalmente en la producción de piezas para industria automotriz y en aplicaciones industriales. En todos los casos priman las consideraciones técnicas, como una mayor o menor rigidez o ductilidad, junto con requisitos estéticos de color, textura y brillo superficial [5].

Los compuestos de PP se utilizan en la industria automotriz para piezas muy variadas, ya que su bajo peso junto a sus excelentes propiedades mecánicas y estéticas, han contribuido a la reducción del peso de los vehículos y, por consiguiente, a mejorar su eficiencia energética. Algunos ejemplos de aplicaciones dentro de la industria autopartista se presentan en la Figura 2. Dentro de los usos de los compuestos de PP encontramos:

- Paragolpes
- Paneles de puerta
- Paneles de instrumentos
- Piezas bajo capot, componentes del conjunto de climatización.
- Consolas, bajo asiento, pilares y baguetas externas.



Figura 2. Ejemplos de aplicaciones de compuestos de PP en la industria automotriz: (a) tableros; (b) paragolpes; (c) paneles de puerta y (d) baguetas externas.

Por último, las aplicaciones industriales pueden ser piezas para electrodomésticos, piezas plásticas para uso en construcción, revestimientos de tuberías de petróleo, muebles, o elementos decorativos [5].

## 2.2 Final de vida útil

Hoy en día los compuestos termoplásticos están creciendo más rápidamente en el sector de la automoción. Esto se debe al hecho de que los FRP se pueden utilizar de manera eficiente para componentes estructurales y semiestructurales que conforman las partes del interior del automóvil [3].

Cada año, miles de toneladas de materiales compuestos se fabrican en todo el mundo para una variedad de propósitos. Debido a los problemas ambientales y a la legislación, el reciclaje se está volviendo cada vez más importante en la producción de materiales compuestos. Las nuevas políticas legislativas en combinación con el uso cada vez mayor de compuestos de fibra de vidrio, obligan a la sociedad a reciclar estos materiales [6]. En la Figura 3 se muestran las estadísticas de reciclado de plástico en Argentina entre los años 2003 y 2020 con una tendencia creciente hacia el incremento de volumen de plásticos recuperado en los últimos dos años [7]. Esto pone de manifiesto la necesidad de implementar estrategias para lograr la revalorización de residuos plásticos.

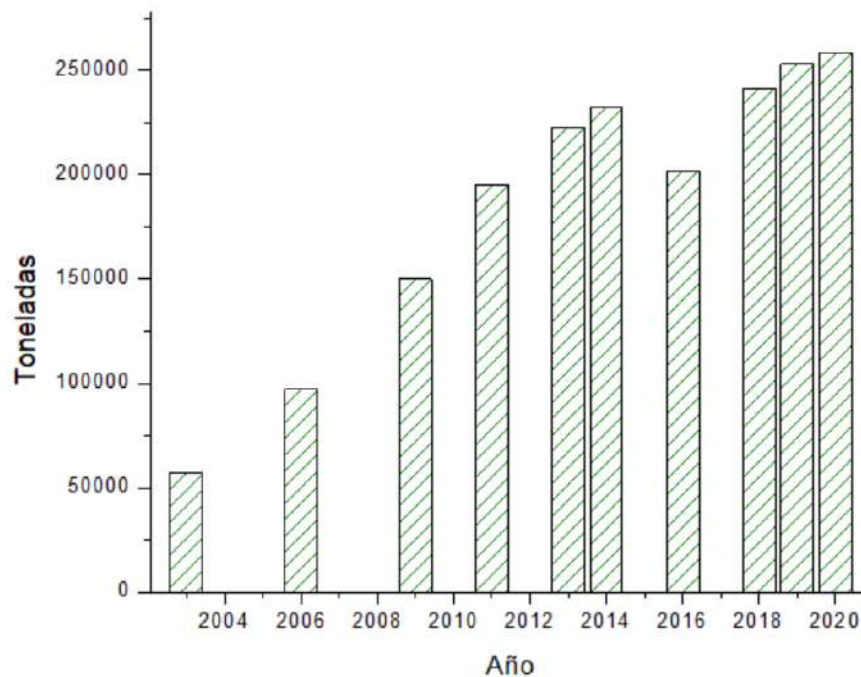


Figura 3. Estadísticas de reciclado de plásticos en Argentina (2003-2020)

La notable falta de reciclabilidad del material compuesto es crítica. Esto es un impedimento potencial para el desarrollo y el uso continuo de fibras y otros materiales compuestos en el mercado. Existen tres destinos diferentes para los desechos plásticos. Primero, se pueden reciclar o reprocesar en un material secundario [8], retrasando la disposición final. En segundo lugar, los plásticos se pueden destruir térmicamente. Hasta la fecha, prácticamente toda la destrucción térmica ha sido por incineración, con o sin recuperación de energía [9]. Por último, los plásticos se pueden desechar y contener en un sistema gestionado, como rellenos sanitarios, o dejarlos sin contener en basurales abiertos o en el entorno natural.

### 2.3 Reciclado de plásticos

El reciclado de plásticos es un método para reducir el impacto ambiental y el agotamiento de los recursos. Disminuye la cantidad de residuos en los rellenos sanitarios y los que se desechan indiscriminadamente en el medio ambiente. Así, también conduce a una reducción de problemas como la propagación de enfermedades y la contaminación del suelo, aire y cuerpos de agua. Es una de las opciones más importantes actualmente disponible para reducir estos impactos y representa una de las áreas más dinámicas de la industria del plástico en la actualidad.

Dentro de las etapas de reciclaje de plástico se distinguen la recolección, reciclado y clasificación. El primer paso involucra la separación en el hogar de los residuos en dos grupos básicos: residuos orgánicos e inorgánicos. En la etapa de reciclado se reciben los residuos plásticos mixtos compactados en fardos que son almacenados a la intemperie. Finalmente, se lleva a cabo una clasificación de los productos por tipo de plástico y color. Si bien esto puede hacerse manualmente, se han desarrollado tecnologías de clasificación automática, que se están utilizando en países desarrollados.

Los plásticos y los residuos secos no deben ser pensados como basura, sino como bienes con un valor económico. Su recolección, separación, valorización y reinserción en el circuito productivo promueven el desarrollo económico y una Economía Circular. Por el contrario, la Economía Lineal es el modelo más conocido donde las materias primas se utilizan para fabricar productos que luego de ser usados se desechan, creando así una necesidad interminable de materias primas en la cadena productiva.

En una Economía Circular, los materiales de los productos ya utilizados se recuperan y se emplean en la fabricación de nuevos productos, lo que reduce la necesidad de usar únicamente materias primas vírgenes. El modelo circular fue evolucionando a partir del concepto de sostenibilidad y su aplicación en la economía, la sociedad y el cuidado del ambiente. Los múltiples beneficios que ofrece, aportan la visión de una economía regenerativa y restaurativa para el futuro. Hoy en día, superar el tradicional esquema de “usar y tirar” de la economía lineal requiere de un cambio paradigmático hacia una economía circular, enfocada en reproducir el mecanismo biológico de la naturaleza. Para preservar el medio ambiente y al mismo tiempo satisfacer las demandas de consumo, se debe realizar un esfuerzo global y evolucionar hacia un modelo circular a través del consumo responsable fomentando el reciclado y la revalorización de los desechos plásticos.

### 2.3.1 *Reciclado de materiales compuestos*

Hay dos temas actuales principales de gestión de residuos para compuestos poliméricos: vertido de residuos plásticos y reciclaje térmico, químico y mecánico.

En el caso de los materiales compuestos de matriz termoplástica, las técnicas de reciclaje más comunes son el lavado, la molienda, la refundición y el remodelado. El tratamiento térmico implica la recuperación de la energía por incineración o combustión y se lleva a cabo cuando el lavado o la trituración no son técnica y/o económicamente viables. El reciclaje químico también se puede aplicar a los compuestos termoplásticos, pero es utilizado en gran escala en la industria porque los solventes usados son caros y causan otros problemas ambientales [10].

Los métodos de reciclado para materiales compuestos termoplásticos son:

1. **Reciclado mecánico:** el proceso de triturado mecánico es el único método empleado de forma comercial a escala industrial. Este método de reciclaje, es uno de los más utilizados para compuestos poliméricos reforzados con fibra, se conoce comúnmente como reciclaje físico. En este método, los compuestos poliméricos se muelen, reprocesan y combinan para producir un nuevo producto, materia prima u otro producto destinado a la misma o nueva aplicación [11].

El reciclado mecánico se inicia mediante el proceso de clasificación, donde la técnica manual y automatizada es el paso inicial. Luego, los desechos de material compuesto se reducen de tamaño mediante un proceso de trituración primaria [12]. Por lo general, esto implica el uso de un molino de corte o trituración de baja velocidad para reducir el material a gránulos de 50 a 100 mm de tamaño.

La etapa principal de reducción de tamaño se lleva a cabo utilizando un molino de martillos u otro de alta velocidad donde el material se muele en un producto más fino que varía desde un tamaño típico de 10 mm hasta partículas de menos de 50  $\mu\text{m}$  [13.14]. En el caso del compuesto termoplástico, este material de molienda se puede reprocesar por extrusión o moldeo por inyección. El método de reciclaje mecánico es especialmente adecuado para polímeros reforzados con fibras cortas ya que la disminución de las propiedades mecánicas inducida por la rotura de la fibra tiene un efecto menor [12.15.16].

2. **Reciclado químico:** esta vía de reciclado involucra la solvólisis como proceso principal que tiene como objetivo la degradación química de los desechos de polímeros en sus monómeros u otros productos químicos básicos [11]. El material resultante se puede utilizar para una nueva polimerización para obtener un producto nuevo o relacionado [17]. El producto obtenido es una mezcla de fibras, líquido orgánico (monómeros) y disolventes [13.18].

3. **Reciclado térmico:** se puede clasificar en dos grandes tipos: pirólisis y lecho fluidizado [11]. Ambos procesos enfatizan la recuperación de todo tipo de fibras y rellenos a expensas de la matriz. Esto se debe a que en estos métodos, la matriz

polimérica se volatiliza en polímeros de bajo peso molecular y gases como dióxido de carbono, hidrógeno, metano y una fracción de petróleo.

La técnica de pirólisis tiene algunas ventajas como las siguientes: no se utilizan disolventes y los gases producidos pueden reutilizarse para suministrar la energía necesaria para el proceso. Las fibras de vidrio recuperadas se pueden reutilizar de la misma forma que las partículas gruesas obtenidas mediante la técnica de reciclado mecánico [13].

## 2.4 Consecuencias del reciclado mecánico

### 2.4.1 Ruptura de fibras

La ruptura de fibras durante el procesamiento de materiales termoplásticos es un aspecto fundamental que se debe minimizar para optimizar las propiedades mecánicas. Se ha demostrado experimentalmente que la mayor parte de la ruptura de fibras ocurre durante la fusión del polímero en el procesamiento del material [19]. Sin embargo, cuando el material es reciclado, está sometido a un nuevo procesamiento, es decir, molienda y nueva fusión. El reprocesamiento es una operación en la cual un polímero experimenta ciclos repetidos de procesamiento, ocasionando variación o degradación significativa de sus propiedades. Durante la extrusión los polímeros experimentan cizalla y altas temperaturas que causan degradación térmica, mecánica y química, los cuales pueden provocar significativos cambios, no solo en las propiedades reológicas de la masa fundida, sino también en las propiedades mecánicas del producto final.

Al diseñar un material compuesto reforzado con fibras, deben tomarse en consideración muchos factores, incluyendo longitud, diámetro, orientación, fracción volumétrica y propiedades de las fibras, así como las propiedades de la matriz y de la adhesión entre ambas. Las fibras pueden ser cortas, largas o incluso continuas. Sus dimensiones suelen caracterizarse en función de su relación de esbeltez ( $l/d$ ), donde  $l$  es la longitud de la fibra y  $d$  su diámetro.

La resistencia del material compuesto se mejora en función de la relación de esbeltez. Con frecuencia, las fibras se fracturan debido a defectos superficiales. Al hacer que los diámetros sean tan pequeños como sea posible, las fibras tienen menos área superficial y, en consecuencia, menos defectos que pudieran propagarse durante el proceso o bajo carga. También se prefieren las fibras largas, ya que los extremos de una fibra soportan menos carga que el resto; en consecuencia, cuantos menos extremos existan, mayor será la capacidad de absorción de carga de las fibras [3].

El procesamiento del material inicia los mecanismos de ruptura de fibras. Las longitudes de las fibras resultantes después del proceso de extrusión dependen de las condiciones de procesamiento, así como de las propiedades del material. Tres mecanismos de ruptura pueden distinguirse cuando se procesan polímeros termoplásticos reforzados con fibras en

máquinas de extrusión [20], que involucran interacciones fibra-fibra, fibra-polímero y fibra-máquina.

La longitud de la fibra,  $l$  determinará en gran medida las propiedades finales del compuesto, de manera que se requiere una longitud crítica,  $l_c$  para una transferencia adecuada de la carga aplicada a las fibras por la matriz.

Si la longitud de la fibra  $l$  es inferior a  $l_c$ , el refuerzo no será eficiente ya que la matriz se deforma alrededor de la fibra de modo que disminuye la transferencia del esfuerzo. En este caso, la fibra nunca alcanza su resistencia máxima y la falla ocurre en la matriz o bien en la interfase con la fibra. Si  $l$  es más larga que aproximadamente  $15l_c$ , el comportamiento puede considerarse como el de fibra continua [3]. Según el modelo de Kelly-Tyson la resistencia del compuesto aumenta en función de  $l$  hasta llegar a  $l_c$ , valor a partir del cual se mantiene constante, este fenómeno se puede observar esquemáticamente en la Figura 4. De esta manera, la ruptura de fibras podría analizarse en función del número de ciclos de fusión (con parámetros de fusión fijos) y establecer el número de ciclos umbral por encima del cual no se modifica significativamente la distribución de longitudes de fibra.

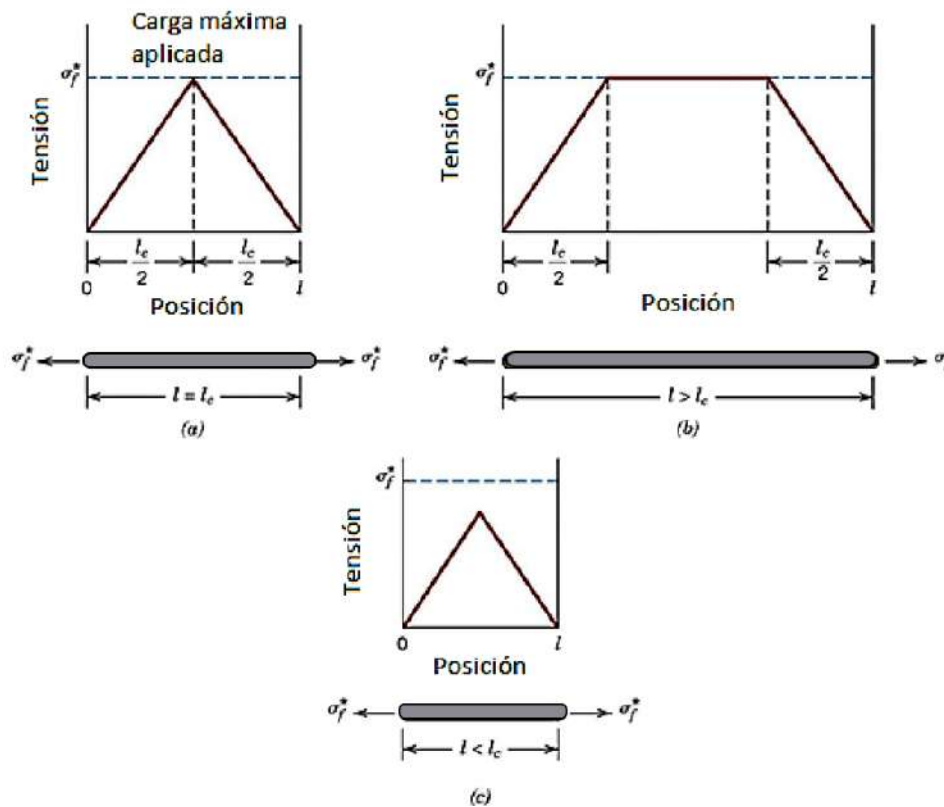
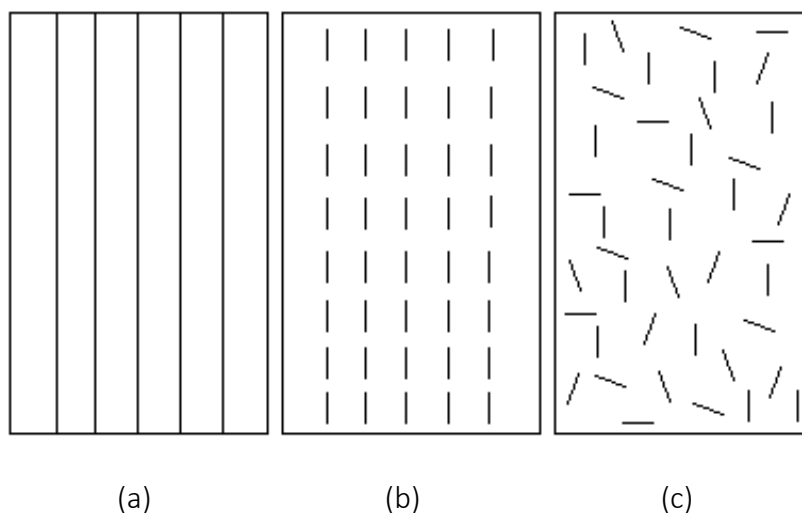


Figura 4. Perfiles tensión-posición.

Debido a que las fibras que actúan como refuerzo son frágiles, comienzan a fracturarse cuando se alcanza su valor resistencia a la tracción  $\sigma_f$ . No obstante, debido a la natural variación aleatoria de las resistencias a la tracción de las fibras individuales, estas fracturas resultarán por encima de un amplio rango de fuerzas aplicadas. Aun cuando se fracturan las fibras, el compuesto por sí solo puede sobrevivir. La matriz continúa deformándose plásticamente, mientras que las piezas rotas de fibra permanecen enlazadas a la matriz. Así, los filamentos rotos continúan desempeñando alguna función de refuerzo. Todo este

análisis se basa en la suposición de enlaces de alta calidad entre la fibra y la matriz. Si el enlace es débil, las uniones entre la fibra y la matriz se rompen, resultando en la extracción de fibra. Sin ningún enlace entre la fibra y la matriz, la carga no puede transferirse a las fibras y la matriz se comporta como si no estuviera reforzada [2].

La orientación de las fibras también juega un rol importante en las propiedades de las fibras. Con respecto a la orientación existen dos situaciones extremas: (1) alineación paralela de los ejes longitudinales de las fibras y (2) alineación al azar. Las fibras continuas normalmente se alinean (Figura 5 a), mientras que las fibras discontinuas se pueden alinear (Figura 5 b) o bien se pueden orientar al azar (Figura 5 c) o alinearse parcialmente. Las fibras uniaxiales hacen que el compuesto tenga significativamente más capacidades de refuerzo en la dirección longitudinal que en la transversal debido a la alineación casi perfecta de las fibras. Las fibras cortas orientadas en forma aleatoria son isotrópicas, proporcionando fundamentalmente las mismas propiedades en todas las direcciones. Debido a que las fibras son más pequeñas y sólo una pequeña fracción se alinea a cualquier dirección de carga aplicada, el efecto de refuerzo máximas son menores que en los compuestos uniaxiales.



*Figura 5. Representaciones esquemáticas de compuestos reforzados con fibras (a) continuas y alineadas, (b) discontinuas y (c) discontinuas y orientadas al azar.*

#### 2.4.2 Degradación de la matriz

Además de la ruptura del refuerzo durante los ciclos de procesamiento debe considerarse la degradación de la matriz. Esta última cumple un rol importante ya que soporta las fibras y las mantiene en su posición correcta, transfiere la carga a las fibras, las protege contra daños durante su manufactura y uso del material compuesto y evita la propagación de las grietas en las fibras hacia todo el resto del material. El reprocesamiento de plásticos, realizado bajo severas condiciones de cizallamiento a alta temperatura, y con presencia de oxígeno e impurezas, podría conducir a marcadas degradaciones termo-oxidativas y

termomecánicas de los materiales y consecuentemente a la pérdida de propiedades. Los mecanismos propuestos para la degradación térmica y oxidativa del PP se ilustran en la Figura 6 [21].

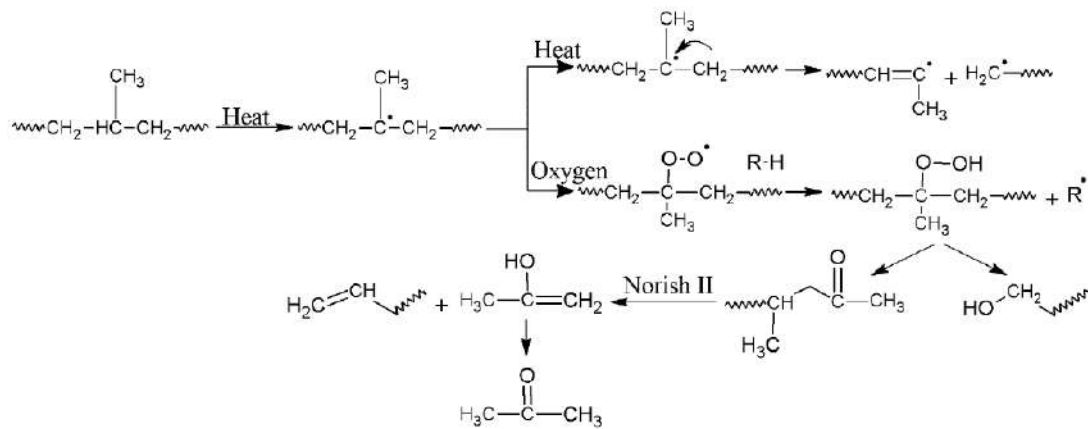


Figura 6. Ilustración esquemática de las diversas reacciones que pueden ocurrir durante procesos térmicos y oxidativos.

La degradación termomecánica involucra escisiones de cadena del PP promovidas por su entrelazamiento y los esfuerzos de corte durante su procesamiento. La degradación química ocurre cuando el material virgen, al exponerse al calor o radiación UV, sufre una degradación termo oxidativa que tiene lugar normalmente en el átomo de carbono terciario presente en la unidad repetitiva del polímero. En una primera instancia, se forma un radical alquilo por la escisión del enlace C-H y éste reacciona con oxígeno seguido por la ruptura de cadena para producir aldehídos y ácidos carboxílicos.

A su vez, algunos trabajos relacionados con materiales poliméricos reciclados justifican la disminución en el peso molecular del polímero o escisiones de la cadena a causa de los múltiples procesos termomecánicos [22]. Es decir que las cadenas de PP más largas se someten a la ruptura producto de su procesamiento lo cual contribuye en forma significativa a la caída en el peso molecular.

En base a los fenómenos de degradación y ruptura del refuerzo que ocurren durante el procesamiento de materiales compuestos es imperativo realizar una adecuada caracterización fisicoquímica del material que permita correlacionar las propiedades íntimamente ligadas a la estructura molecular o microestructura del polímero.

### 2.5 Objetivos

El objetivo principal de este trabajo fue desarrollar estrategias para la revalorización de residuos basados en materiales compuestos de matriz polimérica termoplástica reforzada con fibras cortas de vidrio. Para cumplir con este objetivo se llevó a cabo el estudio del efecto de los ciclos de extrusión/reciclado sobre el comportamiento reológico, la ruptura de fibras y propiedades mecánicas del material.

Finalmente, con el fin de desarrollar parámetros de calidad para la fabricación de nuevas piezas, se llevó a cabo el análisis del efecto de la composición material virgen/reciclado sobre las propiedades finales del compuesto.

### 3 Experimental

#### 3.1 Material

Se utilizó Polipropileno reforzado con 20% en peso de fibras cortas de vidrio (PP20FV), suministrado por la empresa PETROKEN (BJ 5216 B).

#### 3.2 Procesamiento

##### 3.2.1 Efecto de los ciclos de extrusión

Para simular las condiciones de reciclado se procesó el material repetidas veces utilizando una extrusora monotornillo de diámetro de camisa de 18 mm y relación longitud/diámetro de 25. Se aplicó un perfil de temperaturas: 80°C-160°C-170°C-200°C a una velocidad de rotación de tornillo de 50 rpm obteniendo un caudal de 2,4 kg/hr. El ciclo de procesamiento se muestra en forma esquemática en la Figura 7.

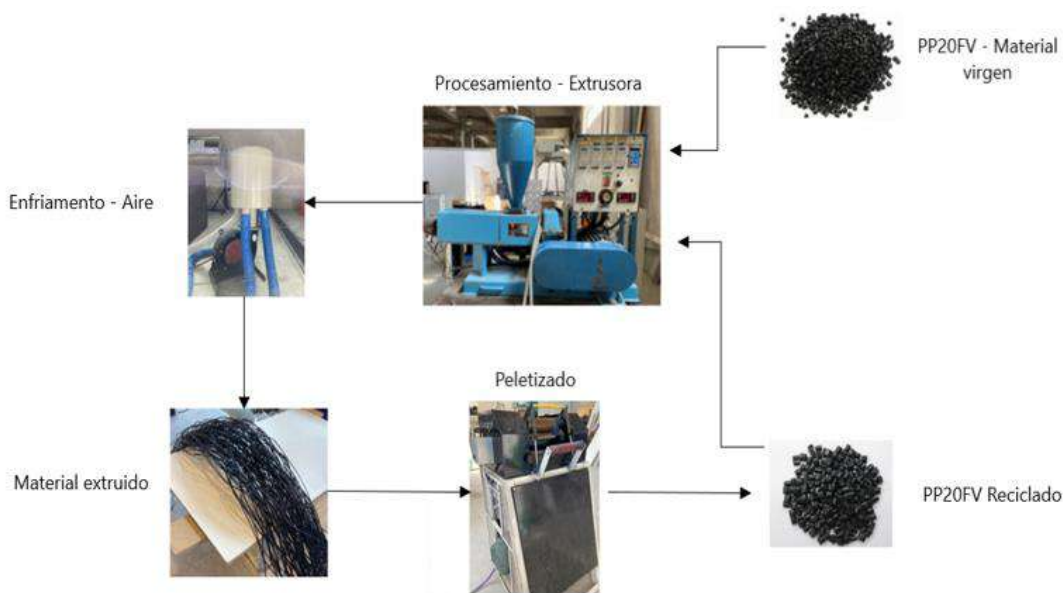


Figura 7. Ilustración esquemática del proceso de reciclaje.

El material virgen fue extruido y enfriado con un sistema de aire frío. Luego se peletizó para finalmente volver a extruirlo. El material se procesó reiteradas veces hasta alcanzar 20 ciclos y se realizaron paradas durante el procesamiento para obtener muestras de aproximadamente 400 gr correspondientes a 1, 5, 9, 13 y 20 ciclos de extrusión. Se asignó una nomenclatura alfanumérica para describir las muestras obtenidas donde el número (0,1,5,9,13 y 20) designa la cantidad de ciclos de procesamiento y la letra "P" hace referencia a las pasadas/ciclos de extrusión. Por ej., el material PP20FV-5P corresponde al PP20FV con 5 ciclos de extrusión.

### 3.2.2 *Diseño de parámetros de calidad*

El material compuesto que se sometió a 20 ciclos de extrusión (PP20FV-20P) fue reprocesado con material virgen (PP20FV) bajo las mismas condiciones de extrusión descritas en la sección 3.2.1. Se analizaron muestras con las siguientes proporciones en peso entre PP20FV / PP20FV-20P: 0/100; 25/75; 50/50, 75/25 y 100/0.

## 3.3 Técnicas experimentales de caracterización

### 3.3.1 *Caracterización Morfológica*

#### 3.3.1.1 *Contenido de fibras*

Se colocaron 5 gr de gránulos en un recipiente cerámico y se extrajeron las fibras luego de la pirólisis del polímero en un horno eléctrico a 600 °C durante 6 horas. En la Figura 8 puede observarse el equipamiento utilizado y las fibras extraídas.



(a)

(b)

Figura 8. (a) Horno eléctrico (mufla), (b) fibras de PP20FV.

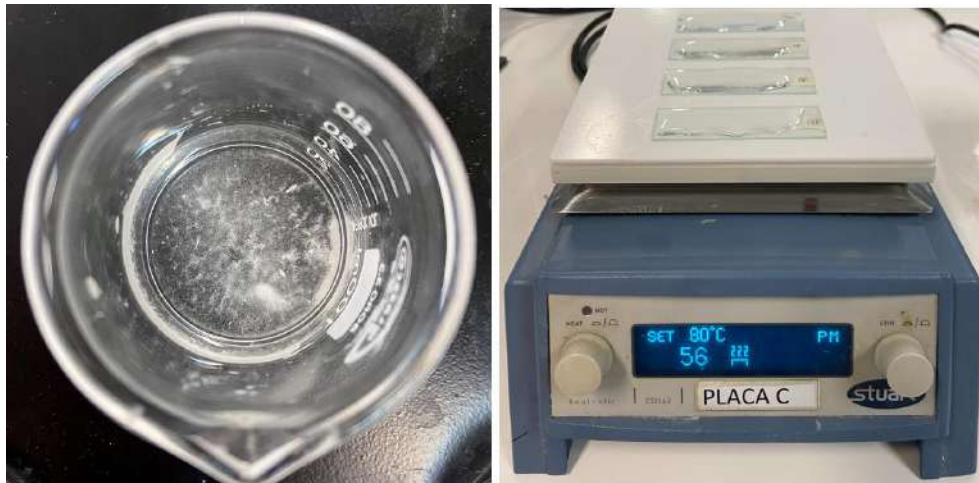
Se analizaron 2 muestras de los materiales obtenidos luego de los ciclos de reprocesamiento estudiados para calcular el contenido de fibra mediante la siguiente ecuación:

$$CF(\% \text{ en peso}) = \frac{\text{peso de las fibras (gr)}}{\text{peso del compuesto (gr)}} \times 100 \quad (6)$$

El contenido de fibras de todas las muestras se mantuvo en un rango de  $19,30 \pm 0,15 \%$ .

### 3.3.1.2 Determinación de la ruptura de fibras por el reprocesamiento

Se pesaron 50 mg de las fibras obtenidas a través del proceso descrito en la sección 3.3.2 para dispersarlas en un vaso de precipitado de vidrio con 40 ml de agua destilada. La suspensión se agitó en forma manual utilizando una cuchara metálica de laboratorio, las fibras dispersas pueden observarse en la Figura 9 (a). Luego de agitar, se recogió la suspensión con la cuchara y se vertió en un portaobjetos de microscopio. El portaobjetos de vidrio se colocó sobre una placa calefactora a  $80^\circ\text{C}$  para evaporar el agua (Figura 9 (b)).



(a)

(b)

**Figura 9. (a) Fibras dispersas en agua destilada, (b) placa calefactora.**

Luego de evaporar el agua por completo, se tomaron micrografías utilizando un microscopio óptico LEICA DMI3000 M (Figura 10), con el fin de medir la longitud de las fibras de cada muestra.

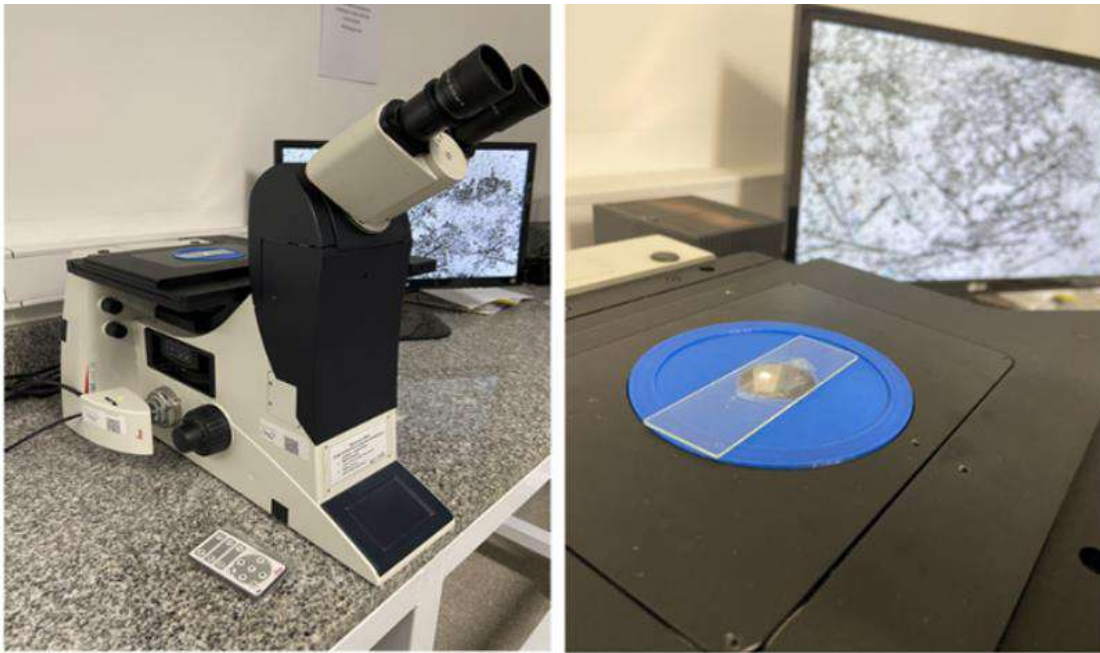


Figura 10. Microscopio óptico LEICA DMI3000 M.

Una vez obtenidas las fotografías, al menos 1000 fibras de cada muestra se midieron manualmente a través del software Image J para el análisis estadístico de longitud. La Figura 11 ejemplifica las micrografías utilizadas para las mediciones de longitud correspondientes al material virgen sin procesar.



Figura 11. Micrografías típicas utilizadas para las medidas de longitud.

Las distribuciones de longitud de fibra se obtuvieron a partir de la regla de Sturges [23], calculando el número de intervalos de longitud de fibra. Se obtuvieron la frecuencia absoluta ( $N_i$ ), que representa el número de fibras presentes en cada rango o ancho de clase y el punto medio de cada intervalo ( $l_i$ ). La longitud de fibra fue representada por el

promedio en número ( $Ln$ ) y el promedio en peso ( $Lw$ ) calculados mediante las ecuaciones 7 y 8, respectivamente.

$$Ln = \frac{\sum Ni \cdot li}{N} \quad (7)$$

$$Lw = \frac{\sum Ni \cdot li^2}{\sum Ni \cdot li} \quad (8)$$

### 3.3.2 Caracterización térmica

#### 3.3.2.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés “Differential Scanning Calorimetry”) se utilizó para el estudio y determinación de diversas propiedades térmicas de los materiales obtenidos: temperatura de fusión ( $T_m$ ), entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ ), y grado de cristalinidad ( $X_c$ ). Este último se calculó empleando la ecuación, que considera las áreas de los picos de fusión de cada polímero:

$$X_{ci} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H^0_m \cdot \Phi} \cdot 100 \% \quad (9)$$

donde el subíndice  $i$  indica cada polímero en la mezcla,  $\Phi$  es la fracción másica del polímero en la mezcla,  $\Delta H_m$  es la entalpía de fusión de la fase polimérica en la mezcla y  $\Delta H^0_m$  es el calor de fusión de equilibrio asociado a un cristal perfecto, es decir 100% cristalino. Este valor fue tomado de bibliografía, siendo 209 J/g para el Polipropileno isotáctico [24].

Para este análisis se utilizó el instrumento DSC Q2000 V24 y el programa de temperatura empleado consistió en tres pasos: un primer calentamiento desde 25°C hasta 250 °C a una velocidad de 10°C.min<sup>-1</sup>, seguido de un enfriamiento hasta 25°C, a 10°C min<sup>-1</sup>. Finalmente, se llevó a cabo un segundo calentamiento desde 25°C hasta 250 °C a 10 °C.min<sup>-1</sup>.

A partir del primer calentamiento se obtuvieron los valores de  $T_m$  y  $\Delta H_m$  de cada material para determinar el grado de cristalinidad.

#### 3.3.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Se realizó un análisis gravimétrico térmico (TGA) para estudiar la estabilidad térmica de los compuestos con el instrumento TGA Q500 V20. Las muestras de entre 15 y 30 mg se colocaron en crisoles de platino en un rango de temperatura entre 35°C y 900 °C con una

velocidad de calentamiento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  en atmosfera de nitrógeno. A partir de análisis de la derivada de la masa residual en función de la temperatura (DTGA) se localizaron las posiciones de los picos correspondientes a la temperatura de máxima velocidad de degradación térmica del polímero ( $T_{\text{deg}}$ ).

### 3.3.3 Caracterización reológica

#### 3.3.3.1 Índice de fluidez

El índice de fluidez se determinó para cada una de las muestras empleando el plastómetro CEAST MF10 (Figura 12). Se utilizaron 5 g de material aplicando una temperatura de  $230^{\circ}\text{C}$  con un peso de 2,16 kg según norma D 1238-04.



Figura 12. Plastómetro CEAST MF10.

#### 3.3.3.2 Reometría Capilar

Se utilizó un reómetro capilar INSTRON SR50 para estudiar el comportamiento reológico de las muestras (Figura 13).

La reometría capilar se utiliza en un rango de altas velocidades de deformación con una dependencia lineal entre el logaritmo de la viscosidad y el logaritmo de la velocidad de deformación. El flujo que se desarrolla en este tipo de reometría es el de corte simple estacionario por presión en un conducto circular.



Figura 13. Reómetro Capilar INSTRON SR50.

Las pruebas se realizaron a 230 °C y diferentes velocidades de corte (200, 500, 1000, 1500 y 2000  $\text{seg}^{-1}$ ). Para ello se emplearon 30 g de material en cada análisis.

Se utilizaron dos capilares con 1 mm de diámetro ( $D_c$ ) y longitudes de 5 y 20 mm ( $L_c$ ). El reservorio tiene 15 mm de diámetro ( $D_r$ ) y 300 mm de longitud ( $L_r$ ).

Se midió en forma experimental el caudal del polímero que fluye a través de cada uno de los capilares y la presión necesaria dentro del reservorio para hacer fluir el material a una velocidad de flujo determinada. Dentro de los cálculos que realiza el equipo se obtuvo la velocidad de flujo del material a través de los capilares contemplando el caudal de material en función del área transversal del reservorio y la velocidad de bajada de la travesa (ecuación 10). A su vez, se calculó la velocidad de corte en la pared del capilar considerando un comportamiento tipo fluido newtoniano (ecuación 11).

$$Q = V \cdot \pi \cdot \left(\frac{D_r}{2}\right)^2 \quad (10)$$

$$\dot{\gamma}_{RCN} = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot R_C^2} \quad (11)$$

Por último, se aplicaron las correcciones de Bagley y Rabinowitsch para restar la caída de presión adicional en la entrada del capilar ( $\Delta P_c$ ) y corregir la velocidad de corte en la pared para un fluido que exhibe un comportamiento tipo ley de la potencia (fluido pseudoplástico).

A partir de la corrección de Bagley se obtiene el esfuerzo de corte corregido en la pared del capilar como:

$$\tau_{RC-corr} = \frac{\Delta P_c}{\frac{L_c}{D_c} \cdot 4} = \frac{m}{4} \quad (12)$$

Donde  $m$  es la pendiente de la recta  $\Delta P_{tot}$  vs.  $L_c/D_c$ .

A su vez, se aplicó la corrección de Rabinowitsch para obtener la velocidad de corte en la pared del capilar para un fluido pseudo plástico.

$$\dot{\gamma}_{RC-corr} = \frac{\dot{\gamma}_{RCN} \cdot \left(3 + \frac{\log \dot{\gamma}_{RCN}}{\tau_{RC-corr}}\right)}{4} = \frac{\dot{\gamma}_{RCN}}{4} \cdot \left(3 + \frac{1}{n}\right) \quad (13)$$

Se realizó un gráfico  $\log \tau_{RC-corr}$  vs.  $\log \dot{\gamma}_{RCN}$  para obtener la pendiente  $n$  de la aproximación lineal de los puntos experimentales obtenidos.

Finalmente, la viscosidad se calculó siguiendo la siguiente expresión:

$$\mu = \frac{\tau_{RC-corr}}{\dot{\gamma}_{RC-corr}} \quad (14)$$

Para cada uno de los valores de viscosidad se encontraron los valores de velocidad de corte corregida lo que permitió obtener gráfico  $\log \mu$  vs.  $\log \dot{\gamma}_{RC-corr}$  correspondiente a la zona de dependencia tipo ley de la potencia.

### 3.3.4 Caracterización mecánica

#### 3.3.4.1 Preparación de probetas

Las probetas para los distintos ensayos mecánicos fueron preparadas a partir de láminas obtenidas por moldeo por compresión de los pellets extruidos para cada condición de reprocesamiento y parámetros de calidad. Se utilizó el siguiente ciclo de moldeo por compresión: 10 min sin presión a 200°C; 10 min a 200°C y 50kg.cm<sup>-2</sup>, enfriamiento de moldes por circuito de agua hasta temperatura ambiente manteniendo 50kg.cm<sup>-2</sup>, y finalmente el desmole. Luego, las probetas fueron maquinadas por corte con sacabocado con la geometría requerida para cada tipo de ensayo.

#### 3.3.4.2 Tracción uniaxial

Se realizaron ensayos de tracción uniaxial en una máquina de ensayos universales INSTRON EMIC 23-50. Para ello, se emplearon probetas tipo IV, según norma D 638 -03, que fueron extraídas de placas moldeadas por prensado (Figura 14). Para cada muestra se registró el espesor y el ancho en 3 puntos distintos de la sección central de la probeta.

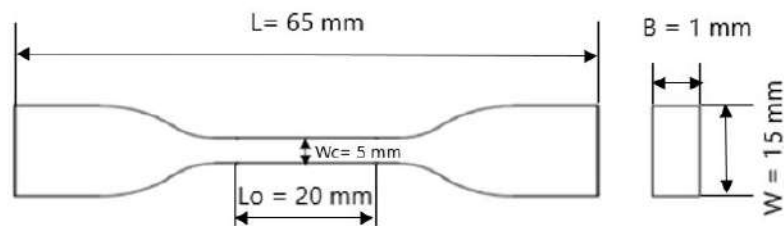


Figura 14. Geometría y dimensiones de las probetas para ensayos de tracción uniaxial.

Se ensayaron al menos 6 probetas correspondientes a cada material con diferentes números de ciclos de extrusión. La velocidad de separación de mordazas fue de 1 mm/min a temperatura y humedad ambiente (23 °C y 65% HR) con una separación inicial de 20 mm. A partir de los valores fuerza vs. desplazamiento se calcularon las curvas tensión-deformación para determinar el módulo de Young ( $E$ ), la tensión máxima ( $\sigma_m$ ) y deformación a la rotura ( $\epsilon_b$ ).

### 3.3.4.3 Flexión en 3 puntos

El ensayo de flexión en 3 puntos se utilizó para calcular el Módulo de Flexión a partir de los datos fuerza-desplazamiento para cada una de las muestras analizadas. Se llevó a cabo en una máquina INSTRON EMIC 23-50 a temperatura y humedad ambiente (23 °C y 65% HR), con una velocidad de travesa de 1 mm/min siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM D790-98. Las dimensiones de la muestra fueron de 50,8 mm x 12,7 mm x 1 mm y se mantuvo una longitud entre apoyos de 25,4 mm. En la Figura 15 se puede observar en forma esquemática las dimensiones y forma de la probeta utilizada.

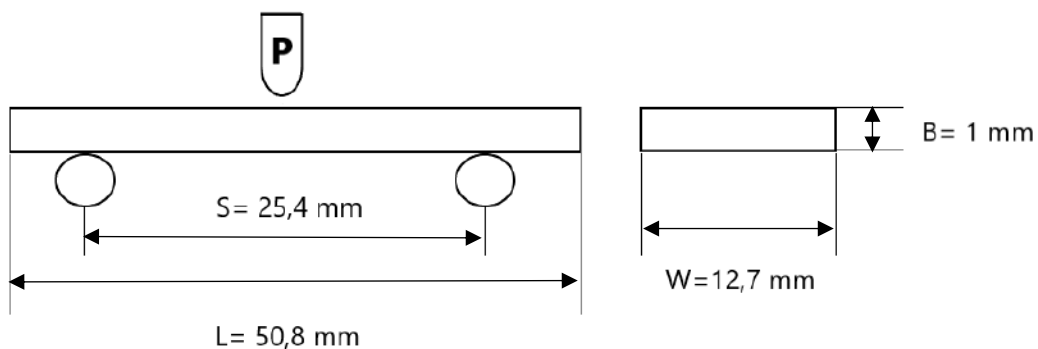


Figura 15. Geometría y dimensiones de las probetas para ensayos de flexión en tres puntos.

El módulo de flexión  $Ef$  fue calculado a través de la siguiente ecuación:

$$Ef = \frac{S^3 \cdot m}{4 \cdot w \cdot b^3} \quad (15)$$

Donde  $S$  es la distancia entre apoyos,  $w$  es el ancho de la probeta,  $b$  el espesor y  $m$  es la pendiente de la curva carga-extensión.

### 3.3.4.4 Comportamiento a la fractura

Se realizaron ensayos bajo el modo I de fractura en un equipo de ensayos universales INSTRON EMIC 23-50 a temperatura y humedad ambiente (23 °C y 65% HR) con una velocidad de desplazamiento de travesa de 10 mm/min siguiendo los lineamientos de la norma D 5045-99.

Se emplearon probetas de geometría rectangular de 50 mm x 25 mm y 1 mm de espesor con doble entalla aguda (DDENT) extraídas de placas moldeadas por prensado (Figura 16). Las mismas se entallaron con una cuchilla manteniendo una relación  $a/W$  de 0.5.

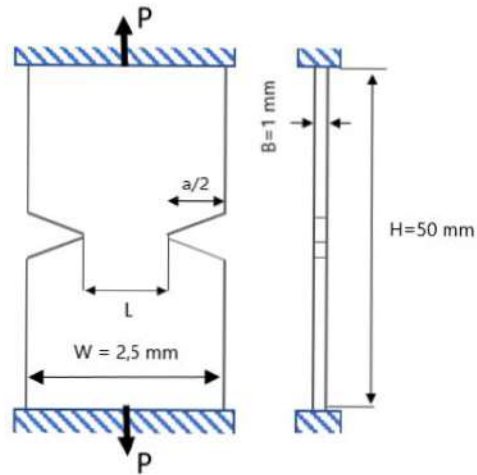


Figura 16. Geometría y dimensiones de las probetas utilizadas en ensayos de fractura.

Para muestras DDENT, DL se define como la relación entre el desplazamiento máximo y la longitud inicial del ligamento (L). De acuerdo con el valor de DL, el comportamiento a la fractura se clasifica como fractura frágil ( $DL < 0.1$ ), con inestabilidad dúctil ( $0.1 < DL < 0.15$ ), post-fluencia ( $0.15 < DL < 1$ ), post-fluencia y desgarramiento secuencial ( $1 < DL < 1.5$ ) y formación de cuello ( $DL > 1.5$ ).

En este trabajo se analizaron las muestras en régimen semi-frágil. Este régimen es característico del comportamiento de los materiales en transición dúctil-frágil, en el cual probetas idénticas se rompen consumiendo niveles de energía muy distintos. Se han utilizado metodologías para evaluar la resistencia a la fractura como el método de la Integral-J [25].

El valor de la Integral-J en la inestabilidad ( $J_c$ ) se utilizó para evaluar la tenacidad de los materiales que presentaron curvas carga-desplazamiento con una brusca caída de carga en el punto de fractura, es decir, un comportamiento de falla cuasi-frágil o en el régimen de transición dúctil-frágil.

Bajo régimen de comportamiento elástico no lineal y para probetas DDENT con entallas profundas (de  $0.45 < a/W < 0.55$ ),  $J_c$  puede evaluarse a través de la ecuación en el punto de inestabilidad de carga:

$$J_c = \frac{\eta \cdot U_{tot}}{B \cdot (W - a)} \quad (16)$$

Donde  $U_{tot}$  es la energía de fractura hasta el punto de inestabilidad, es decir, el área bajo la curva carga-desplazamiento, B es el espesor de las muestras analizadas y  $\eta$  es un factor geométrico que para las probetas DDENT se expresa como [26]:

$$\eta = -0,6 + 5,99 \cdot \left(\frac{a}{W}\right) - 7,42 \cdot \left(\frac{a}{W}\right)^2 + 3,29 \cdot \left(\frac{a}{W}\right)^3 \quad (17)$$

## 4 Resultados

### 4.1 Efecto de ciclos de extrusión

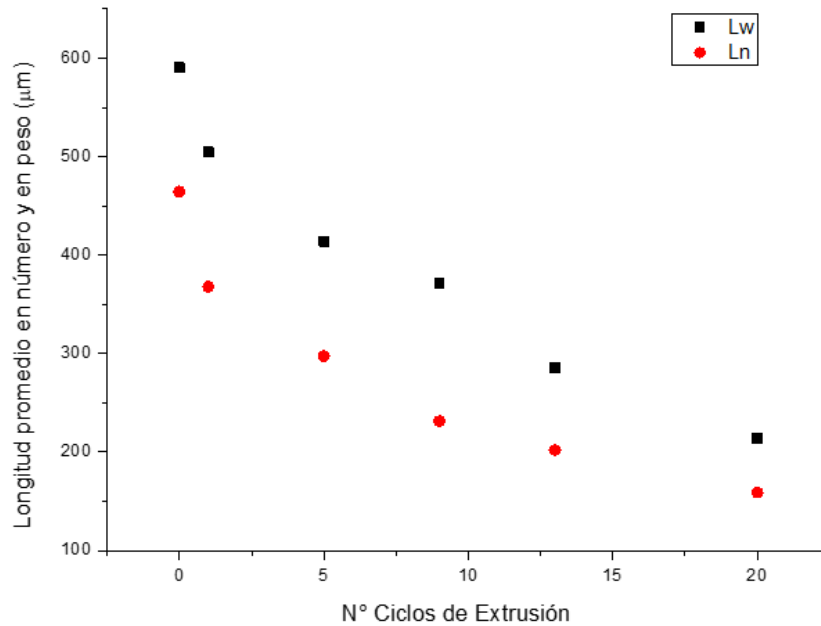
En este capítulo se estudia el efecto de los ciclos de extrusión sobre la ruptura de fibras, el comportamiento reológico y las propiedades térmicas y mecánicas del material compuesto.

#### 4.1.1 *Propiedades morfológicas*

La disminución de la longitud de fibra puede estar promovida por la degradación del refuerzo causada por la temperatura alcanzada en el procesamiento del material. Un reporte evidencia que el proceso de reciclaje térmico de compuestos termoplásticos de fibra corta conduce a una disminución de la longitud de la fibra. Las interacciones fibra-fibra, fibra-matriz y los esfuerzos de cizalla presentes durante el procesamiento provocan fuerzas que causan la ruptura del refuerzo, resultando en longitudes más cortas. La resistencia de la fibra de vidrio es muy sensible al rango de temperaturas utilizadas en la extrusión del polipropileno. Debido a su menor resistencia, se espera que las fibras de vidrio recicladas sufran una mayor reducción de longitud durante el reprocesamiento por extrusión que las fibras de vidrio sin reciclar [18.19].

Existen ciertos estudios reportados acerca de la evolución de la longitud de fibra con el reprocesamiento de materiales compuestos. Von Turkovich y Erwin [20] caracterizaron la rotura de fibras cortas de vidrio en una matriz de Polietileno (PE) utilizando una extrusora monotornillo. Demostraron que la zona de fusión era el sitio preferencial de ruptura. De hecho, diferentes mecanismos pueden estar involucrados, como la formación de haces o manojos de fibras, que cuando existen se disocian en fibras individuales por ruptura y erosión. Finalmente, estos autores determinaron que la ruptura de las fibras individuales se desarrolla por el mecanismo de pandeo [5] y por interacciones fibra-fibra. Por otro lado, Gupta y col [29] investigaron el grado de rotura de fibras de vidrio durante el procesamiento de PP reforzado con una extrusora monotornillo y moldeo por inyección. Reportaron que la mayor parte de la rotura de la fibra se produjo en la zona de fusión del material y que el desgaste de la fibra ocurre predominantemente durante la fusión en la interfaz sólido-fundido en el proceso de extrusión e inyección.

Con el objetivo de determinar la ruptura de fibras, se determinaron los valores de longitud de fibra promedio en número y en peso de las diferentes muestras y se graficaron en función de los ciclos de procesamiento del material. El diámetro de las fibras en el material virgen fue de  $13,4 \pm 0,4 \mu\text{m}$ . No se estudian las variaciones de diámetro ya que las fibras de vidrio sólo son susceptibles a ruptura en longitud por esfuerzos hidrodinámicos, es decir que el diámetro de las fibras de vidrio no cambia luego del proceso de ruptura por el reprocesamiento [30]. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 17. A su vez, en la sección 7 (anexo) se presentan las distribuciones de longitud de fibra para cada ciclo.



*Figura 17. Lw y Ln en función de los ciclos de extrusión.*

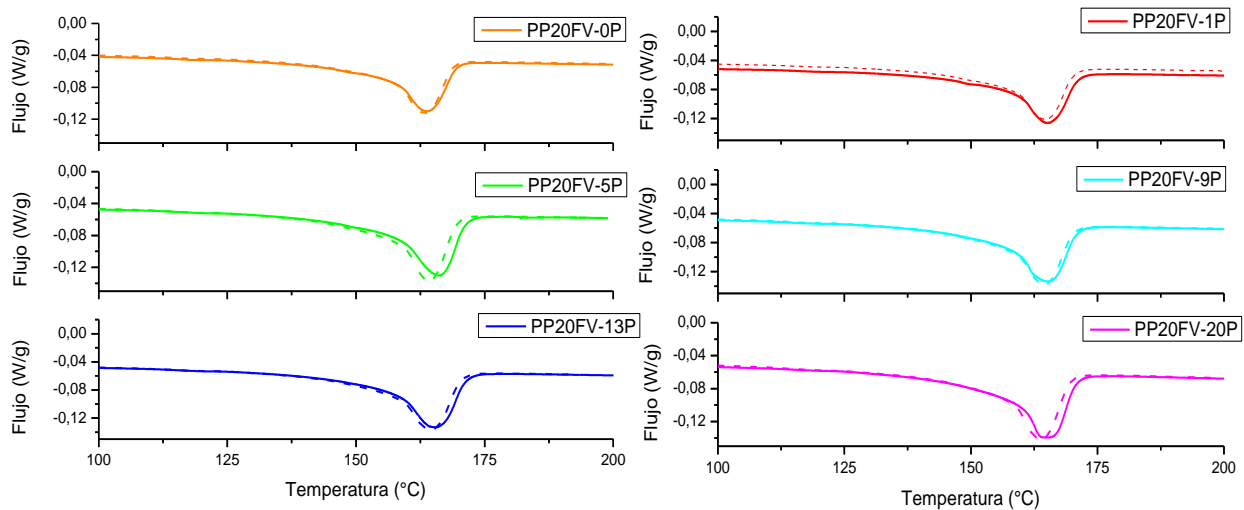
La tendencia general de la longitud de fibra en número y peso muestra una marcada degradación con el aumento de los ciclos de extrusión, en términos de disminución de su longitud. A partir de los datos de longitud de fibra promedio se pudo establecer el porcentaje de disminución de la longitud del refuerzo en cada ciclo. Como puede observarse en la Figura 17, el descenso de Lw y Ln comienza siendo abrupto para el primer ciclo de procesamiento del material, dando como resultado una disminución de un 14,5% y 20,8% respectivamente. Esta disminución se vuelve menos significativa a medida que se incrementan los ciclos de extrusión. Entre uno y cinco ciclos de procesamiento se obtiene una variación del 4,5 y 4,8% de Ln y Lw, respectivamente. Finalmente, ocurre que entre trece y veinte ciclos de extrusión la disminución en la longitud de fibra alcanza valores cercanos al 3%. Estos resultados manifiestan que la velocidad de ruptura de fibras es mayor en los primeros ciclos de extrusión, cuando la longitud de fibra es más grande y disminuye conforme se reprocesa el material, lo cual infiere que a mayor longitud de fibra mayor será la probabilidad de ruptura.

Se ha demostrado que la probabilidad y la tasa de ruptura de fibras sometidas a esfuerzos hidrodinámicos, como los desarrollados en procesos de extrusión, disminuye al disminuir su longitud. Para cada tipo y diámetro de fibra sometida a determinados esfuerzos hidrodinámicos (por ejemplo temperaturas y velocidad de tornillo constantes en un proceso de extrusión), existe una longitud mínima de fibra por debajo de la cual las mismas dejan de romperse [30]. La tendencia de la curva exhibida en la Figura 17 es consistente con estas observaciones. La tasa de ruptura de fibras disminuye con los ciclos de reprocesamiento debido a la disminución de la longitud de fibra y su menor probabilidad de ruptura frente a los mismos esfuerzos hidrodinámicos. Se espera que, para ciclos de reprocesamiento mayores a veinte, se alcance la longitud de fibra mínima y que la longitud

promedio de fibra sea asintótica con el número de ciclos de extrusión a partir de dicho momento.

#### 4.1.2 Propiedades térmicas

Las propiedades térmicas del material virgen y reciclado se analizaron mediante DSC y TGA.



**Figura 18. Análisis DSC para el material virgen y reciclado (línea sólida primer ciclo de calentamiento; línea punteada segundo ciclo de calentamiento).**

La Figura 18 muestra el flujo de calor endotérmico correspondiente a la fusión del material realizados para cada una de las muestras. El primer ciclo de calentamiento (línea sólida) se realizó con el fin de eliminar el historial térmico de las muestras. El segundo ciclo (línea punteada) permite comparar las propiedades térmicas entre las distintas muestras ya que se asegura igual historia térmica entre ellas. Los termogramas obtenidos no muestran diferencias significativas en función de los ciclos de extrusión. Durante el primer ciclo de calentamiento se observa que el pico endotérmico asociado con la fusión de la fracción cristalina de la matriz polimérica se encuentra en 165 °C.

La Tabla 2 resume la temperatura de fusión ( $T_m$ ) y el calor de fusión para ambos ciclos de calentamiento ( $\Delta H_m$ ), en la cual los superíndices 1 y 2 hacen referencia al primer y segundo calentamiento respectivamente. A partir de las curvas DSC también ha sido posible determinar el porcentaje de cristalinidad ( $\%X_c$ ) para las muestras estudiadas.  $X_c$  fue calculado con el valor de  $\Delta H_m^2$  correspondiente a cada ciclo de procesamiento.

Tabla 2. Propiedades térmicas del material virgen y reciclado mediante análisis de DSC y DTGA.

Material	$\Delta H_m^1$ (J/g)	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) <sup>1</sup>	$\Delta H_m^2$ (J/g)	$T_m^2$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{deg}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
PP20FV-0p	39,6	164,1	40,1	163,8	454,0
PP20FV-1p	41,2	165,0	41,5	164,7	453,8
PP20FV-5p	43,1	166,1	43,6	164,1	455,6
PP20FV-9p	43,5	165,1	44,0	164,5	453,5
PP20FV-13p	43,8	165,2	44,2	164,4	452,7
PP20FV-20p	45,7	164,4	46,2	163,9	451,0

En la Figura 19 se resumen los valores del porcentaje de cristalinidad para cada una de las muestras. Se observa un incremento en los valores de cristalinidad conforme se incrementan los ciclos de extrusión, con una variación porcentual del 13% entre el material virgen y aquel procesado veinte veces.

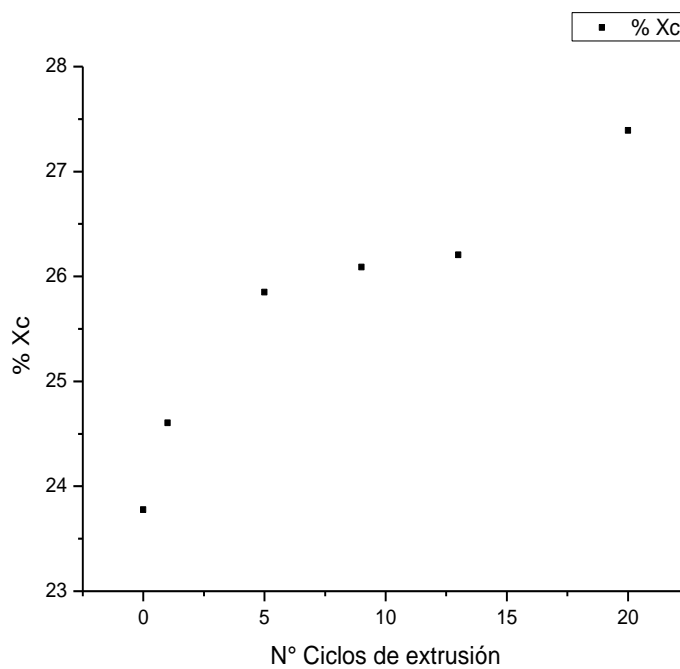


Figura 19. Xc en función de los ciclos de extrusión

Rabello y White [31] investigaron los efectos de la fotodegradación sobre la cristalinidad y el comportamiento a la fusión del polipropileno isotáctico. En este estudio, se informó un aumento en la cristalinidad entre el 6% y el 7% que se atribuyó al crecimiento de cristales utilizando segmentos de moléculas liberados por la escisión de macromoléculas. Guerrica-Echevarría y col. [32] estudiaron los efectos de los ciclos de inyección repetidos a diferentes temperaturas del polipropileno sin refuerzo y reforzado con talco. En las condiciones

empleadas, se verificó un ligero aumento de  $X_c$  para PP puro explicado por una mayor movilidad de las cadenas poliméricas debido al menor peso molecular, consecuencia de la degradación. Basándose en los resultados de Rabello y White y Guerrica-Echevarría y col., el comportamiento observado en este trabajo podría atribuirse a que, al aumentar los ciclos de extrusión, se produce la degradación termo-mecánica del polímero y se pueden liberar secciones enredadas de las macromoléculas. Esto permite el desarrollo de una mayor cristalización por el reordenamiento de estos segmentos de cadena liberados. Ante estas condiciones  $X_c$  aumenta y de acuerdo con el aumento de la fracción cristalina,  $\Delta H_m$  también debe incrementarse.

Por último, en la Tabla 2 se reportan los valores de la temperatura de máxima velocidad de degradación térmica ( $T_{deg}$ ) calculada por DTGA. Los resultados del análisis demuestran que no existen cambios significativos en  $T_{deg}$  como se muestra en la Tabla 2. Los gráficos obtenidos para el material virgen y veinte ciclos de extrusión se muestran en las figuras 20 y 21, respectivamente. A partir de las curvas termogravimétricas se puede observar que exhiben una degradación en un solo paso que puede atribuirse a la escisión radical aleatoria que ocurre comúnmente con la degradación térmica de las poliolefinas [33]. Además, se demuestra que no existen cambios significativos en la temperatura de máxima velocidad de degradación térmica del polímero en función de los ciclos de reciclado. Colucci y col. estudiaron la estabilidad térmica de compuestos de Polipropileno con 40% en peso de fibra de vidrio por TGA y, al igual que en el presente trabajo, las curvas reportadas no muestran una diferencia significativa en las temperaturas de degradación en función del reciclado del material que fue sometido a un proceso de inyección [34].

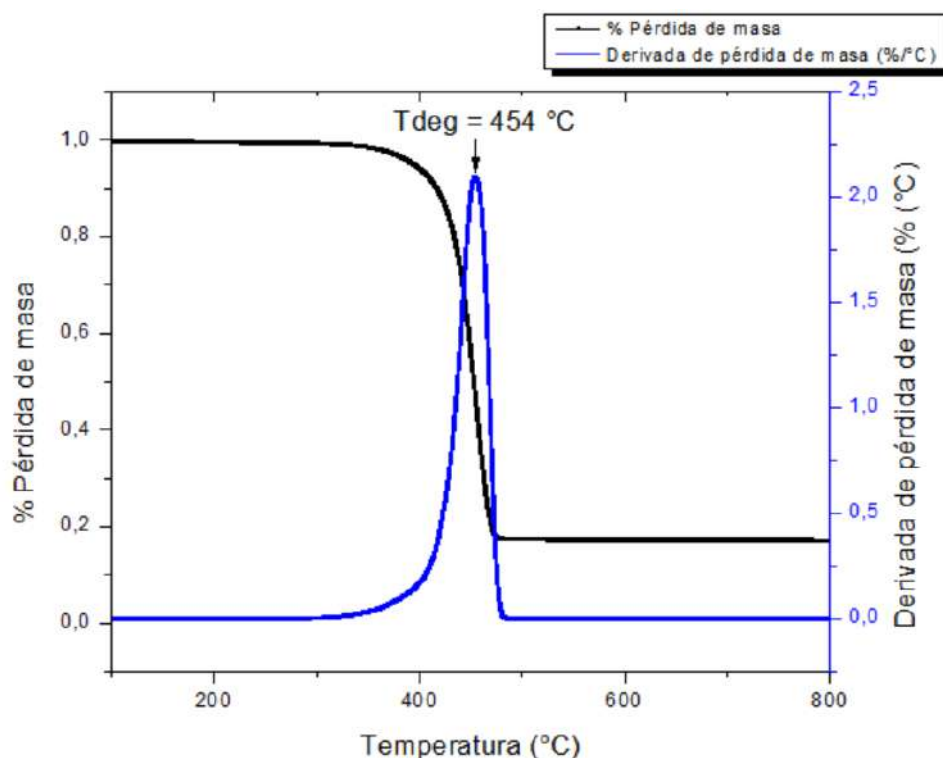


Figura 20. Curvas termogravimétricas (TGA) y DTGA del material virgen.

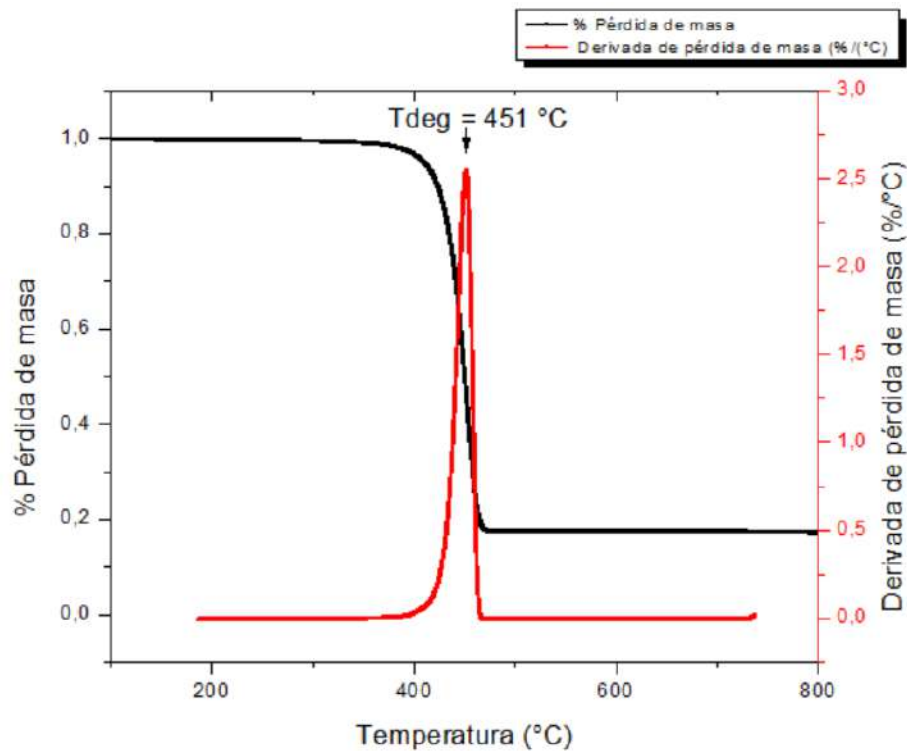


Figura 21. Curvas termogavimétricas (TGA) y DTGA del material sometido a 20 ciclos de extrusión.

#### 4.1.3 Propiedades reológicas

El comportamiento reológico de las muestras en función del número de ciclos de extrusión se analizó a partir de la evolución del índice de fluidez y por reometría capilar.

##### 4.1.3.1 Índice de fluidez (MFI)

El índice de fluidez para las diferentes muestras se presenta en la Figura 22. Se observa un incremento significativo entre cero y veinte ciclos de reprocesamiento, llegando a representar un aumento del 176% respecto al material virgen. Se evidencia un salto abrupto del índice de fluidez entre el material sin procesar y aquel que fue procesado una sola vez, dando como resultado un incremento del 53%. Por último, existe un incremento lineal del MFI a partir del primer ciclo de procesamiento.

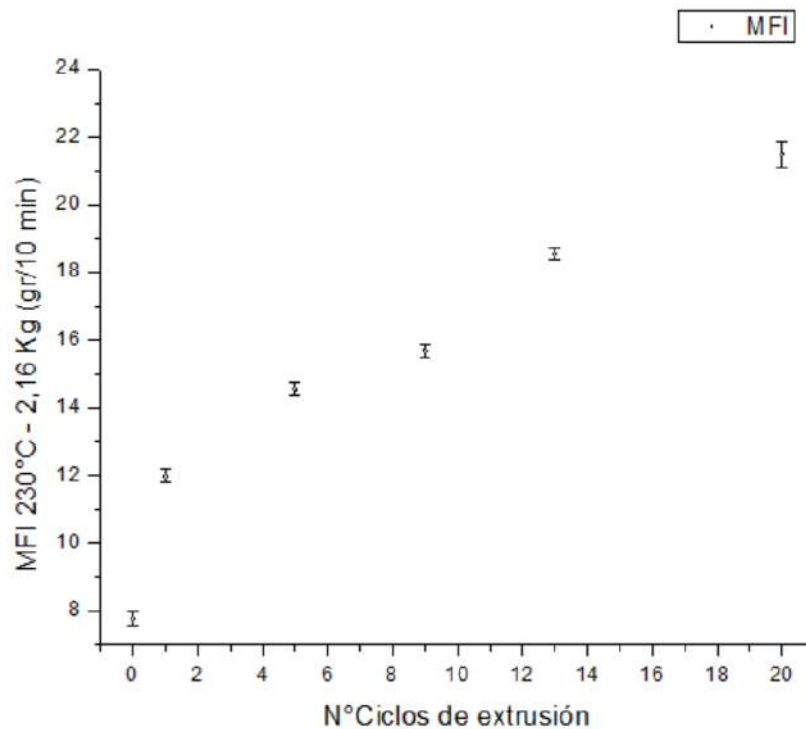


Figura 22. Variación del índice de fluidez en función de los ciclos de extrusión.

El MFI es el caudal que fluye por un capilar de medidas establecidas en determinadas condiciones en un intervalo de diez minutos y es función directa de la viscosidad. Se correlaciona con el peso molecular del polímero, viscosidad (para una sola condición de velocidad de corte) y flujo y proporciona información sobre la procesabilidad del polímero y el uso final. Para las mismas condiciones de caída de presión en el capilar y temperatura de fundido una muestra más viscosa (de mayor peso molecular) arrojará un índice de fluencia menor. Existe una relación inversamente proporcional entre la viscosidad aparente y el valor del índice de fluidez [35]:

$$\eta_a \cong \frac{4,86 \cdot \rho \cdot Fp}{MFI} \quad (18)$$

donde  $\eta_a$  es la viscosidad aparente (Pa.s),  $\rho$  es la densidad del polímero ( $\text{g/cm}^3$ ) y  $Fp$  es el peso del émbolo (2160 g).

El aumento progresivo del índice de fluidez representa la disminución del peso molecular asociado a la degradación en el material como producto del reprocesamiento. A su vez, el valor de MFI es inversamente proporcional a la viscosidad aparente del material, esto significa que la viscosidad disminuye ante los ciclos de extrusión [36]. Si bien el incremento del MFI indica una disminución de la viscosidad, esto ocurre para un solo valor de velocidad de corte dentro del rango de régimen newtoniano, es decir en la zona donde la viscosidad no depende de la velocidad de corte. En la siguiente sección 4.1.3.2 se lleva a cabo el estudio por reometría capilar para obtener una caracterización reológica más completa.

## 4.1.3.2 Reometría capilar

Para estudiar el efecto del reprocesamiento sobre la viscosidad real de corte del material a distintas velocidades de corte, se realizaron ensayos de reometría capilar. A partir de las correcciones de Bagley y Rabinowitsch se calculó la viscosidad real ( $\mu$ ) para cada uno de los valores obtenidos de velocidad de corte en la pared del capilar corregida ( $\dot{\gamma}_{RC-corr}$  o  $\dot{\gamma}$ ). Se obtuvo así el gráfico en escala doble logarítmica de  $\mu$  vs.  $\dot{\gamma}$  correspondiente a la zona de dependencia tipo ley de la potencia que se presenta en la Figura 23.

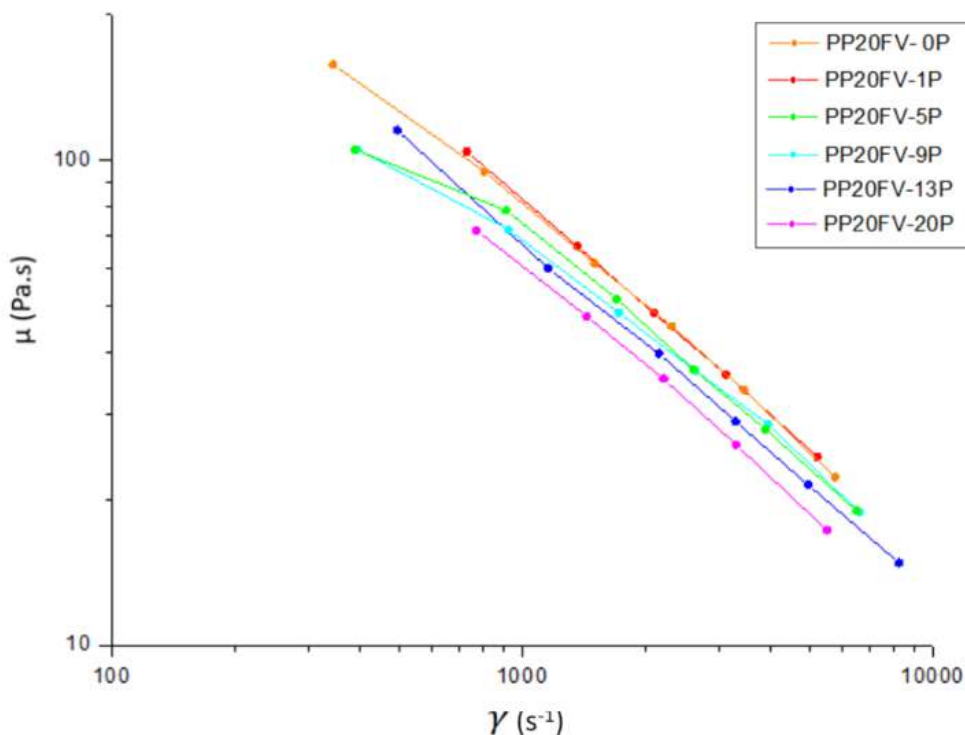


Figura 23. Curvas  $\log \mu$  vs.  $\log \dot{\gamma}$  en función de los ciclos de extrusión.

Se puede afirmar que el material sometido a un ciclo de extrusión no presenta variaciones en su comportamiento reológico debido a la superposición con la curva del material virgen. Luego, se observa un descenso moderado de la viscosidad entre las muestras de cinco y trece ciclos, mientras que para veinte ciclos el efecto en la disminución de la viscosidad se hace aún más significativo.

En la Figura 24 se presentan gráficos de viscosidad en función de los ciclos de extrusión para tres velocidades de corte ( $1000$ ,  $2500$  y  $5000 \text{ s}^{-1}$ ). No existen cambios abruptos en los valores de viscosidad entre el material virgen y aquel sometido a un ciclo de extrusión, sino que se observa una pequeña disminución de la misma para un ciclo de procesamiento. Por otro lado, para una velocidad de corte de  $1000 \text{ s}^{-1}$  se observa una tendencia de decaimiento lineal a partir del primer ciclo de extrusión. Finalmente, no se llega a ver un umbral de disminución de la viscosidad con el número de ciclos.

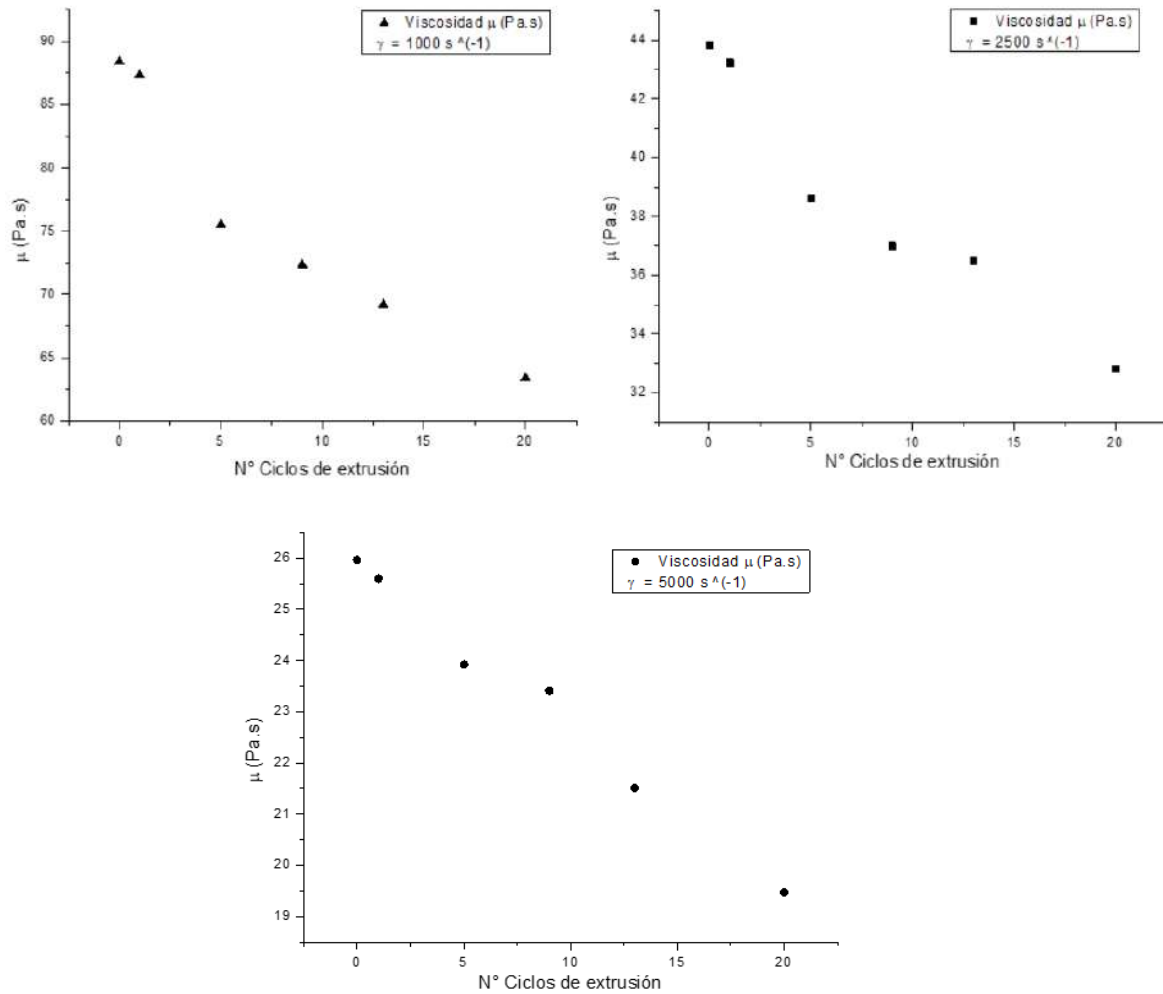


Figura 24. Viscosidad en función de los ciclos de extrusión a diferentes valores de velocidad de corte.

La variable estructural más importante que determina las propiedades de flujo de los polímeros es el peso molecular o, alternativamente, la longitud de la cadena (el número de átomos en la cadena) [37]. Caicedo y col. llevaron a cabo el estudio de las propiedades termo-mecánicas del PP sometido a sucesivos ciclos de inyección. A partir de ensayos de índice de fluidez y viscosidad pudieron identificar en forma indirecta la disminución en el peso molecular y la tendencia que presentan las cadenas poliméricas cortas a fluir progresivamente en el material reprocesado [36]. La escisión de cadena junto con el descenso del peso molecular son fenómenos presentes durante el proceso continuo de degradación termomecánica producto del reprocesamiento. Esta degradación en la longitud de cadena y el peso molecular puede traducirse en un incremento en los valores del índice de fluidez y una caída en los valores de viscosidad [38]. Finalmente, la disminución de la longitud de fibra también puede relacionarse con el comportamiento observado, ya que existe evidencia de la disminución en la viscosidad con la menor longitud de fibra relacionado a una mayor tendencia de las fibras más cortas a fluir [39].

#### 4.1.4 Propiedades mecánicas

##### 4.1.4.1 Tracción uniaxial

A través de ensayos mecánicos de tracción uniaxial se determinó la variación en las propiedades mecánicas en función de los ciclos de reprocesamiento. Las curvas tensión-deformación correspondientes a cada una de las muestras analizadas se observan en la Figura 25. En la instancia inicial de aplicación de la carga se observa una relación lineal entre la tensión y la deformación correspondiente al comportamiento elástico. Luego, se alcanza el valor máximo de tensión relacionado al acuellamiento de la probeta, generado por una disminución del área transversal de la misma. Finalmente, la estricción da lugar a la caída de la carga seguida de la rotura.

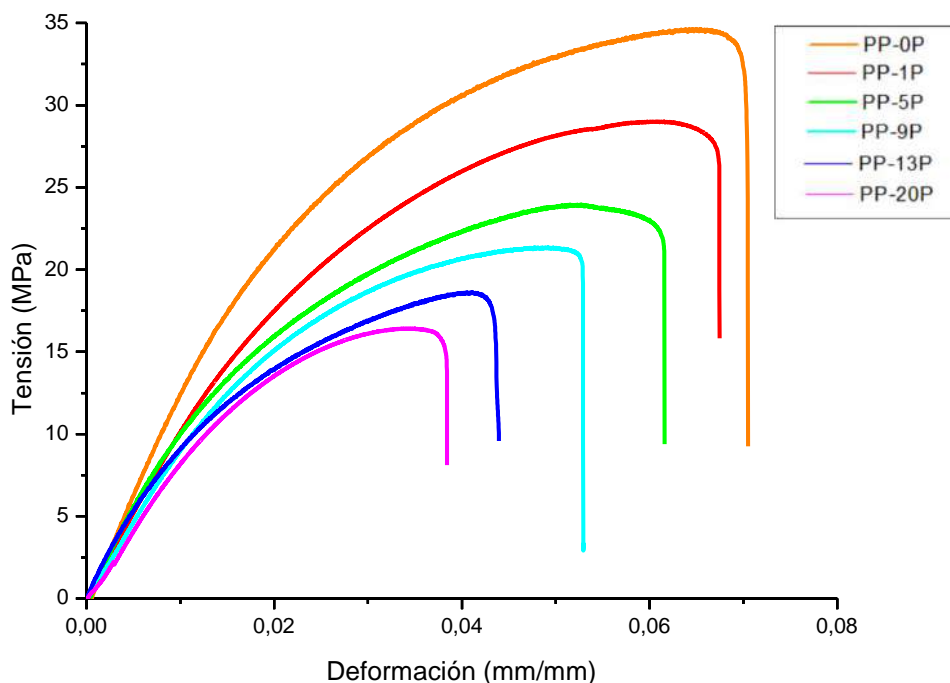


Figura 25. Curvas de tensión-deformación de ensayos de tracción uniaxial de las muestras en función de los ciclos de extrusión.

En relación a los valores obtenidos de la tensión máxima, Módulo de Young y la elongación a rotura se observa una disminución de todos los parámetros con el incremento de los ciclos de reprocesamiento. El comportamiento mecánico de los compuestos de polipropileno reforzados con fibra de vidrio está fuertemente influenciado por las distribuciones de longitud de fibra. Como se analizó previamente en la sección 4.1.1 las longitudes medias de fibra disminuyeron con el aumento de los ciclos de extrusión por el efecto de los esfuerzos hidrodinámicos sobre las fibras.

Fu y col [40] estudiaron el efecto de la distribución de la longitud de fibra sobre la resistencia a la tracción en polímeros reforzados con fibras cortas. Los resultados mostraron que la resistencia de los materiales poliméricos reforzados con fibras cortas de vidrio aumentó rápidamente con el aumento de la longitud media de fibra [40]. Por esta razón, la variación de los parámetros de tracción analizados en este trabajo podría atribuirse a la ruptura de las fibras con los sucesivos ciclos de extrusión. Al disminuir la longitud de fibra, disminuye el área superficial de contacto, generando como consecuencia, una menor transferencia de carga entre la matriz y el refuerzo.

La disminución en los parámetros de tracción también podría atribuirse a la degradación química y/o termo mecánica del polímero como consecuencia de los repetidos ciclos de extrusión [41]. La degradación termo mecánica se trata de la ruptura de la cadena del PP promovida por los esfuerzos de corte que ocurren durante su procesamiento. Por su parte, la degradación química ocurre cuando el material virgen, al exponerse al calor o radiación UV, sufre una degradación termo oxidativa que tiene lugar normalmente en el átomo de carbono terciario presente en la unidad repetitiva del polímero [21]. En una primera instancia, se forma un radical alquilo por la escisión del enlace C-H y éste reacciona con oxígeno seguido por la ruptura de cadena para producir aldehídos y ácidos carboxílicos. Sin embargo, se encontró un estudio publicado sobre el comportamiento de polipropileno sometido a 20 ciclos de extrusión y procesado a una temperatura más elevada que el trabajo actual, que demostró que no existen cambios en su estructura química, dado que los grupos carbonilo fueron observados sólo en concentraciones muy bajas lo cual sugiere que no ocurre una degradación en presencia de oxígeno [42].

Como se observa en la Figura 26, el Módulo de Young disminuye con el incremento del número de los ciclos de reciclado. Se observa una reducción del 13% para el primer ciclo, mientras que en veinte ciclos la disminución de esta propiedad alcanza el 36% (respecto del material virgen). Esto concuerda con el estudio de ruptura de fibras en la sección 4.1.1 que mostró una marcada reducción de su longitud en los primeros ciclos de reprocesamiento.

Por otro lado, el estudio realizado por Fu y col [31] sobre compuestos de polipropileno con un 30% de fibras cortas de vidrio reportó un descenso del 40% del Módulo de Young como consecuencia de disminución de la unión interfacial entre la fibra y la matriz a partir de los 7 ciclos de extrusión. Por último, existe evidencia de que el reciclaje de PP induce un descenso del módulo de Young que puede ser consecuencia de la disminución del peso molecular por el reprocesamiento [32],[44].

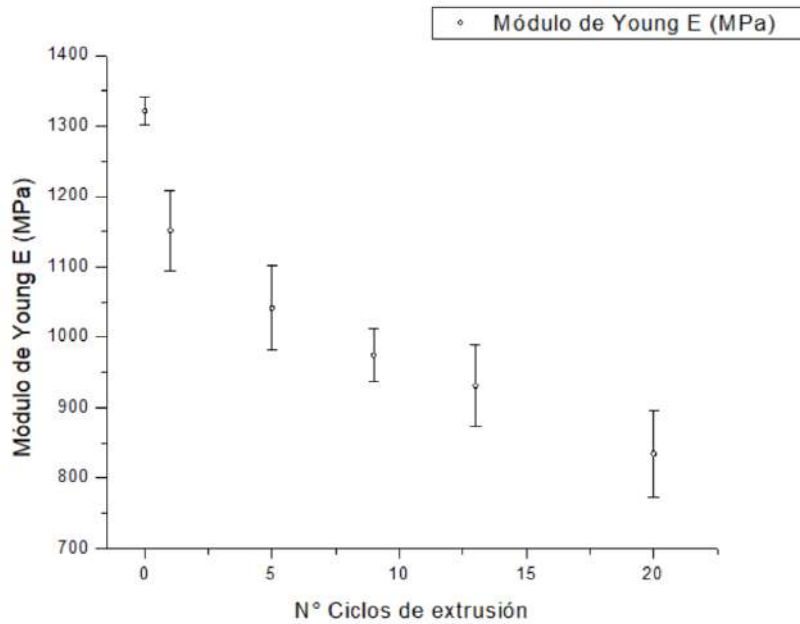
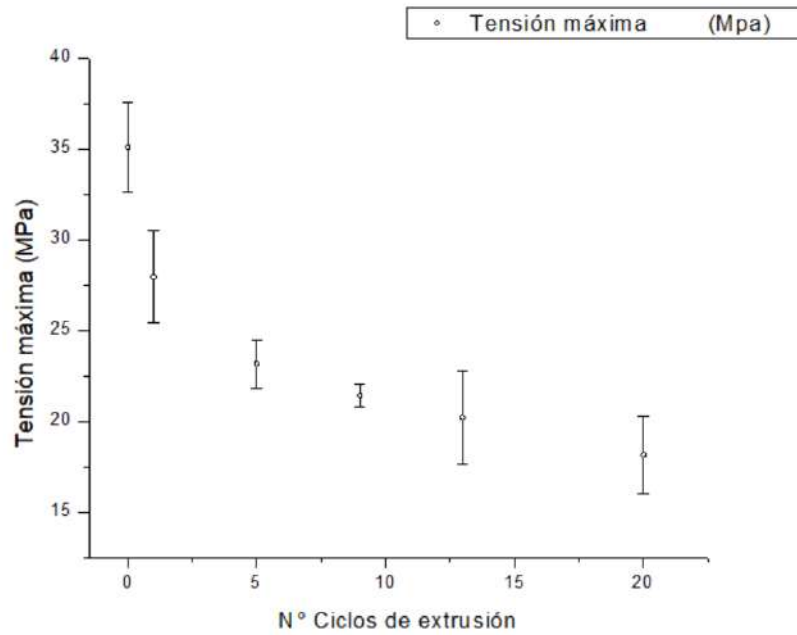


Figura 26. Variación del Módulo de Young en función de los ciclos de extrusión.

La evolución de la tensión máxima con los ciclos de reprocesamiento se muestra en la Figura 27. Se observa un descenso del 26 % de la propiedad al procesar veinte veces el material. La disminución de la tensión máxima está relacionada con la disminución de longitud de fibra al someter el material a múltiples ciclos de extrusión. Posiblemente, se deba a la formación de grietas o cracking en la matriz, localizadas en los extremos de las fibras como consecuencia de la concentración de tensión. A su vez, la ruptura del refuerzo crea fibras más cortas que incrementan los puntos de concentración de tensiones creando más sitios de falla [45]. A medida que aumenta la deformación, se forman progresivamente más grietas en los extremos de las fibras más cortas. Finalmente, la falla ocurre en el momento que la extensión de la zona más débil alcanza un nivel crítico, es decir cuando las fibras y la matriz circundantes ya no pueden soportar la carga creciente [46].



*Figura 27. Variación de la Tensión máxima en función de los ciclos de extrusión.*

De la misma manera, la elongación a la rotura también disminuye con el reprocesamiento. Esto puede estar relacionado a una disminución en el peso molecular del polipropileno como consecuencia de las escisiones de la cadena causado por proceso continuo de degradación termo mecánica [11]. Bourmad y col [43] estudiaron el comportamiento mecánico de un compuesto de PP con un 30% en peso de fibra de vidrio sometido a siete ciclos de inyección. La tendencia en el comportamiento mecánico demostró un aumento de la elongación a la rotura con la disminución de la longitud de fibra, atribuido a un mayor despegue de la fibra de la matriz cuanto más corto sea el refuerzo. A diferencia de lo reportado por Bourmad y col, en el presente trabajo no se podría afirmar que la disminución de la elongación a la rotura sea provocada por la rotura de fibras. Finalmente, se puede observar en la Figura 28 que la variación en función de los ciclos de extrusión sigue una tendencia lineal de disminución de elongación a la rotura hasta los 20 ciclos, punto a partir del cual la curva comienza a aplanarse.

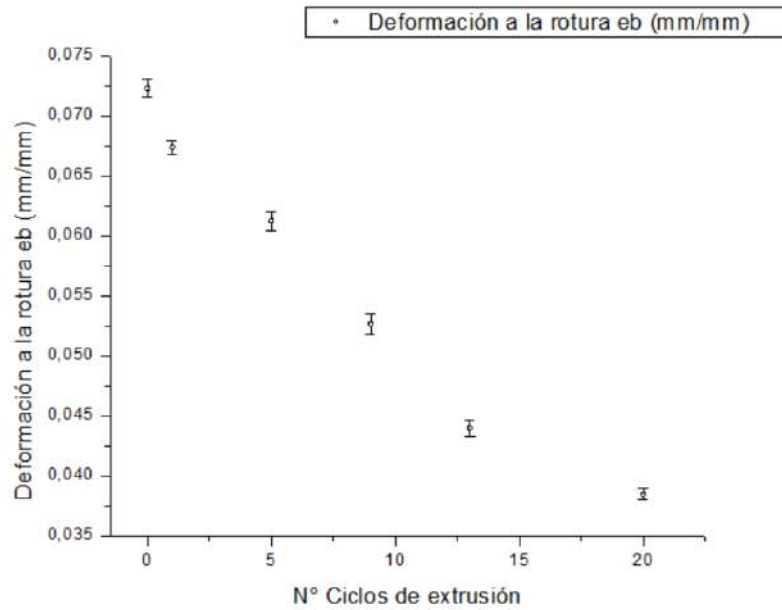


Figura 28. Variación de la deformación a la rotura en función de los ciclos de extrusión.

#### 4.1.4.2 Flexión en tres puntos

El análisis del comportamiento a la flexión permitió obtener el valor del Módulo a Flexión para las muestras en función de los ciclos de reciclado. En la Figura 29 se presentan las curvas Carga-Extensión para el material reprocesado mientras que en la Figura 30 se muestran los valores del Módulo a Flexión.

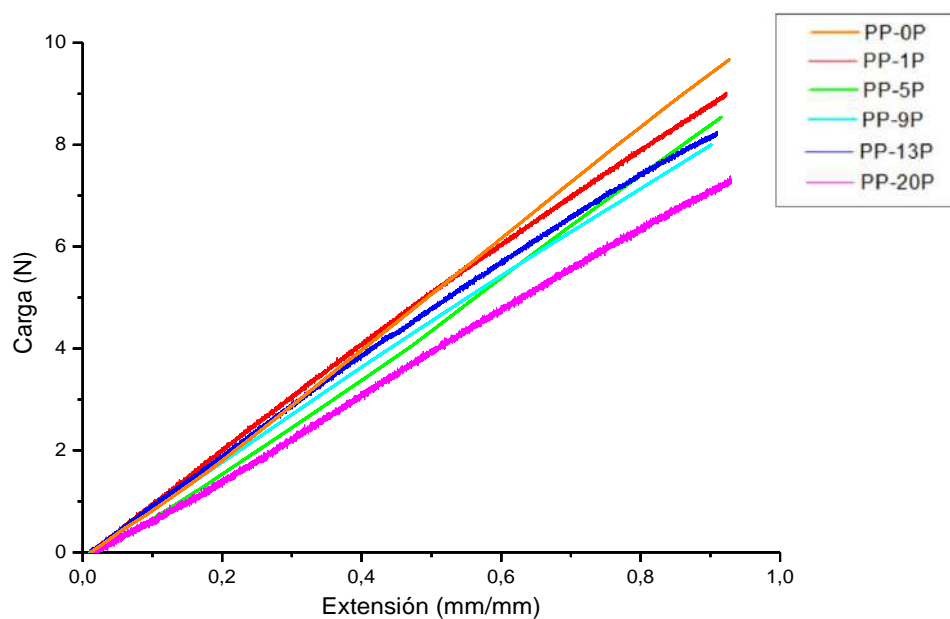


Figura 29. Curvas de comportamiento a la Flexión para el material virgen y reciclado.

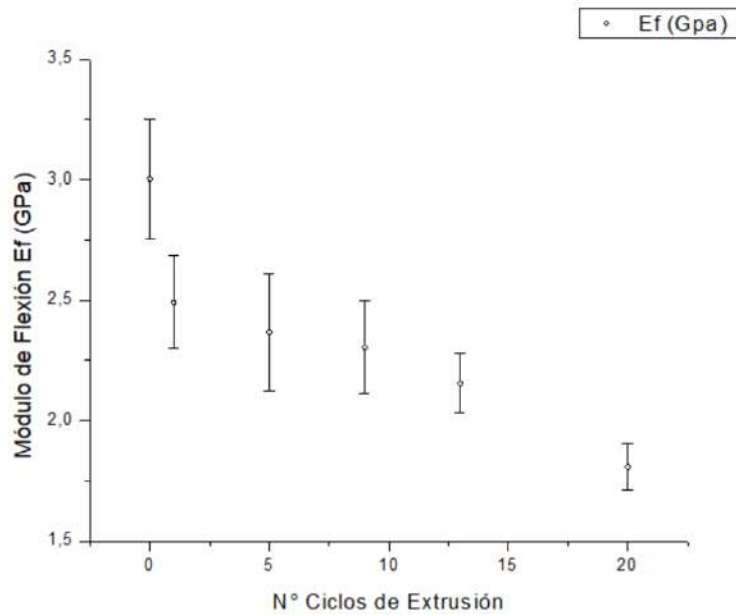


Figura 30. Módulo de Flexión en función de los ciclos de extrusión.

Se observa un decaimiento continuo del valor promedio del Módulo de flexión respecto al material virgen. Esto podría deberse, como se mencionó anteriormente, a los fenómenos de degradación termo-mecánicos junto con el posible acortamiento y rotura de la fibra que ocurren durante el proceso de reciclaje. Por lo tanto, la reducción en la longitud de la fibra debido a las tensiones involucradas durante el proceso de reciclado juegan un papel crucial en las propiedades mecánicas del compuesto final [47].

#### 4.1.4.3 Fractura

Se analizó el comportamiento a la fractura para los diferentes ciclos de extrusión. Las curvas típicas de carga-desplazamiento se presentan en la Figura 31.

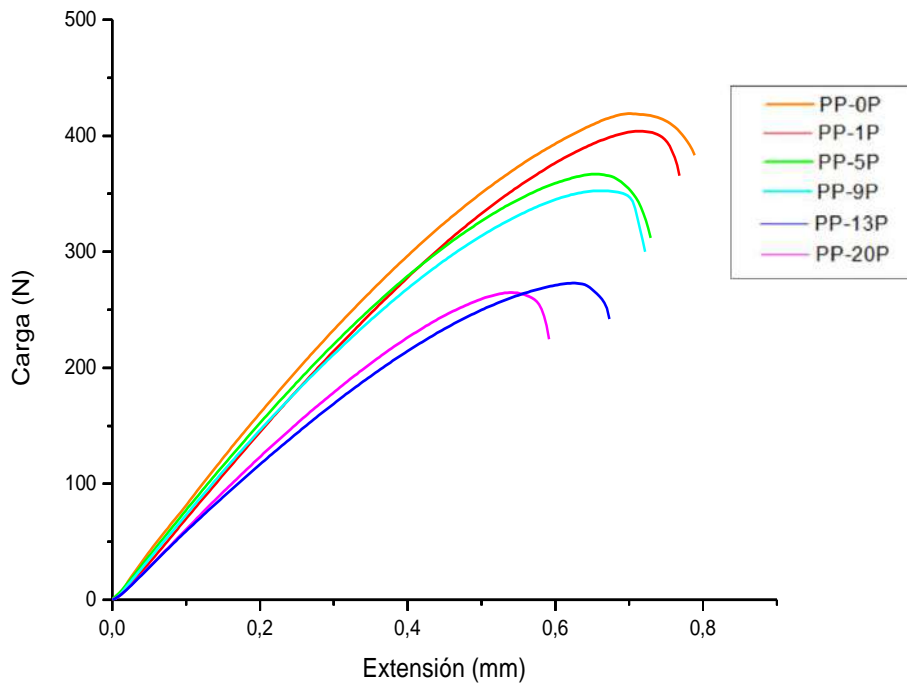


Figura 31. Curvas de ensayo de fractura en tensión de muestras recicladas y material virgen.

Se identificó el comportamiento de las mezclas según el nivel de ductilidad ( $DL$ ). Las muestras estudiadas presentaron niveles de ductilidad dentro del régimen frágil pero no se cumplieron las condiciones de la norma para establecer la validez de los parámetros críticos de fractura. Por esta razón, se decidió utilizar la metodología de la Mecánica de Fractura Elasto-Plástica, identificando un régimen semi-frágil y se utilizó el parámetro  $J_c$  de acuerdo a la descripción realizada en la sección 3.3.4.3.

En la Figura 31 se resumen los valores encontrados para el parámetro energético  $J_c$ , observando un decaimiento de este valor conforme aumentan los ciclos de extrusión. El factor  $J_c$  es un parámetro energético que evalúa la tenacidad de los materiales que exhiben curvas carga-desplazamiento con una brusca caída de carga en el punto de fractura.

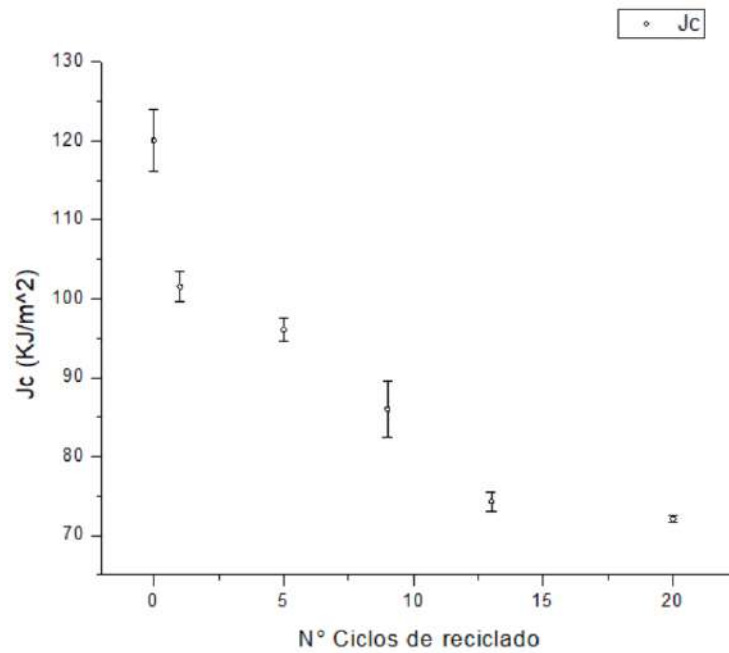
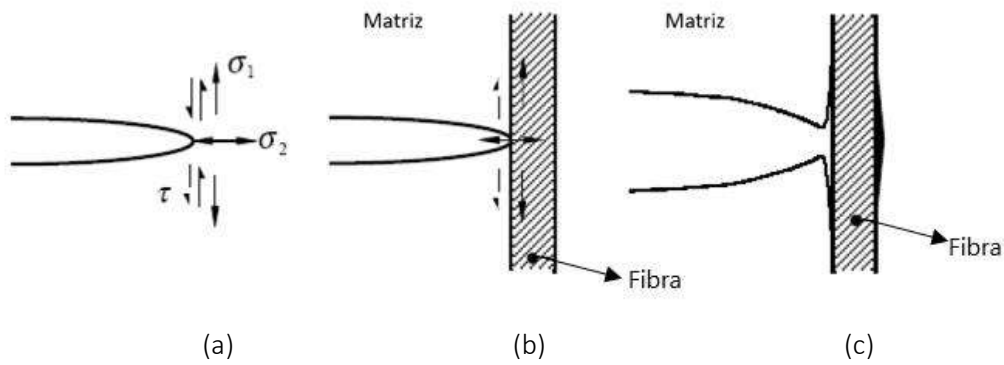


Figura 32.  $J_c$  (KJ/m<sup>2</sup>) en función de ciclos de extrusión.

Dentro de los mecanismos presentes durante el proceso de fractura en el caso de los materiales poliméricos reforzados con fibras es importante tomar en consideración si el refuerzo se encuentra en forma de fibras cortas, fibras largas, si se presenta en forma unidireccional, al azar o bien en forma de telas. Dependiendo de estas variables es posible encontrar diferentes formas de falla. Existen tres mecanismos de deformación que pueden estar presentes en los materiales compuestos con fibras cortas.

Cuando las fibras son alcanzadas por un frente de fisura existen varios fenómenos posibles [48]. Uno de ellos es la fractura de fibras, éstas son atravesadas por el frente de fisura, cortándose a ras. Este fenómeno se da en general cuando existe una buena adhesión interfacial. La energía que se consume en este proceso es relativamente baja.

También puede ocurrir el despegue/arranque de fibras o “pull out”. Esto sucede cuando la adhesión interfacial es lo suficientemente baja como para producirse el despegue, pero lo suficientemente alta para producir la fractura de la fibra. La fibra se fractura en un lugar que no es necesariamente el frente de fisura y se desliza a través de la matriz consumiendo considerable cantidad de energía por rozamiento y redistribuyendo las tensiones en el vértice de la fisura. Este es el mecanismo conocido como “pull out” o despegue/arranque de fibras [49]. Cuando un material compuesto reforzado con fibras es sometido a un estado tensional, comienza el agrietamiento o apertura de fisuras perpendiculares a la dirección de la carga. Si una grieta aguda entra en contacto con una fibra perpendicular a esta, la concentración de esfuerzos en el borde de la fisura tiende a causar la rotura de la interfaz y de la fibra (Figura 33). Sin embargo, durante el moldeo por compresión las fibras se orientan aleatoriamente con su longitud en el plano perpendicular al eje de prensado, de manera tal que no puede afirmarse que este mecanismo esté presente en las muestras analizadas.



**Figura 33. Proceso de agrietamiento y despegue de fibras. a) tensiones en la cabeza de una fisura, b) transferencia de tensiones a la interfaz fibra-matriz, c) despegue de fibra.**

La transferencia de tensiones entre matriz y fibra se realiza a través de la interfaz que existe entre ellas. La matriz y la fibra experimentan diferentes deformaciones a tracción debido a la diferencia entre los módulos elásticos, lo cual aumenta en la proximidad del extremo de la fibra. Esta diferencia de deformación produce un esfuerzo cortante paralelo a la fibra en la interfaz y si este esfuerzo supera la resistencia al corte de la misma, se produce el despegue de la fibra y el deslizamiento relativo entre matriz/fibra [50].

El último mecanismo que puede estar presente es la fisuración transversal y separación longitudinal [49]. Cuando un frente de fisura llega a la interfase con una fibra que se encuentra en ángulo recto, pueden ocurrir principalmente dos fenómenos: que la fisura penetre la fibra sin desviarse o bien que la fisura sea desviada por la fibra. Para que ocurra el desvío de fisura deben presentarse condiciones tensionales locales que alcancen para el despegue de la fibra, las cuales implican la combinación de modos I y II en forma local. De esta manera para que ocurra el despegue y la deflexión de la fisura, el trabajo de fractura para propagar la misma a través de la interfase debe ser menor al necesario para atravesar la fibra. En los materiales reales la fisuración transversal y la separación longitudinal ocurren en el frente de fisura y detrás del mismo. Esto se debe a que constituyentes con distintos módulos están en contacto en la interfase, creándose así tensiones de corte, no solo en el frente de fisura sino detrás del mismo. Este comportamiento se esquematiza en la Figura 34.

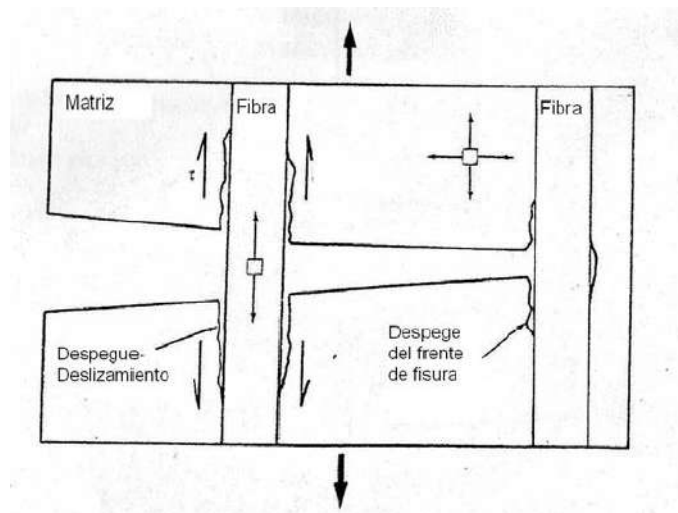


Figura 34. Mecanismo de fisuración transversal y separación longitudinal.

#### 4.1.4.3.1 Conclusiones del análisis del comportamiento mecánico

Existe un balance entre varios factores que afectan a las propiedades mecánicas. Se analiza entonces cómo afecta la cristalinidad, la longitud de fibra y el peso molecular a los parámetros mecánicos del material.

En un polímero semicristalino como el PP, las propiedades mecánicas dependen del grado de cristalinidad del mismo. Las regiones cristalinas otorgan rigidez y resistencia, mientras que las amorfas dan flexibilidad y tenacidad [51]. De manera general, un mayor grado de cristalinidad promedia en un aumento de la rigidez y resistencia mecánica en tracción o flexión [52]. Sin embargo, este efecto no se vio reflejado en los resultados obtenidos, ya que se observó un incremento en el porcentaje de cristalinidad con el reprocesamiento, mientras que la rigidez y resistencia mecánica mostraron la relación opuesta. Esto podría deberse a que la disminución de la longitud de fibra y/o la degradación termomecánica del polímero en función del número de ciclos de reciclado tiene un efecto más significativo sobre las propiedades mecánicas.

En relación a la ruptura de fibras, cuanto mayor sea su longitud superiores propiedades mecánicas se pueden obtener, ya que los extremos de una fibra soportan menos carga. En consecuencia, cuantos menos extremos existan, mayor será la capacidad de absorción de carga de las fibras dando como resultado una mayor eficiencia en la transferencia de carga desde la matriz hacia el refuerzo. Se ha demostrado que el módulo elástico de los compuestos termoplásticos reforzados con fibra de vidrio se incrementa con el contenido y la longitud de fibra [53].

En este trabajo se observó que todas las propiedades mecánicas disminuyen en función de los ciclos de reprocesamiento. En un principio el descenso de las propiedades es abrupto, mientras que al incrementar los ciclos de extrusión el efecto es menos significativo siguiendo la misma tendencia de disminución de la longitud de fibra con los ciclos de reciclado.

Por último, se analiza el efecto de la degradación termomecánica del polímero con los ciclos de reciclado. El grado de polimerización es una medida de la longitud de las cadenas poliméricas, ya que es el número promedio de unidades monoméricas por molécula de polímero y es, por tanto, directamente proporcional al peso molecular promedio en número,  $M_n$ . La longitud de las moléculas poliméricas tiene influencia notable en algunas de las propiedades de los polímeros, principalmente en las mecánicas [54]. Es de esperar que las propiedades como la resistencia al impacto, la deformación y la tensión máxima estén relacionadas con el peso molecular del polímero. A medida que aumenta el tamaño de las cadenas se incrementa el número de cadenas enlazantes, la flexibilidad y, por tanto, la tenacidad [51]. Matemáticamente la tensión máxima ( $\sigma_m$ ), está en función del  $M_n$  de acuerdo con la siguiente ecuación [55]:

$$\sigma_m = \sigma_{m\infty} - \frac{A}{M_n} \quad (19)$$

donde  $\sigma_{m\infty}$  es la tensión máxima para un peso molecular infinito y  $A$  es una constante. De esta ecuación se puede concluir que esta propiedad aumenta conforme se incrementa el peso molecular promedio en número. Numerosos estudios [22],[42],[41-44] han demostrado la disminución del peso molecular de PP en función de los ciclos de procesamiento por extrusión debido a la degradación termo-mecánica de las cadenas poliméricas. Es de esperar este efecto en los materiales estudiados en este trabajo aunque no ha sido cuantificado. Se propone como trabajo a futuro la caracterización del peso molecular en función de los ciclos de reprocesamiento por cromatografía de permeación de geles.

Finalmente, se concluye que, del balance de la variación en la longitud de fibra, peso molecular y cristalinidad, y su influencia relativa sobre cada propiedad, es que se observa las tendencias de cada propiedad mecánica.

## 4.2 Diseño de parámetros de calidad

Los países desarrollados impulsan la economía circular imponiendo a las empresas una determinada tasa de material reciclado en sus productos. Así, para 2030, la UE espera un valor de 55% de material reciclado [58], mientras que EEUU [59] y China [60], apuntan hacia tasas de reciclaje más altas. Conforme a esta creciente tendencia en el presente trabajo se plantea el objetivo de reevaluar los residuos plásticos en base al material de partida utilizado. Para revalorizar al material reciclado es necesario establecer parámetros de calidad que busquen establecer hasta qué determinado porcentaje de material reciclado se puede incorporar de manera de no afectar significativamente las propiedades del material virgen y puedan cumplir con las mismas prestaciones o aplicaciones del material de partida.

Los productos fabricados con materiales compuestos basados en polímeros termoplásticos reforzados con fibras cortas generalmente son componentes estructurales de larga vida útil en comparación con otros productos poliméricos como las botellas, películas y

productos descartables. Por esta razón, en el diseño de este estudio se procuró mezclar el material virgen con material reciclado en un número de ciclos que incluso supere lo que pueda ocurrir en la realidad logrando obtener una situación conservativa. De esta manera, con el fin de establecer parámetros de calidad se obtuvieron mezclas en diferentes proporciones de material virgen con material sometido a veinte ciclos de extrusión (0, 25,50, 75 y 100 % PP20FV-20P). Se evaluaron las propiedades térmicas, reológicas y mecánicas de cada una de las mezclas obtenidas.

En primer lugar, el comportamiento de flujo se estudió por medio de la determinación del índice de fluidez y se complementó con reometría capilar. El equipo de caracterización comúnmente utilizado en la industria para medir parámetros de flujo de polímeros fundidos es el MFI. Este método es empírico y provee una medida simple y aproximada de la fluidez del material en condiciones estandarizadas. Esta técnica es ampliamente utilizada en la industria como parámetro de control de calidad de materia prima. En la Figura 35 se presentan los valores del índice de fluidez en función del contenido de material reciclado. Al igual que se analizó en la sección 4.1.3.1 el incremento en el MFI tiene relación con la disminución en la viscosidad. Se observa un incremento notable del índice con el agregado del 25% de material reciclado y una tendencia de crecimiento en los valores a medida que se incrementa su contenido.

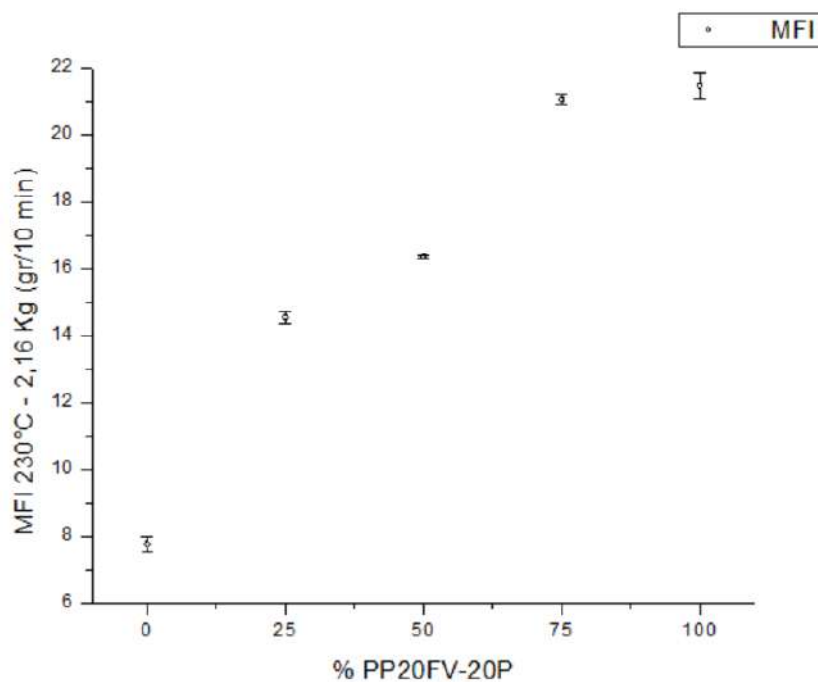


Figura 35. Variación del índice de fluidez en función del contenido de material reciclado.

Realizar un análisis del comportamiento reológico del material es de suma relevancia ya que las condiciones de procesamiento pueden verse afectadas por las características de flujo del material, como lo son la temperatura, presión o velocidad de tornillo en métodos como extrusión o inyección. Es por ello que se debe establecer qué cantidad de material reciclado no modifica en forma significativa el comportamiento reológico de manera que no involucre un cambio en las variables de procesamiento. Además las propiedades de flujo pueden afectar aspectos tales como: estructura morfológica obtenida durante el

procesamiento, aspectos superficiales (condiciones de procesamiento impropias pueden generar defectos estructurales de la pieza final), anisotropía de las propiedades del material y las propiedades de la pieza final [61]. El estudio reológico de las muestras se complementó con el análisis por reometría capilar. A través del uso de las correcciones de Bagley y Rabinowitsch se obtuvo el gráfico en escala doble logarítmica de  $\mu$  vs.  $\dot{\gamma}$  en función del contenido de material reciclado (Figura 36).

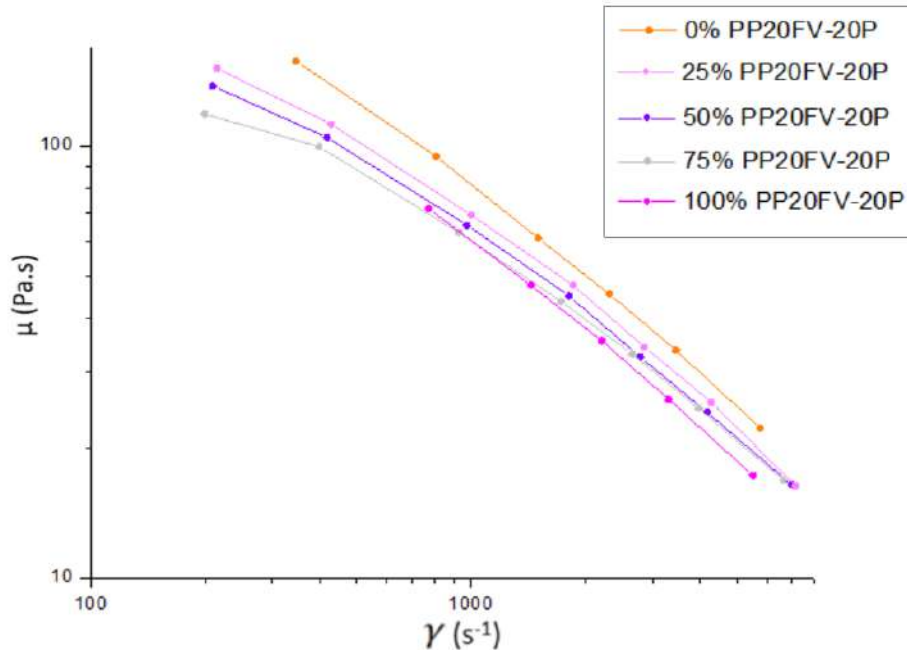


Figura 36. Curvas  $\log \mu$  vs.  $\log \dot{\gamma}$  en función del contenido de material reciclado.

El comportamiento de las curvas exhibe una tendencia de disminución de la viscosidad al incrementar el contenido de material reciclado, relacionado con el aumento del índice de fluidez. Como se analizó anteriormente en la sección 4.1.3.2 los efectos que influyen en la caída de la viscosidad son la ruptura de fibras y la disminución del peso molecular debido a la escisión de cadenas poliméricas. Todos estos fenómenos ocurren a partir del reprocesamiento y desencadenan una mayor caída de viscosidad para el material sometido a veinte ciclos de extrusión. En la Figura 37 se presentan los gráficos de viscosidad en función del contenido de material reciclado a tres velocidades de corte (1000, 2500 y 5000 s<sup>-1</sup>). Se observa que para una velocidad de corte de 1000 s<sup>-1</sup> existe una tendencia asintótica de decaimiento de la viscosidad con el contenido de material reciclado. Sin embargo, esta última tendencia no se repite para mayores velocidades de corte que genera una caída en la viscosidad al pasar de 75% a 100% de material reciclado. A su vez, se puede notar que entre 50% y 75% de material reciclado no se modifican significativamente los valores de viscosidad. Finalmente, se observa una caída abrupta en los valores de viscosidad con el agregado de 25% de material reciclado lo cual se correlaciona con los resultados obtenidos del índice de fluidez.

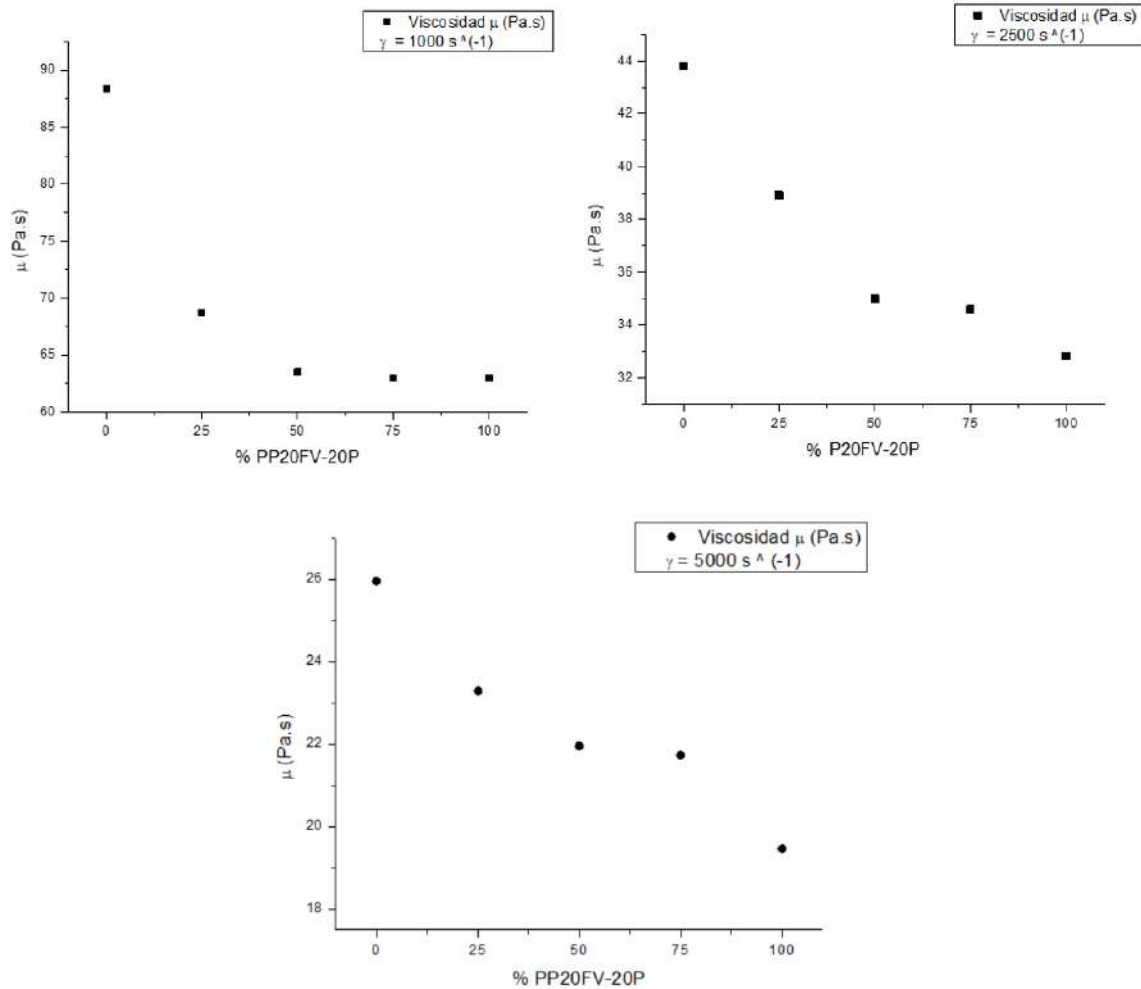


Figura 37. Viscosidad en función del contenido de material reciclado a diferentes valores de velocidad de corte.

Las técnicas convencionales de procesamiento de polímeros tales como moldeo por inyección, moldeo por compresión, soplado, extrusión de perfiles o calandrado, comparten la característica de hacer fluir al polímero fundido a través de diferentes geometrías bajo flujos simples o combinados en diferentes rangos de esfuerzos y velocidades de corte. Las condiciones óptimas de procesamiento y el equipamiento utilizado estarán relacionados con las propiedades reológicas del material [61]. El conocimiento de la curva de flujo completa, la cual es una representación de la variación de la viscosidad de la masa fundida en el rango industrialmente relevante de la tasa de velocidad de deformación y la temperatura, es esencial en el diseño de equipos de procesamiento de polímeros, optimización de procesos y solución de problemas. El estudio del comportamiento reológico se complementa con un gráfico que presenta las ventanas de procesamiento determinadas por rangos de velocidad de corte ( $\text{s}^{-1}$ ) y viscosidad (Pa.s) para las diferentes vías de moldeo [62]. Las curvas obtenidas a partir del estudio de reometría capilar para el material virgen y aquel sometido a veinte ciclos de extrusión se insertan en este gráfico (Figura 38).

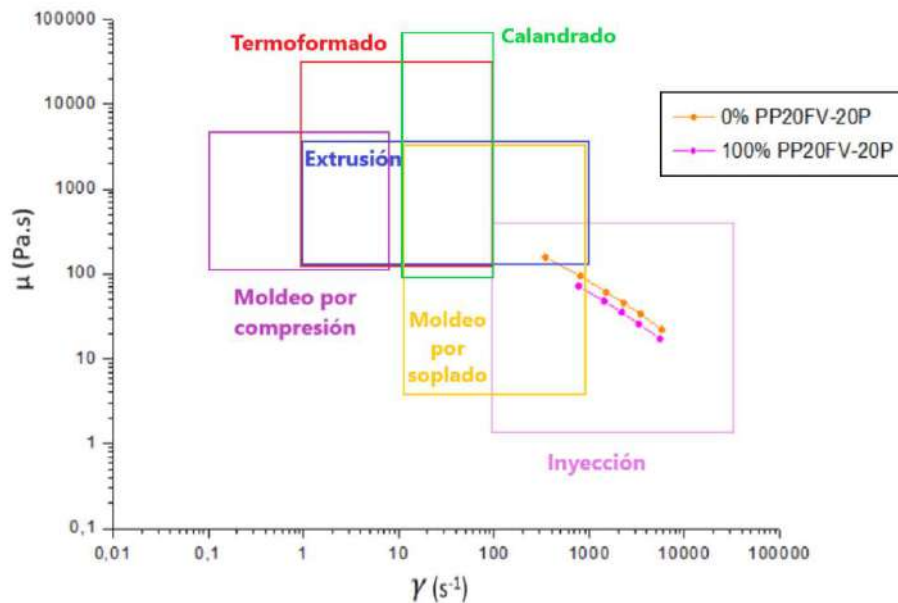


Figura 38. Ventanas de procesamiento para polímeros en función de la viscosidad y velocidad de corte.

Como se observa, ambas curvas caen dentro del recuadro de moldeo por inyección. Por lo tanto, incluso usando 100 % de material reciclado con veinte ciclos de extrusión, el material sigue siendo apto para moldeo por inyección, aunque es probable que por la variación observada en el comportamiento reológico se deban ajustar los parámetros de procesamiento en la inyectora.

La evolución de las propiedades térmicas del material con el agregado de material reciclado se analizó mediante DSC y TGA. La Figura 39 muestra el flujo de calor endotérmico correspondiente a la fusión del material realizados para 25,50 Y 75% PP20FV-20P.

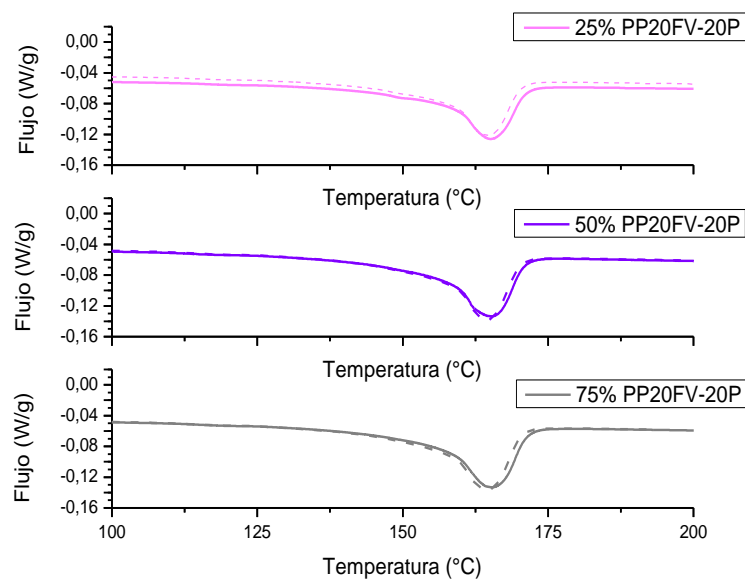


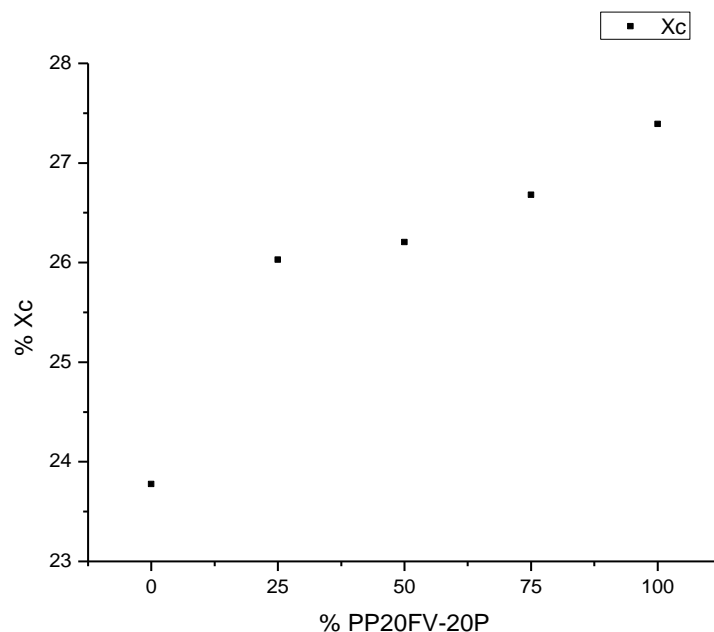
Figura 39. Análisis DSC en función del contenido de material reciclado (línea sólida primer ciclo de calentamiento; línea punteada segundo ciclo de calentamiento).

La caracterización térmica por análisis DSC y TGA arrojó resultados similares a los encontrados en función de los ciclos de procesamiento (Tabla 4). Se demuestra que no existen cambios significativos en la temperatura de fusión ni en la temperatura de máxima velocidad de degradación térmica del polímero en función de la incorporación de material reciclado.

**Tabla 4. Propiedades térmicas en función del contenido de material reciclado mediante análisis de DSC y TGA.**

% PP20FV-20P	$\Delta H_m^1$ (J/g)	$T_m$ (°C) <sup>1</sup>	$\Delta H_m^2$ (J/g)	$T_m^2$ (°C)	$T_{deg}$ (°C)
0	39,6	164,1	40,1	163,8	454,0
25	43,6	166,5	43,9	163,8	455,6
50	44	164,8	44,2	163,2	452,9
75	44,6	164,3	45	163,5	451,8
100	45,7	164,4	46,2	163,9	451,0

En la Figura 40 se grafica el porcentaje de cristalinidad en función del material reciclado. Se observa un incremento del porcentaje de cristalinidad con el agregado de material reciclado que, como se analizó en la sección 4.1.2, se atribuye al crecimiento de cristales utilizando segmentos de moléculas liberados por la escisión de cadenas poliméricas como consecuencia de degradación termo-mecánica del polímero.



**Figura 40. Xc en función del contenido de material reciclado.**

El análisis de TGA permitió obtener la curva de pérdida de masa en función de la temperatura como consecuencia de la degradación térmica del polímero. Se presenta en la Figura 41 las curvas de TGA y DTGA para el material con 50% de material reciclado, se puede determinar que el material se degrada en un sólo paso, y en una atmosfera de Nitrógeno este proceso comienza aproximadamente a 300 °C y termina a 475 °C. Costas y col. encontraron resultados similares en el análisis termogavimétrico del PP [38] . Como se observa en la Tabla 4 los valores de  $T_{deg}$  no presentan variaciones significativas con el agregado de material reciclado.

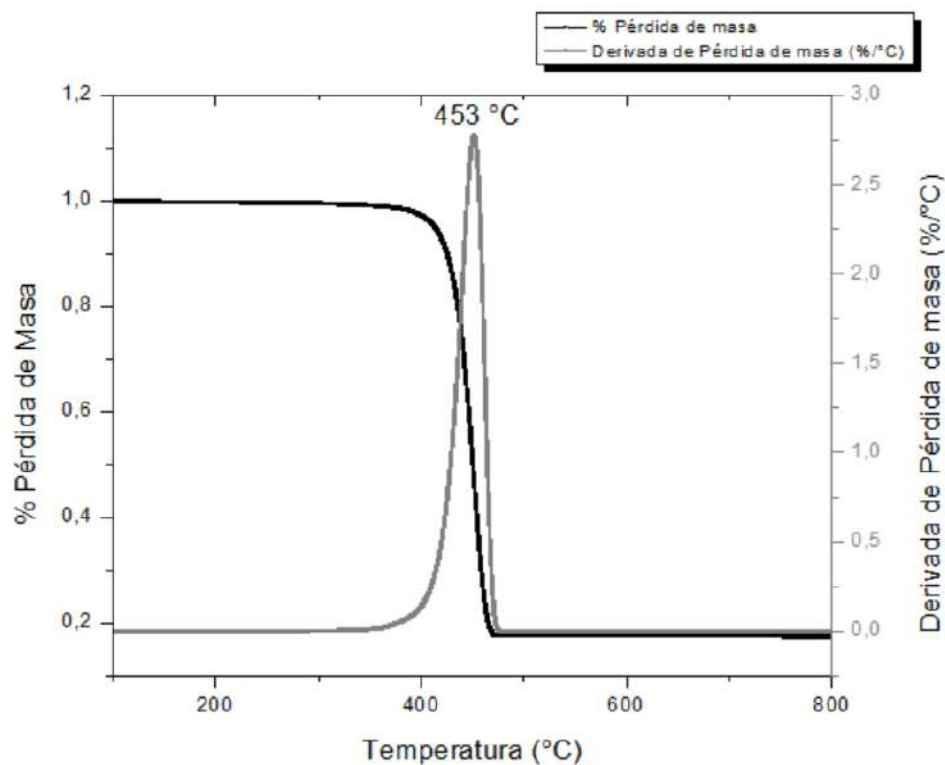


Figura 41. Curvas termogavimétricas (TGA) y DTGA para 50%PP20FV-20P.

Finalmente se llevó a cabo la caracterización de las propiedades mecánicas de las diferentes muestras para analizar el comportamiento con la incorporación de diferentes proporciones de material reciclado. En la Figura 42 se muestra la tendencia del comportamiento mecánico en tracción. Lo que puede concluirse es que al incrementar el porcentaje de material reciclado disminuyen las propiedades mecánicas producto de la degradación termo mecánica del material junto con la ruptura de las fibras, como se analizó en la sección 4.1.4.

## Resultados

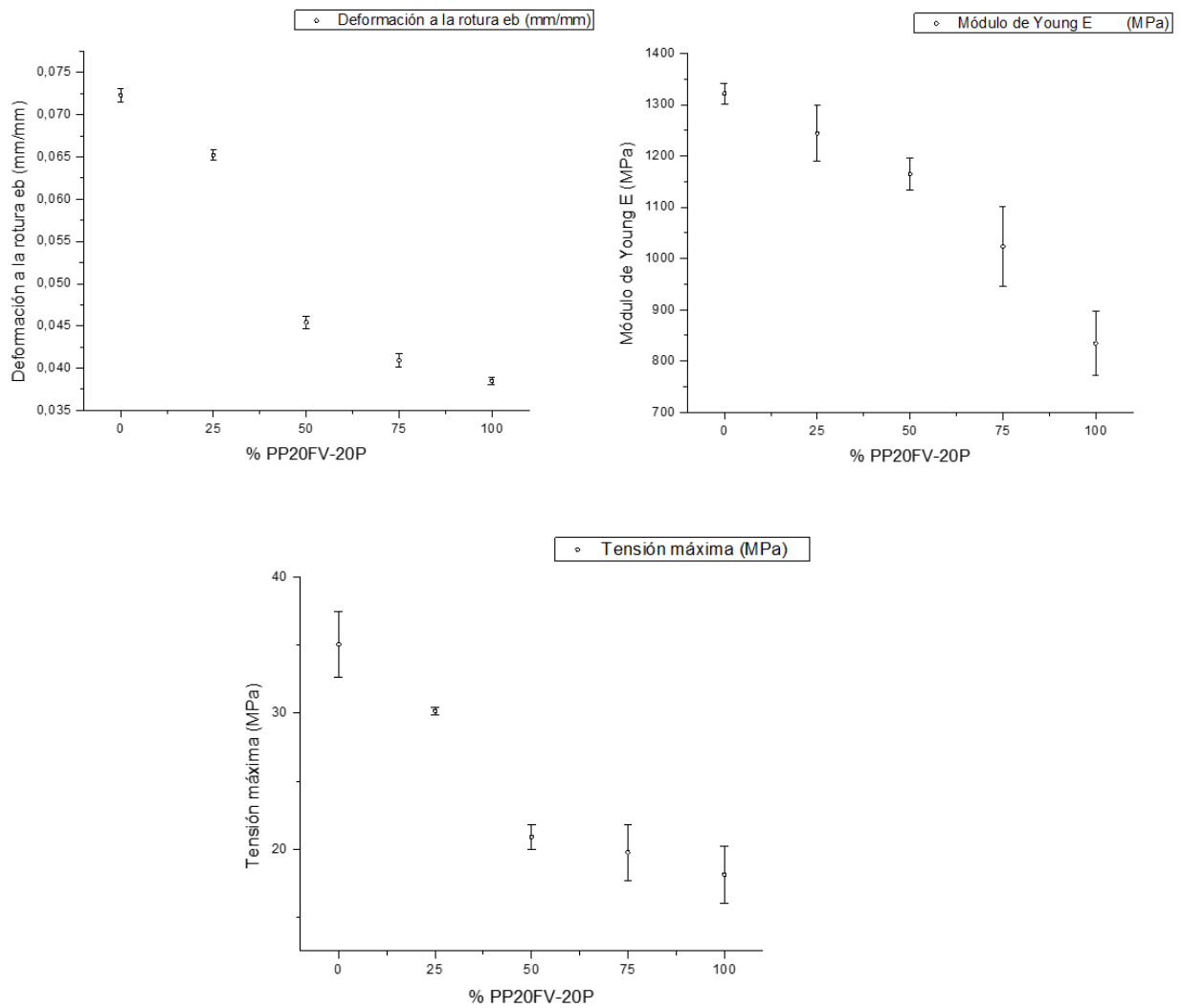


Figura 42. Módulo de Young, Tensión máxima y deformación a la rotura en función del contenido de material reciclado.

El comportamiento mecánico a la flexión y fractura exhibió una tendencia similar en relación a los parámetros de tracción (Figura 43).

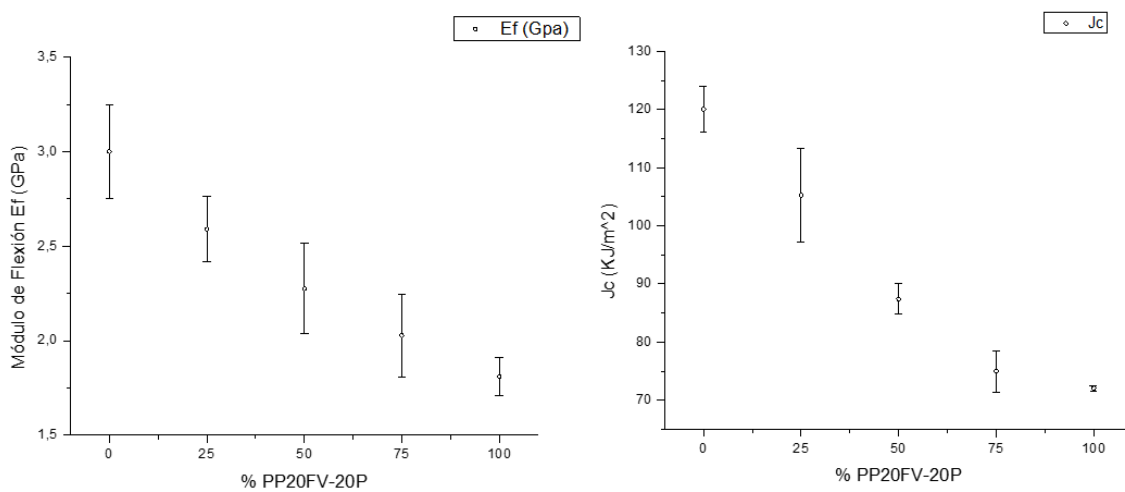


Figura 43. Módulo de Flexión y parámetro energético Jc en fractura en función del contenido de material reciclado

4.2.1 *Propiedades vs Aplicaciones*

Como se mencionó anteriormente, la revalorización del material reciclado depende fuertemente de las propiedades finales de las mezclas analizadas del material virgen junto con aquel que fue sometido a veinte ciclos de extrusión. Con el objetivo de encontrar una aplicación adecuada para el material virgen que contiene cierto porcentaje de material reciclado se especifican en la Tabla 5 diferentes usos en función de las propiedades del material [5].

*Tabla 5. Propiedades y aplicaciones del PP y sus compuestos con fibras de vidrio.*

PROPIEDADES					APLICACIÓN
Índice de Fluencia (g/10 min)- ISO 1133	Densidad a 23 °C (g/cm <sup>3</sup> ) - ISO 1183	Módulo de Flexión a 23 °C (MPa) - ISO 178	Res. Tracción en Fluencia a 23°C (MPa) - ISO 178	Impacto IZOD c/entalla a 23°C (kJ/m <sup>2</sup> ) - ISO 180/A	
11	0,9	1350	35	3,5	Inyección en general
12	1,05	1800	32	3	climatización
12	1,2	4000	33	2,5	Piezas bajo capot
10	1,3	3200	25	2,5	Cuba de lavarropas
3	1,05	4000	65	11	Piezas bajo capot
1,5	1,14	6000	85	9	Paletas de ventilador
3	1,22	9000	100	12	Soporte de radiador
12	0,9	1000	21	12	Baldes
15	0,9	1100	23	8	Panel puerta
35	0,9	1100	24	6	Panel puerta
9	0,91	1300	23	12	Pilares A,B,C

Basándonos en la tabla de aplicaciones, el material virgen (PP20FV) se podría utilizar en inyección general, para cuba de lavarropas y baldes. El objetivo final es analizar que contenido de material reciclado puede mezclarse con material virgen para poder utilizarlo para la misma aplicación o, en caso de ser necesario, buscar alternativas de productos finales adecuados a las nuevas características del material. El aumento del MFI y la disminución de las propiedades mecánicas con el agregado de 25% en peso de PP20FV-20P exigiría el reemplazo de la aplicación de cuba de lavarropas pero se podría mantener la aplicación como inyección general y baldes mientras que el aumento del MFI también podría adecuarse a la aplicación en paneles de puertas de automóviles. Se presenta la situación más conservativa de este estudio ya que se esperaría que con un menor porcentaje de PP20FV-20P en la composición o un agregado del 25% de PP20FV sometido

a un menor número de ciclos, la disminución de propiedades mecánicas y aumento de MFI sea menos pronunciada. Desde el punto de vista práctico sería difícil establecer cuántos ciclos de reprocesamiento puede llegar a tener un material reciclado en la industria. Ciertos materiales como un panel de auto o una cuba de lavarropas poseen una larga vida útil dado que se cambian cada cinco o diez años, lo cual implicaría una baja probabilidad de obtener un material con más de veinte ciclos de reciclado.

Finalmente, se puede concluir que a partir de la incorporación de un 25% de material con 20 ciclos de reciclado se generan diferencias significativas en el comportamiento reológico. Aun así, este cambio no implicaría cambios en el método de procesamiento pero sí un ajuste en los parámetros del proceso. El análisis del comportamiento reológico se debe complementar con la caracterización mecánica, a partir de la cual se encontró una pérdida de propiedades con la inclusión de 25% de material reciclado. Aún así, esta formulación podría tener un desempeño mecánico aceptable en comparación con el material virgen para aplicaciones de inyección general y baldes.

### 5 Conclusiones

#### 5.1 Conclusiones generales

Se llevó a cabo la caracterización morfológica, térmica, reológica y mecánica de un material compuesto basado en polipropileno reforzado con fibras cortas de vidrio (PP20FV) que fue sometido a sucesivos ciclos de extrusión simulando el proceso de reciclado.

Los resultados de la investigación demostraron que la velocidad de ruptura de fibras, producto de los esfuerzos hidrodinámicos desarrollados, es mayor en los primeros ciclos de extrusión y disminuye conforme se reprocesa el material. La tasa de ruptura de fibras disminuyó con los ciclos de procesamiento debido a la menor probabilidad de ruptura relacionada con la disminución de la longitud del refuerzo.

A partir del estudio del comportamiento de las propiedades mecánicas con el avance de los ciclos de procesamiento se estableció que existe una correlación de la longitud de fibras con las propiedades mecánicas en tracción uniaxial. En ambos casos se observaron mayores cambios entre el material virgen y el primer ciclo de extrusión, y luego si bien los cambios fueron significativos, disminuyó la tasa de ruptura de fibras y la magnitud de disminución de las propiedades mecánicas en función del número de ciclos de reciclado.

El análisis del comportamiento reológico en función de los ciclos de procesamiento demostró que, a partir del primer ciclo de extrusión, el comportamiento reológico comienza a verse afectado mostrando disminución en la viscosidad y aumento del índice de fluidez. Este resultado se atribuyó a la degradación termomecánica del polímero, que incluye ruptura de cadena junto con la disminución del peso molecular, y a la ruptura de fibras causando disminución en su longitud. Por otro lado, se observaron cambios moderados en el comportamiento del flujo a partir de cinco ciclos de extrusión sin llegar a un umbral en la disminución de la viscosidad. Una tendencia similar se obtuvo con las propiedades mecánicas, en la cual para veinte ciclos de extrusión no fue posible determinar que las propiedades mecánicas lleguen a un umbral de disminución con los ciclos de extrusión.

Los resultados del análisis térmico indicaron que no existe una variación significativa en la temperatura de máxima velocidad de degradación térmica ni la temperatura de fusión en función de los ciclos de extrusión. Se observó un incremento en el porcentaje de cristalinidad que según revisión bibliográfica podría atribuirse al crecimiento de cristales utilizando segmentos de moléculas liberados por la escisión de cadenas poliméricas como consecuencia de degradación termo mecánica del polímero. Si bien el incremento en la cristalinidad se asocia a un aumento en la rigidez del material, este resultado no fue reflejado en las muestras analizadas ya que se observó un deterioro en las propiedades mecánicas. Se concluyó entonces que los principales efectos sobre la pérdida de propiedades mecánicas son la disminución del peso molecular y la ruptura de fibras durante el procesamiento.

Finalmente, en base al diseño de parámetros de calidad se estableció que se debería incorporar un contenido menor al 25% de material reciclado para poder obtener un

desempeño óptimo del material y ser utilizado en las mismas aplicaciones que el material virgen. A su vez, el comportamiento reológico se modificó en forma significativa con el agregado en la composición de un 25% de material reciclado, lo cual implicaría el cambio en los parámetros de procesamiento. Ambos resultados se correlacionaron ya que para cumplir con ciertos requisitos en los parámetros mecánicos y el comportamiento de flujo se debería utilizar un contenido menor al 25% de PP20FV-20P.

### 5.2 Dificultades encontradas durante el desarrollo del trabajo

En la presente sección se mencionan algunos de los principales obstáculos y dificultades que surgieron durante el desarrollo del trabajo. En primera instancia, fue suministrada la información y la bibliografía necesaria referida al tema a tratar y luego la metodología adecuada con la cual se debía proceder durante los ensayos de laboratorio para finalmente obtener los datos necesarios y proceder con el desarrollo del trabajo.

El principal obstáculo durante la etapa experimental de trabajo se presentó al comienzo del mismo en el momento de simular los ciclos de reciclado del material por medio de sucesivos ciclos de extrusión. El inconveniente surgió al encontrar un método adecuado de enfriamiento del polímero extruido. En una primera prueba se utilizó agua como medio de enfriamiento del filamento de material caliente. Luego se procedió a peletizarlo y se observó que el polímero procesado contenía humedad, producto del agua que se encontraba en su superficie. Se planteó la necesidad de establecer un ciclo de secado entre cada etapa de extrusión, sin embargo, ante el excesivo tiempo de procesamiento se optó por encontrar otra vía de enfriamiento. En un segundo intento se utilizó un sistema de aire frío que permitió optimizar los tiempos de procesamiento del material y no fue necesario implementar etapas intermedias entre los ciclos de extrusión y peletizado.

El último inconveniente en relación a los ensayos de caracterización del material fue la falta de disponibilidad del equipamiento necesario para llevar a cabo el análisis por CPG (Cromatografía de Permeación de Gel) ya que no se encontraba en el laboratorio de INTEMA por la reciente mudanza de equipos. Como consecuencia no fue posible determinar el efecto del reprocesamiento sobre el peso molecular del polímero.

Por último, se menciona que la etapa actual de pandemia produjo ciertas modificaciones y atrasos en los tiempos de desarrollo del proyecto ya que en determinados momentos del año 2021 se restringió la entrada al INTEMA producto del confinamiento obligatorio.

### 5.3 Trabajos a futuro

A partir del estudio de parámetros de calidad, se establece que la influencia del cambio en el comportamiento del flujo sobre la procesabilidad del fundido y la calidad del material se podrían evaluar por simulaciones numéricas MoldFlow. Para ello se requiere la caracterización reológica completa del material sumado a ensayos de reometría rotacional estacionaria y dinámica a tres temperaturas y aplicando regla de Cox-Merz para ajustar los datos experimentales con la ecuación constitutiva de Cross-WLF e incorporar parámetros teóricos del moldeo en el simulador.

Se propone como trabajo a futuro la caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido para determinar el mecanismo de fractura en los compuestos y correlacionarlo con los ensayos de fractura.

Finalmente, se planea la caracterización del peso molecular del polímero en función de los ciclos de reprocesamiento por cromatografía de permeación de geles.

## 6 Referencias

- [1] A. Donald R, *Ciencia e Ingeniería de Materiales*. 2011.
- [2] N. James, *Ciencia de Materiales, aplicaciones en Ingeniería*. 2012.
- [3] C. A. Navarro, C. R. Giffin, B. Zhang, Z. Yu, S. R. Nutt, and T. J. Williams, “A structural chemistry look at composites recycling,” *Mater. Horizons*, vol. 7, no. 10, pp. 2479–2486, 2020, doi: 10.1039/d0mh01085e.
- [4] P. Duzamet, “Innovative manufacturing process adapted for the production of structural modules, in *Plastics in Automotive Engineering*,” *R. Stauber Ed.*, 2007.
- [5] “<http://www.petrocuyo.com/es/>.” .
- [6] K. Giannadakis, M. Szpieg, and J. Varna, “Mechanical Performance of a Recycled Carbon Fibre/PP Composite,” *Exp. Mech.*, vol. 51, no. 5, pp. 767–777, 2011, doi: 10.1007/s11340-010-9369-8.
- [7] “Estimación elaborada por CAIRPLAS, con relevamiento de las industrias, y chequeada con información estadística aportada por la Cámara de la Industria Plástica (CAIP), ECOPLAS y el Instituto Petroquímico Argentino (IPA).” .
- [8] Kuczenski and Geyer, “Material Flow Analysis of Polyethylene Terephthalate in the US.,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 54, no. 1161–69, 2010.
- [9] R. Geyer, J. R. Jambeck, and K. L. Law, “Production, Use, and Fate of All Plastics Ever Made - Supplementary Information,” *Sci. Adv.*, vol. 7, pp. 19–24, 2017.
- [10] W. H. Yang Y, Boom R, Irion B, Heerden D-J, Kuiper P, “Recycling of composite materials. Chem Eng Process Process Intensif,” pp. 51:53–68. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.09.00>, 2012.
- [11] A. A. Bhadra J, Al-Thani N, “Recycling of polymer-polymer composites. In: *Micro and Nano Fibrillar Composites (MFCs and NFCs) from Polymer Blends.*,” *Woodhead Publ. Elsevier, Cambridge, UK*, pp. 263–277.
- [12] B. C. Pietroluongo M, Padovano E, Frache A, “Mechanical recycling of an end-of-life automotive composite component,” *J. Mol. Liq.*, 2019.
- [13] S. Gharde and B. Kandasubramanian, “Mechanothermal and chemical recycling methodologies for the Fibre Reinforced Plastic (FRP),” vol. *Environ Te*, 2019.
- [14] L. E. Julian, “Recycling of ground tyre rubber and polyolefin wastes by producing thermoplastic elastomers,” *PhD Thesys, Dep. Mech. Process Eng. Univ. Kaiserslautern.*, 2005.
- [15] V. B. Durin A, De Micheli P, Ville J, Inceoglu F, Valette R, “A matricial approach of fibre breakage in twin-screw extrusion of glass fibres reinforced thermoplastics.,” vol. *Compos Par*, 2013.
- [16] S. Feih, E. Boiocchi, G. Mathys, Z. Mathys, A. G. Gibson, and A. P. Mouritz,

- “Mechanical properties of thermally-treated and recycled glass fibres,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 42, no. 3, pp. 350–358, 2011, doi: 10.1016/j.compositesb.2010.12.020.
- [17] M. Grigore, “Methods of recycling, properties and applications of recycled thermoplastic polymers,” vol. Recycling, 2017.
- [18] A. C. Morin C, Loppinet-Serani A, Cansell F, “Near- and supercritical solvolysis of carbon fibre reinforced polymers (CFRPs) for recycling carbon fibers as a valuable resource,” *J Supercrit Fluids* 66232–240, 2012.
- [19] A. Inoue, K. Morita, T. Tanaka, Y. Arao, and Y. Sawada, “Effect of screw design on fiber breakage and dispersion in injection-molded long glass-fiber-reinforced polypropylene,” *J. Compos. Mater.*, vol. 49, no. 1, pp. 75–84, 2015, doi: 10.1177/0021998313514872.
- [20] R. Von Turkovich and L. Erwin, “Fractura de fibras en el procesamiento de termoplásticos reforzados,” *Ing. y Cienc. polímeros - Bibl. en línea Wiley*, 1983.
- [21] J. D. Peterson, S. Vyazovkin, and C. A. Wight, “Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and Polypropylene.,” *Macromol. Chem. Phys.*, 2001.
- [22] S. Hermanová, J. Tocháček, J. Jančář, and J. Kalfus, “Effect of multiple extrusion on molecular structure of polypropylene impact copolymer,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 10, pp. 1722–1727, 2009, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.06.016.
- [23] Sturges HA, “The Choice of a Class Interval,” *J Am Stat Assoc*, pp. 21–65, 1926.
- [24] S. Jose, A. Aprem, B. Francis, and M. Chandy, “Phase morphology, crystallisation behaviour and mechanical properties of isotactic polypropylene/high density polyethylene blends,” *Eur. Polym. J.*, vol. 40:2105–15.
- [25] Plati and William, *Ingeniería y ciencia de polímeros*. 1975.
- [26] W. Grellmann and K. Reincke, “Ensayos de materiales.” 2004.
- [27] B. Franzen, C. Klason, J. Kubat, and T. Kitano, “Fibre degradation during processing of short fibre reinforced thermoplastics,” *Compos. - Elsevier*, vol. 20, pp. 65–76, 1989.
- [28] L. Czarnecki and J. White, “Propiedades reológicas de flujo de cizallamiento, daño de la fibra y características de masticación de fundidos de poliestireno reforzado con fibra de aramida, vidrio y celulosa,” *Rev. Cienc. Apl. polímeros, Bibl. en línea Wiley*, 1980.
- [29] R. Mittal, V. Gupta, and P. Sharma, “Theoretical and experimental study of fibre attrition during extrusion of glass-fibre-reinforced polypropylene,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 31, pp. 295–313, 1989.
- [30] M. P. Ruiz, A. J. V. Pontes, and L. N. Ludueña, “Isolation of hydrodynamic parameters for the fibre length attrition in injection-moulded short-fibre polymer composites,” *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 40, no. 13–14, pp. 505–517, 2021, doi:

- 10.1177/0731684420983899.
- [31] M. Rabello and J. White, "Comportamiento de cristalización y fusión del polipropileno fotodegradado," *Elsevier*, 1997.
- [32] G. Guerrica-Echevarria and J. Eguiazábal, "Effects of reprocessing conditions on the properties of unfilled and talc-filled polypropylene," *Polym. Degrad. Stability*, *Elsevier*, 1996.
- [33] K. Wang *et al.*, "Analysis of thermomechanical reprocessing effects on polypropylene/ethylene octene copolymer blends," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 8, pp. 1475–1484, 2012, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.005.
- [34] G. Colucci, H. Simon, D. Roncato, B. Martorana, and C. Badini, "Effect of recycling on polypropylene composites reinforced with glass fibres," *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 30, no. 5, pp. 707–723, 2017, doi: 10.1177/0892705715610407.
- [35] C. Rauwendaal, "Polymer Extrusion 5E," pp. 1–21, 2010.
- [36] C. Caicedo-Cano, L. M. Crespo-Delgado, H. de la Cruz-Rodriguez, and N. Á. Álvarez-Jaramillo, "Propiedades termo-mecánicas del Polipropileno: Efectos durante el reprocesamiento," *Ing. Investig. y Tecnol.*, vol. 18, no. 3, pp. 345–352, 2017, doi: 10.22201/fi.25940732e.2017.18n3.022.
- [37] H. M. Da Costa, V. D. Ramos, and M. C. G. Rocha, "Rheological properties of polypropylene during multiple extrusion," *Polym. Test.*, vol. 24, no. 1, pp. 86–93, 2005, doi: 10.1016/j.polymertesting.2004.06.006.
- [38] E. Esmizadeh, C. Tzoganakis, and T. H. Mekonnen, "Degradation behavior of polypropylene during reprocessing and its biocomposites: Thermal and oxidative degradation kinetics," *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 8, 2020, doi: 10.3390/POLYM12081627.
- [39] R. P. Kumar, K. C. M. Nair, S. Thomas, S. C. Schit, and K. Ramamurthy, "Morphology and melt rheological behaviour of short-sisal-fibre-reinforced SBR composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 60, no. 9, pp. 1737–1751, 2000, doi: 10.1016/S0266-3538(00)00057-9.
- [40] S. Y. Fu, B. Lauke, E. Mäder, C. Y. Yue, and X. Hu, "Tensile properties of short-glass-fiber- and short-carbon-fiber-reinforced polypropylene composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 31, no. 10, pp. 1117–1125, 2000, doi: 10.1016/S1359-835X(00)00068-3.
- [41] S. Pimenta and S. T. Pinho, "Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market outlook," *Waste Manag.*, vol. 31, no. 2, pp. 378–392, 2011, doi: 10.1016/j.wasman.2010.09.019.
- [42] V. A. González-González, G. Neira-Velázquez, and J. L. Angulo-Sánchez, "Polypropylene chain scissions and molecular weight changes in multiple extrusion," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 60, no. 1, pp. 33–42, 1998, doi: 10.1016/S0141-3910(96)00233-9.

- [43] A. Bourmaud and C. Baley, "Investigations on the recycling of hemp and sisal fibre reinforced polypropylene composites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, pp. 1034–1045, 2007.
- [44] L. Incarnato, P. Scarfato, and D. Acierno, "Rheological and mechanical properties of recycled polypropylene," *Polym. Eng. Sci.*, 1999.
- [45] P. Amuthakkannan, V. Manikandan, J. Winowlin Jappes, and M. Uthayakumar, "Effect of fibre length and fibre content on mechanical properties of short basal fibre reinforced polymer matrix composites," *Mater. Phys. Mech.*, vol. 16, pp. 107–117, 2013.
- [46] N. Sato, T. Kurauchi, S. Sato, and O. Kamigaito, "Microfailure behaviour of randomly dispersed short fibre reinforced thermoplastic composites obtained by direct SEM observation," *J. Mater. Sci.*, 1991.
- [47] X. H. and C.-Y. Y. Shao-Yun FU, "EFFECTS OF FIBER LENGTH AND ORIENTATION DISTRIBUTIONS ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF SHORT-FIBER-REINFORCED POLYMERS A Review Shao-Yun FU , Xiao HU and Chee-Yoon YUE Advanced Materials Centre , Nanyang Technological Nanyang Avenue , Singapore," *Mater. Sci. Res. Int.*, vol. 5, no. 2, 1999.
- [48] Universidad Politécnica de Cataluña, "Fractura de compuestos polipropileno-talco." 1996.
- [49] L. Nielsen, "Mechanical properties of polymers and composites," 1994.
- [50] E. Otero, B. M. Luccioni, and P. Clave, "Daño en compuestos laminados reforzados con fibras," *Asoc. Argentina Mecánica Comput.*, vol. 28, pp. 2227–2250, 2009.
- [51] J. A. Sauer and K. . Pae, *Mechanical properties of high polymers. Introduction to polymer science and technology: 1977.*
- [52] J. Li, R. Shanks, and Y. Long, "Mechanical Properties and Morphology of Polyethylene-Polypropylene Blends with Controlled Thermal History," *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000.
- [53] J. Thomason, "The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene. 6. The properties of injection moulded long fibre PP at high fibre content," *Compos Part A*, vol. 36, pp. 995–1003, 2005.
- [54] J. Coreño-Alonso and M. T. Méndez-Bautista, "Relationship between structure and properties of polymers," *Educ. Quim.*, vol. 21, no. 4, pp. 291–299, 2010, doi: 10.1016/s0187-893x(18)30098-3.
- [55] F. W. Billmeyer, *Ciencia de los polímeros.* .
- [56] R. Pliego-Arreaga, C. Regalado, A. Amaro-Reyes, and B. E. García-Almendárez, "Revista Mexicana de Ingeniería Química," *Rev. Mex. Ing. Química*, vol. 12, no. 3, pp. 505–511, 2013, [Online]. Available: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=62029966013>.
- [57] S. V. Canevarolo, "Chain scission distribution function for polypropylene degradation during multiple extrusions," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 70, no. 1, pp.

- 71–76, 2000, doi: 10.1016/S0141-3910(00)00090-2.
- [58] A. Stankevičius, A. Novikovas, A. Bakaveckas, and O. Petryshyn, “Eu waste regulation in the context of the circular economy: Peculiarities of interaction,” *Entrep. Sustain. Issues*, vol. 8, no. 2, pp. 533–545, 2020, doi: 10.9770/jesi.2020.8.2(32).
- [59] “The REMADE Institute. <https://remadeinstitute.org/> (2019).” .
- [60] W. McDowall *et al.*, “Circular Economy Policies in China and Europe,” *J. Ind. Ecol.*, vol. 21, no. 3, pp. 651–661, 2017, doi: 10.1111/jiec.12597.
- [61] A. V. Shenoy and D. R. Saini, “Rheological models for unified curves for simplified design calculations in polymer processing,” *Rheol. Acta*, vol. 23, no. 4, pp. 368–377, 1984, doi: 10.1007/BF01329189.
- [62] J. Hemphill and L. Weaver, “High melt strength polyolefin elastomers for extrusion profiles, thermoforming and extrusion blow molding.,” *Spec. Plast. Elastomers, Dow Chem. Co.*, 2007.

7 Anexo

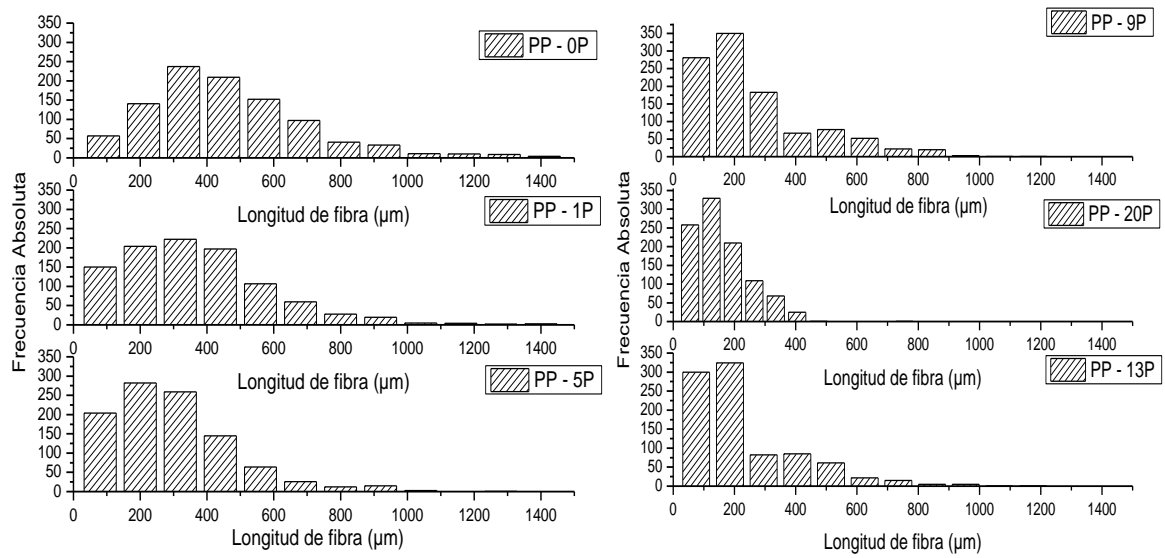


Figura 44. Efecto de los ciclos de reciclado sobre la distribución de longitud de fibras en los compuestos.