



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL
Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la
Producción

“Síntesis y Caracterización de Compuestos de Polietileno de
Alta Densidad (HDPE) con Zeolita Ecuatoriana Natural”

TESIS DE GRADO

Previo a la obtención del Título de:

INGENIEROS MECÁNICOS

Presentado por:

José Manuel Pilataxi Sislema

José Andrés Hernández Ibarra

GUAYAQUIL – ECUADOR

Año: 2014

AGRADECIMIENTO

A Dios (Padre), Jesucristo (hijo), y mi compañero infalible (Espíritu Santo) quien día a día custodia por mi vida a pesar de mis errores, Él siempre ha sido fiel en mantener la esperanza viva en mí, y por enseñar a ser mejor, ser humano mediante Su palabra; y también a mi Director de tesis Ph.D. Haci Baykara quien ayudó desinteresadamente, motivando para alcanzar a la meta.

Al Ing. Mauricio Cornejo, Coordinador de departamento CIDNA quien nos ayudó a correcto uso de la máquina Difractómetro de Rayos X, y

también nos brindó su ayuda incondicional en la revisión de esta tesis.

A todo el personal de Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales (LEMAT), quienes ayudaron con cada requerimiento para llevar a cabo un correcto ensayo, y a mi estimada amiga Gladys Carolina Guaiña Minta por su ayuda incondicional, y a mis padres, hermanos(as) y amigos que supieron confiar en mí.

José M. Pilataxi Sislema

AGRADECIMIENTO

A Dios, por haber hecho realidad este anhelo. Sin él no lo hubiera logrado.

De manera muy especial a mis padres Francisco Hernández e Hilda Ibarra, a los cuales no encuentro palabras para describir todo lo que han hecho por mí; gracias a ellos soy lo que soy y estoy donde estoy.

Al Ph.D. Haci Baykara, por haber sido además de un tutor un amigo, que compartió sus conocimientos y enseñanzas con nosotros para hacer realidad este estudio.

A la señorita Ambar Rodríguez por haber sido quien más me presiono para que diera por terminada mi tesis.

De manera especial al Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales (LEMAT), la Asociación Ecuatoriana de Plásticos (ASEPLAST), al Departamento de Mantenimiento de la ESPOL, por su apoyo en la logística y realización de la experimentación del estudio.

A mi hermano Juan Hernández quien me encamino a seguir esta carrera.

José A. Hernández Ibarra

DEDICATORIA

El presente trabajo es un esfuerzo dedicado a mi familia, y a mi tío José M. Yungán y su esposa, que brindaron su ayuda económica en mis tiempos de necesidad y a mi mamá por su apoyo incondicional durante este proceso y ella fue una inspiración para mí, durante el avance de este trabajo muy laborioso, sin ellos no hubiera sido posible realizarlo.

José M. Pilataxi Sislema

DEDICATORIA

Como una humilde ofrenda,
dedico esta tesis a mis padres
Francisco de Jesús Hernández
Medina e Hilda Natividad Ibarra
Ledesma

José A. Hernández Ibarra

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN

Dr. Kleber Barcia V., Ph.D
DECANO DE LA FIMCP
PRESIDENTE

Dr. Haci Baykara., Ph.D
DIRECTOR

Dr. Andrés Rigail C., Ph.D
VOCAL

DECLARACIÓN EXPRESA

“La responsabilidad del contenido de esta tesis de grado, nos corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual de la misma a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL”

(Reglamento de Graduación de la ESPOL).

José Manuel Pilataxi Sislema

José Andrés Hernández Ibarra

RESUMEN

Se realizaron compuestos de HDPE – Zeolitas Ecuatorianas y se estudió la influencia que tuvo las Zeolitas Ecuatorianas en las propiedades térmicas, propiedades de barrera y características de las mismas.

La zeolita natural ecuatoriana inicialmente fue una roca compacta la cual fue molida por medio de un molino de discos hasta reducirlo a un tamaño de partícula menor a 3 mm; luego fue molido con un molino de bolas hasta dejarlo en un tamaño de partícula inferior a 38 μm . Este fue el tamaño de partícula utilizado en el estudio.

Los pellets cargados al 15% fueron realizados en una extrusora de tornillo simple modificada, se utilizó 15 partes de mineral (molido, secado y a temperatura ambiente) por cada 85 partes de polietileno de alta densidad (para extrusión de films marca hivorex)

Se utilizó una extrusora de films para los pellets cargados al 15% de carga mineral y para el resto de compuestos de menor carga, se agregó una cantidad adicional de polietileno puro para bajar la concentración de carga mineral. De esta forma se realizaron films con 0% , 3% y 5% de carga mineral. Se deseó hacer con 7%, 9%, 12%, y 15% pero el material no lo permitió.

Para conocer las variaciones en las características térmicas de los films se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) y Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para observar la descomposición térmica que sufren los compuestos; se utilizó una tasa de calentamiento de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 1000°C. La zeolita natural ecuatoriana mostro un comportamiento térmicamente estable, el polietileno de alta densidad puro se fundió y degradó a temperaturas de 150°C y 480°C respectivamente. Las mezclas mostraron tendencias semejantes a las del polietileno puro en todo el rango de temperatura analizado.

Para la caracterización de los films se realizó espectroscopia Infrarroja por transformada de fourier (FTIR) y difracción de rayos X (XRD) para reconocer los elementos o compuestos que forman la zeolita natural ecuatoriana y verificar si a causa de las temperaturas de procesamiento de los films se dio un cambio de fase. En la difracción, la zeolita natural ecuatoriana mostro un alto contenido de arcilla (montmorilonita) y cuarzo; las mezclas no mostraron ninguna fase diferente la que fue observada en los resultados de sus componentes por separado. En los espectros la superposición de las mezclas presento picos ubicados a 1080 cm^{-1} lo mismo que represento una interacción Si-O y Al-O, característico de la zeolita clinoptilolita.

Además se caracterizó el film mediante pruebas de microscopia electrónica de barrido (SEM) con lo cual se realizó una observación y caracterización superficial, entregando información morfológica del HDPE y el compuesto HDPE - Zeolitas Ecuatorianas. En las fotomicrografías se vio una falta de dispersión del mineral en el interior del polímero. Además también se vio una precipitación de la zeolita, ya que se veía partículas de un tamaño superior al molido.

Finalmente se examinó la permeabilidad del film mezclado mediante ensayos de transmisibilidad de O_2 y H_2O (vapor) a los films con 0%, 3% y 5% de carga mineral, se tuvo como resultado un incremento en la permeabilidad y en la tasa de transmisión tanto de oxígeno como de vapor de agua. El incremento es directamente proporcional al porcentaje de carga mineral pero no se puede realizar mezclas con cargas superiores a 5% ya que no se las puede extruir, además en la mezcla de 5% de zeolita la apariencia física del film no fue satisfactorio por lo que se recomienda utilizar porcentajes de carga mineral inferiores para mejores resultados.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
RESUMEN.....	II
ÍNDICE GENERAL.....	V
ABREVIATURAS.....	VIII
SIMBOLOGÍA.....	IX
ÍNDICE DE FIGURAS.....	X
ÍNDICE DE TABLAS.....	XII
INTRODUCCIÓN.....	2
CAPÍTULO 1	
1. INFORMACIÓN GENERAL.....	4
1.1 Antecedentes y justificación.....	4
1.2 Planteamiento del problema.....	8
1.3 Previos estudios realizados.....	11
1.4 Objetivos.....	16
1.5 Metodología del proyecto.....	17
CAPÍTULO 2	
2 MARCO TEÓRICO.....	19
2.1 Polietileno de alta densidad (HDPE).....	19

2.2	Compuestos-polímeros y técnicas de preparación de compuestos.	
	38
2.3	Descripción de zeolitas ecuatorianas.	43

CAPÍTULO 3

3	EXPERIMENTAL.	58
3.1	Equipos y Materiales.	58
3.2	Técnica para preparación de muestras (preparación de láminas de compuestos HDPE-Zeolitas Ecuatorianas).	82
3.3	Determinación de propiedades del HDPE.	108
3.4	Determinación de las propiedades de compuestos HDPE y Zeolitas Ecuatorianas.	111

CAPÍTULO 4

4	ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS.....	118
4.1	Interpretación de los resultados del Análisis Termo gravimétrico (TG).....	118
4.2	Interpretación de los resultados del Análisis de Calorimetría Diferencial De Barrido (DSC)	128
4.3	Interpretación de los resultados de la espectroscopia infrarroja (FTIR).....	134

4.4 Interpretación de los resultados de la Microscopia Electrónica De Barrido (SEM)	137
4.5 Interpretación de los resultados de las pruebas de Difracción De Rayos X (XRD).....	140
4.6 Interpretación de los resultados de las pruebas de permeabilidad de oxígeno y vapor de agua.....	146

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	153
--	-----

APÉNDICES

BIBLIOGRAFÍA

ABREVIATURAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
DSC	Differential Scanning Calorimetry
FT-IR	Fourier Transform Infrared Radiation Spectroscopy
HDPE	Polietileno de Alta Densidad
LDPE	Polietileno de baja densidad
LLDPE	Polietileno linear de baja densidad
MFI	Índice de Fluidez de Mezclado
PE	Polietileno
SEM	Microscopia Electrónica De Barrido
TGA	Thermogravimetric Analysis
XRD	X Ray Diffraction
Ze	Zeolita Natural Ecuatoriana

SIMBOLOGÍA

g/10min	Unidades de Índice de Fluidez
g/cm ³	Unidades de Densidad.
rpm	Unidades de Velocidad Angular
MPa(Psi)	Unidades de Presión.
Kg	Kilogramos
mm	Milímetros
µm	Micras
°C	Grados Centígrados
g	Gramos
J	Joule
seg	Segundos
min	Minutos
%	Porcentaje
Tc	Temperatura de Cristalización
Tg	Temperatura de transición vítrea
Pf	Punto de Fusión
Tm	Toneladas Métricas

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 Importaciones de Polietileno de Alta Densidad	4
Figura 1.2 Esquema de la metodología del Proyecto	17
Figura 2.1 Estructura química del Polietileno de Alta Densidad	23
Figura 2.2 Procesos de catálisis de ZieglerNatta	26
Figura 2.3 Procesos de Moldeo por inyección.....	29
Figura 2.4 Esquema del Proceso de Moldeo por Extrusión	30
Figura 2.5 Esquema de Moldeado por Soplado	32
Figura 2.6 Esquema de Roto Moldeo.....	33
Figura 2.7 Símbolo Representativo de HDPE	37
Figura 3.1 Difractómetro de Rayos X	60
Figura 3.2 Molino de Bolas.....	62
Figura 3.3 Tamices(Advantech)	63
Figura 3.4 Analizador de ParticulasSiroccoMastersizer 2000	64
Figura 3.5 Espectroscopia Infrarojo con Transformada de fourier.....	66
Figura 3.6 Esquema del Sistema Optico de un Espectrómetro FTIR	67
Figura 3.7 Analizador Termico(STD-Q-600).....	68
Figura 3.8 Estufa Electrica Memmer	70
Figura 3.9 Prensa Caliente.....	71
Figura 3.10 Microspio Electrónico de Barrido (SEM).....	73
Figura 3.11 Cámara de Transmisión de Vapor de Agua y Oxígeno	75
Figura 3.12 Plastometro de Extrusión	77
Figura 3.13 Plastometro de Dos Tornillos para pruebas de Laboratorio	78
Figura 3.14 Extrusora de Tornillo Simple Modificada	79
Figura 3.15 Extrusora de Películas	81
Figura 3.16 Forma de la Zeolita Natural Ecuatoriana salida del Afloramiento.....	84
Figura 3.17 Matersizer de sirocco, dispersión de las Partícula de Zeolita	88
Figura 3.18 Chiller y Compresor de Aire	97

Figura 3.19 Recubridor de oro junto con SEM.....	104
Figura 3.20 Diamond Sampler con Cortador de Agujeros Para muestras.	106
Figura 3.21 Grasa de alto Vacío(para sellado de cámara de Vapor)	107
Figura 3.22 Polietileno de Alta Densidad Hivorex y Braskem	109
Figura 3.23 85%HDPE Mezclado con 15%de Zeolita.....	114
Figura 4.1 Resultado Cuantitativo del Difractograma de Zeolita Natural Ecuatoriana.....	143
Figura 4.2 Superposición de Difractogramas de las Mezclas y del Polietileno de Alta Densidad	145
Figura 4.3 Tasa de transmisión de oxígeno (OTR) Vs Contenido de la Zeolita Natural en la mezcla.....	148
Figura 4.4 Tasas de transmisión de vapor de agua de las Películas de polietileno de alta densidad y muestras.....	151

ÍNDICE DE TABLAS

		Pág.
Tabla 1	Cantidad de Masa de Pellets al 5% de concentración de Zeolita y HDPE puro necesario para obtener las concentraciones del estudio	101
Tabla 2	Propiedades de Polietileno de Alta Densidad	110
Tabla 3	Masa de cada componente para cada mezcla de Polietileno de Alta Densidad.....	112
Tabla 4	Concentraciones de HDPE vs Zeolita Natural Ecuatoriana	115
Tabla 5	Valores Porcentuales de Pérdidas de Masa de la Zeolita Natural Ecuatoriana a Intervalos Determinados de Temperatura	120
Tabla 6	Valores Porcentuales de pérdida de masa del Polietileno de Alta Densidad a intervalos determinados de Temperatura	123
Tabla 7	Valores Porcentuales de Perdidas de masa de Polietileno de Alta Densidad y Mezclas a Intervalos Determinados de Temperatura	125
Tabla 8	Valores de Variación de Temperatura Inicio de Degradación y Temperatura de Máxima Degradación de las Curvas	126
Tabla 9	Resumen de los Resultados obtenidos del DSC de la Zeolita Natural Ecuatoriana	129
Tabla 10	Resumen de los Resultados obtenidos del DSC de Polietileno de Alta Densidad.....	130
Tabla 11	Valores Significativos de la Gráfica de Superposición de Curvas Dsc de Mezclas y Polietileno de Alta Densidad Puro en el Punto de Fusión	131
Tabla 12	Valores Significativos de la Gráfica de Superposición de Curvas Dsc de Mezclas y Polietileno de Alta Densidad Puro en el Punto de Volatilización	133
Tabla 13	Resultados Cualitativos de la Caracterización Mediante la Difracción de Rayos X de la Zeolita Natural Ecuatoriana.....	141

Tabla 14	Permeabilidad y Tasa de Transmisión de Oxígeno de las Películas de Polietileno de Alta Densidad y Mezclas.....	147
Tabla 15	Variación Porcentual de la Permeabilidad y Tasa de Transmisión de Oxígeno de las Películas de Polietileno de Alta Densidad y Muestras	149
Tabla 16	Tazas de Transmisión de Vapor de Agua de las Películas de Polietileno de Alta Densidad y Muestras.....	150
Tabla 17	Variación Porcentual de la Permeabilidad y Tasa de Transmisión de Vapor de Agua de las Películas de Polietileno de Alta Densidad y Muestras	152

INTRODUCCIÓN

Estas últimas décadas la industria plástica ecuatoriana ha aumentado las demandas de resinas para la fabricación de láminas para empaquetamiento. Para suplir esta necesidad Ecuador se ha visto obligado a aumentar las cifras de importaciones de resinas plásticas, entre ellas el polietileno de alta densidad y de baja densidad ya que el país no cuenta con industrias petroquímicas que elaboren estos tipos de materiales.

El precio de las resinas ha venido variando durante esta década y en especial en los últimos 4 años el valor de las resinas con las que se fabrican los productos plásticos se mantiene al alza [1]. Una forma de mitigar el consumo de polietilenos es crear compuestos en los cuales exista una material de relleno que permita disminuir el consumo de material polímero.

En principio, este propósito es adicionar una materia inorgánica llamado Zeolita al Polietileno de alta densidad, y además realizar ensayos que permitan conocer las propiedades mecánicas del nuevo compuesto que tendrá la forma de láminas de embalaje para usarlo en materias orgánicas.

Una vez realizados los procedimientos necesarios para la elaboración de este nuevo compuesto, se realizará un análisis comparativo de las propiedades mecánicas de estos compuestos con los empaques

tradicionales, para observar el comportamiento de las láminas del material compuesto.

Ampliamente se han realizado estudios para la creación de compuestos con material mineral y polímeros dando una guía de resultados que se espera obtener, tomando en consideración que en esos estudios se han usado materiales diferentes, eso conlleva a que puede existir una fluctuación en los resultados. Entre ellos un estudio en el cual incorporan zeolita sintética en una matriz de HDPE, demuestra que la presencia de zeolita en altos porcentajes afecta las propiedades mecánicas del compuesto, es decir disminuye el esfuerzo a la fluencia y la deformación a la ruptura de las láminas; debido a que la zeolita no tuvo una buena interacción con la matriz provocando que la adhesión entre partículas sea pobre [2].

El objetivo de esta tesis es realizar crear un compuesto a base de material polímero (polietileno de alta densidad) y mineral (zeolitas naturales ecuatorianas), utilizando diferentes porcentajes de composición para luego caracterizar al nuevo compuesto y observar cual es la composición optima que de los mejores resultados para así verificar si es aplicable o no en la industria de empaquetamiento de productos orgánicas.

CAPÍTULO 1

1. INFORMACIÓN GENERAL.

1.1 Antecedentes y justificación.

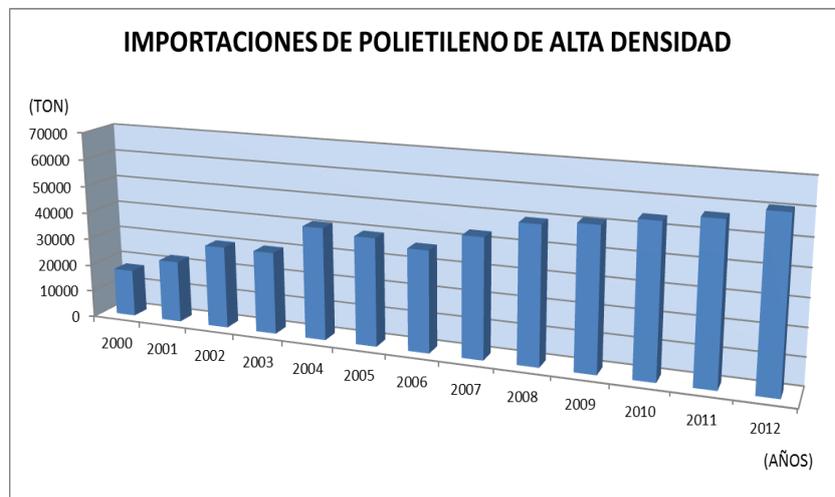


FIGURA 1.1 IMPORTACIONES DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD [1]

Desde el año 2000 hasta la actualidad se ha notado un notable incremento de las importaciones de materiales poliméricos; uno de ellos es el polietileno de alta densidad del cual se han notado un cambio de 17450 ton importadas en el año 2000 a un incremento de aproximadamente 60830 ton en el año 2012, y con un panorama al alza en los próximos años [1].

El polietileno es uno de los plásticos más utilizados en el Ecuador, ya que están disponibles en múltiples variedades, con una gama igualmente amplia de propiedades. Los hay flexibles y rígidos; algunos tienen poca resistencia al impacto y otros son casi irrompibles; unos son transparentes y otros son opacos; y así sucesivamente, lo que lo convierte en un termoplástico muy usado en la sociedad [2].

Se lo usa principalmente en envases para: detergentes, lavandina, aceites automotor, shampoo, lácteos - Bolsas para supermercados - Bazar y menaje - Cajones para pescados, gaseosas, cervezas - Baldes para pintura, helados, aceites, - Tambores - Caños para gas, telefonía, agua potable, minería, drenaje y uso sanitario - Macetas - Bolsas tejidas. Esto no es más que una muestra de la versatilidad que posee este plástico [3].

El polietileno fue un invento británico, hecho en los laboratorios de la ICI (Imperial Chemical Industries), y la producción de este compuesto empezó en la época de la segunda guerra mundial. Las expectativas iniciales de que se requerirían eran cantidades relativamente pequeñas (unas pocas toneladas al año), tal fue que; para equipos eléctricos especializados no se vieron cumplidas debido a que resultó ser un material termoplástico de moldeo muy versátil, del que se han empleado millones de toneladas para hacer utensilios caseros y otros equipos tales como materiales de embalaje, la bolsa de polietileno es tan ubicua que su eliminación se ha convertido en un verdadero problema ambiental [4]. La producción, tan solo en Estados Unidos, pasó de 25000 toneladas en 1950 a 15.6 millones de toneladas en 2012 [5].

A los inicios de 1898, cuando el químico alemán Hans Von Pechmann obtiene un polímero de estructura equivalente al Polietileno a la cual la llamo Poli metileno. Esta síntesis se produjo accidentalmente a partir de diazometano, obteniendo un polímero de bajo peso molecular. En 1900, Eugen Bamberger y Friedrich Tschirner analizaron al poli metileno, la cual tenía la siguiente fórmula $-(CH_2)_n-$. El Polietileno de baja densidad fue obtenido accidentalmente por los estudios de alta presión del etileno que

Michaels realizó en Ámsterdam; este descubrimiento aprovechó Gibson para producir Polietileno a partir de una mezcla de etileno y benzaldehído. En 1935, en Inglaterra, los químicos e ingenieros W. Faucett, G. Paton, W. Perrin y G. Williams, polimerizaron etileno utilizando altas presiones y temperaturas. En 1953, Ziegler y sus colaboradores en el Instituto Max Planck, basándose en los trabajos iniciados por el italiano Natta, estudiaron el proceso de polimerización a baja presión. La reacción con un complejo catalítico de alquil-aluminio y tetracloruro de titanio daba lugar a la fabricación de un Polietileno de mayor densidad y temperatura de fusión, como consecuencia de su mayor regularidad. A este Polietileno se le denominó de alta densidad (PEAD o sus siglas en inglés HDPE), haciendo mención a sus propiedades [6].

Desde que se inició la producción de este material en el país, en menos de 15 años se ha visto desplazado al menos en un 5% los residuos de vidrio en envases, botellas y en empaques de papel, incluso en fibras textiles tradicionales y coberturas vegetales. Es decir, se ha aumentado la cantidad de residuos sólidos gracias a la producción de materiales poliméricos. La cifra total de residuos sólidos en el mundo asciende a 7 millones de ton/día, de estas 1700250 ton/día corresponden a plásticos (equivalente al peso de

cuatro veces los autos que circulan diariamente en Quito: 420000 autos que pesan 1 ton en promedio) [7].

La aplicación a la que se encaminan esta tesis es para el polietileno de alta densidad (HDPE) es para empaques de productos de consumo humano ya que el polietileno de alta densidad es un material no toxico que permite utilizarlo para proteger productos de consumo doméstico además de los de uso industrial. Pero con la adición de un material inorgánico que disminuirá de 3% a 15% el consumo de polietileno de alta densidad.

1.2 Planteamiento del problema.

En la actualidad en el país existen muchas empresas que se dedican a la fabricación y elaboración de láminas (films), fundas, empaques, juguetes, envases, etc. En base a las necesidades de una población creciente se ha puesto en marcha investigaciones que ayuden a mejorar la biodegradabilidad (HDPE con EPI; un compuesto que actualmente usan todos los films), y permeabilidad del material. Debido a que el plástico toma 30 años aproximadamente en degradarse en partículas pequeñas, las mismas que ya no regresan al medio ambiente; se hace uso de un aditivo para hacerlas biodegradables [8].

En Ecuador las demandas de materias primas para las industrias manufactureras de plásticos en el periodo de Enero a Julio de 2012 fueron 236.274 TM, y para el polietileno de alta densidad en el mismo periodo fue de 34076 TM (equivalente a un 14.4% del total de materias primas plásticas importadas). Y en el periodo siguiente se notó una tendencia al alza [1], lo que indica claramente la posibilidad de que en los próximos años se aumentara aún más el consumo de este material por la demanda de mercado que viven las industrias productoras de artículos plásticos; incrementando las importaciones de esta materia prima y agravando más los problemas de control de desechos sólidos en el país.

Se ha sabido desde hace algún tiempo que los hidrocarburos como las poli-olefinas se degradan lentamente por un proceso llamado degradación por oxidación, se trata de una secuencia de reacciones con radicales libres en donde el oxígeno de la atmósfera se combina con el carbono y el hidrogeno en las moléculas plásticas, con un numero de consecuencias inevitables. El tamaño de las moléculas de los polímeros se reduce, y el oxígeno se adhiere a los fragmentos moleculares; hay una pérdida de las propiedades mecánicas incluyendo fuerza, elongación y flexibilidad; los cambios

del plástico pasan de ser repelentes al agua (hidrofòbicos) a hidrofílicos y las partículas plásticas se desintegran.

Con esta investigación se desea disminuir las importaciones de este producto ya que los desechos plásticos son directamente parte de la contaminación ambiental.

Hablando de las características de estos materiales específicamente del polietileno de alta densidad; cuando es utilizado como recipiente para empaacar productos se tiene que estos envases son permeables a la humedad del vapor de agua. Si la humedad ingresa en un empaque, el producto la absorberá lo cual conllevara a una inestabilidad física, química y en caso de ser sensible a la humedad, causara una disolución del producto. Para productos líquidos también está el caso de pérdidas de humedad del producto por permeabilización durante el almacenamiento del mismo provocando cambios en su calidad [9].

Por lo tanto es importante caracterizar la permeabilidad del recipiente, midiendo la taza de transferencia de humedad (WVTR, por sus siglas en ingles).

1.3 Previos estudios realizados.

A nivel mundial, se han realizado estudios similares en materiales elaborados a base de mezclas de polietileno con materiales inorgánicos, con el fin de investigar los efectos que tiene al introducir en la matriz polimérica otro material y observar la influencia de ese material sobre las propiedades del nuevo compuesto.

La viabilidad de la producción a nivel industrial de un compuesto debe ser estudiada debido a que la maquinaria con la cual se elabore los diferentes artículos plásticos debe resistir las propiedades que posee el material inorgánico; ya que en las condiciones de presión y temperatura a la cual esta sometidos los procesos son relativamente altos volviendo blando al material polímero pero no al inorgánico. La dureza de los materiales inorgánicos (minerales) se mantiene a altas temperaturas convirtiéndose en un material abrasivo para las partes en contacto con la mezcla, lo que llevaría a una degradación prematura de la maquinaria utilizada para su producción.

Como un ejemplo de mezclas de materiales polímeros con materiales inorgánicos abrasivos se tiene un estudio en el cual se

realizó una mezcla de polietileno de alta densidad con carbonato de calcio en proporciones de 10, 15, 25 y 40% de carbonato de calcio; fue necesario realizar modificaciones de la máquina extrusora con el objeto de aumentar la uniformidad en los gradientes de concentración, temperatura, tamaño de la fase dispersa u otras propiedades del material. De lo cual obtuvo como resultado un marcado aumento de las propiedades mecánicas (modulo elástico, esfuerzo a la rotura, energía de impacto en cierta proporción, viscosidad) en compuestos de polietilenos con carbonatos de calcio; con lo cual se estimó que la extrusora modificada realizaba una mezcla satisfactoriamente homogénea [10].

Las propiedades de permeabilidad del polietileno pueden ser modificadas al realizar una mezcla del polímero con zeolitas. Un estudio demostró que el compuesto resultante de la mezcla obtuvo mejores resultados en la tasa de transferencia de vapor de agua al someter a films hechos con esta mezcla a pruebas. El total de las evaluaciones indicó que la tasa de transferencia de vapor pudo ser modificado, lo cual provee una gran variedad de materiales para empaquetamiento de alimentos con diferente contenido de humedad. Esto puede ser atribuido por dos razones: el área disponible de polietileno es reducida por la presencia de partículas

sólidas y además estas partículas tienen importantes propiedades de absorción [11].

La adición de rellenos en materiales plásticos es una técnica que en Corea ha sido muy aplicada con el objeto de reducir costos pero alterando las propiedades físicas y mecánicas del plástico. Estos cambios dependen de la naturaleza del material de relleno y también del polímero. La interacción entre los materiales pueden tener dos comportamientos: que tengan una alta adherencia entre las interfaces del polímero con el material de relleno o el caso contrario que no se adhieran. En el primer caso el resultado es que el material polímero es más reforzado conllevando a una mejora de sus propiedades mecánicas. En el segundo caso la falta de interacción entre los materiales de relleno y el polímero lo único que logra es una disminución del volumen de polímero necesario para la producción. En ambos casos la adición de material de relleno generalmente incrementa la viscosidad del material fundido.

En las industrias higiénicas, es muy común el uso de finas laminas micro porosas porque este material permite el paso de aire o vapor de agua (respirabilidad) a través de poros, pero retienen en una barrera a los líquidos. Esto es logrado cuando un compuesto

formulado correctamente es estirado con la finalidad de crear poros o agujeros de aire. La micro porosidad depende de algunos factores importantes del material de relleno como el porcentaje incorporado, la forma y el tamaño de las partículas, el peso molecular, la distribución en la matriz polimérica y las condiciones de la lámina antes del estirado en frío. Uno de los prerrequisitos para crear la micro porosidad en la lámina es que la forma de las partículas de relleno sea esférica, que tenga una ínfima interacción con sus propias moléculas [12].

En Corea también se preparó en el año 2003 una lámina de polietileno de alta densidad con partículas de zeolita. Obtuvieron una buena dispersión del polietileno en la matriz polimérica y encontraron que el valor del módulo de Young se incrementó gradualmente pero que el esfuerzo de fluencia, resiliencia, y deformación a la ruptura disminuían a medida que se aumentaba el porcentaje de material inorgánico en el compuesto. Además se notó que predominaba el fenómeno dewetting alrededor de las partículas de zeolita, con lo que se puede decir que con ese tipo de zeolita no existe una buena adherencia entre partículas. Además las mediciones de difracción de rayos X realizada muestra que la cristalinidad se ve reducida por el contenido de zeolita [13].

En Turquía el polietileno es polímero más comúnmente usado para la elaboración de láminas para empaque de alimentos debido a su comportamiento inerte, permeabilidad a gases. Sin embargo debido a la amplia variedad de propiedades que poseen los productos a empacar no se puede decir que el polietileno es el material ideal para todos los productos. Con el objeto de lograr obtener una lámina que cumpla satisfactoriamente el desempeño deseado hicieron una combinación de polietileno con zeolita natural para crear láminas y así combinar las ventajas de ambos materiales y así usarlos para empaquetamiento de alimentos. Acorde al análisis de difracción de la zeolita natural se obtuvo que estaba compuesta en un porcentaje mayor del 80% de clinoptilolita + heulandita. Las láminas obtenidas tenían un espesor entre 60 μm y 100 μm , el tamaño de las partículas de zeolita fue de 74 μm en promedio y se usó una prensa caliente a una temperatura entre 45-100°C. El resultado de hacer las láminas por este método no fue satisfactorio dado que la distribución de la zeolita no fue uniforme y la resistencia mecánica de la lámina era menor que el papel celofán. Además no les fue posible alcanzar una combinación relevante entre temperatura y tiempo. Esto fue principalmente por la que con la prensa caliente no les fue posible ajustar ambos parámetros con suficiente exactitud [14].

1.4 Objetivos

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar películas de una mezcla de polietileno de alta densidad con zeolita natural proveniente de la estación terrena ubicada en el km 26 vía a la costa. Para producir una película que reemplace a la película de polietileno de alta densidad utilizada para empaquetamiento y embalaje de alimentos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

1. Realizar mezclas de zeolita Ecuatoriana natural con polietileno de alta densidad (HDPE) en proporciones especificadas, la zeolita natural estará con los siguientes porcentajes 3, 5, 7, 9, 12,15%.
2. Mejorar la tasa de transmisión de vapor de agua y oxígeno en las películas mezcladas con zeolita natural (aprovechando sus propiedades de absorción) en comparación con las películas cuya material es solo polietileno de alta densidad y determinar mediante un analizador de tasa de transmisión de vapor (WVTR por sus siglas en ingles), cual proporción brinda mejores resultados.
3. Realizar un análisis micro estructural de las materias primas y las películas mezcladas mediante ensayos como:

Difracción de Rayos X (XRD por sus siglas en ingles), Análisis Termo Gravimétrico (TGA por sus siglas en ingles), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC por sus siglas en ingles), Espectroscopia Infrarroja de Transformada De Fourier (FTIR por sus siglas en ingles), Microscopio Electrónico de Barrido (SEM por sus siglas en ingles).

1.5 Metodología del proyecto.

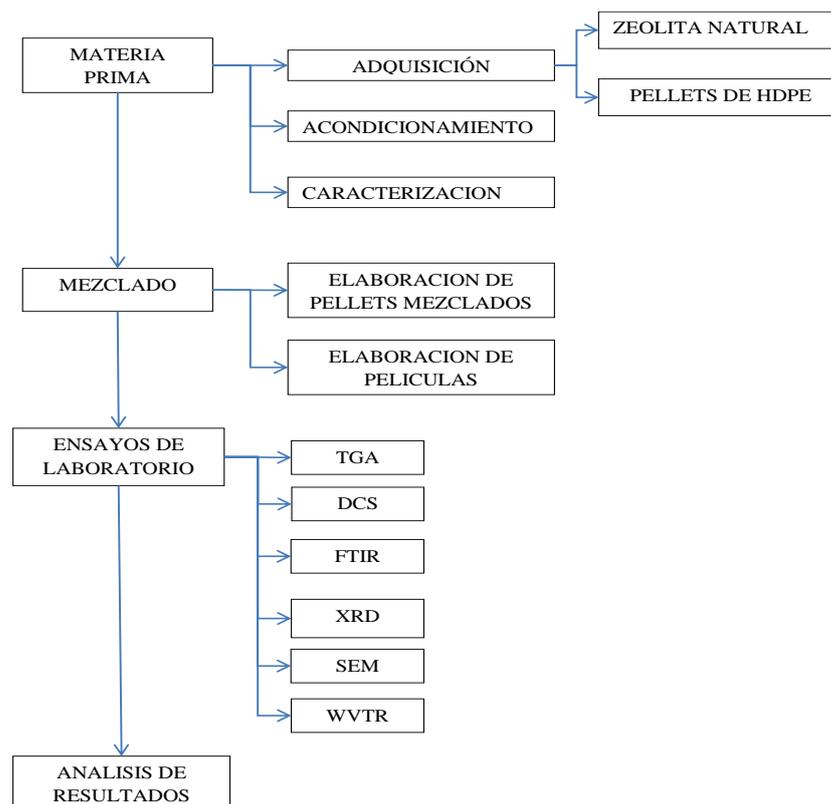


FIGURA 1.2 ESQUEMA DE LA METODOLOGÍA DEL PROYECTO

Como se describe en la figura **1.2**. En esta tesis se utilizará como materia prima dos materiales; orgánico e inorgánicos, los cuales son zeolita natural sin activar y polietileno de alta densidad sin activar con la finalidad de hacer una mezcla con bajas concentraciones de material orgánico para formar pellets, los mismos que se usarán como materia prima para la manufactura de películas hechas a base de la mezcla elaborada. Esto se lo realizará en una extrusora de fundas similar a la que se usa industrialmente. Una vez obtenida las películas se realizará los ensayos mencionados en la figura 1.2. Para realizar un análisis comparativo entre las propiedades que posee la película hecha a base de polietileno de alta densidad y la hecha a base de las mezclas para revelar los cambios realizados por la adición del material inorgánico en la matriz polimérica de la película de polietileno.

CAPÍTULO 2

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Polietileno de alta densidad (HDPE).

Reseña histórica de polietileno de alta densidad

En la década de 1930 ICI (Imperial Chemical Industries) estableció una serie de temas de investigación que incluían, estudios de altas temperaturas y altas presiones en algunos compuestos inorgánicos, con estas nuevas investigaciones ICI procuraba encontrar nuevos productos que sean serían útil y novedosos para beneficios comerciales.

El 27 marzo de 1933 dos genios, Reginald Gibson y Eric Fawcett llevaron a cabo un experimento para reaccionar etileno y benzaldehído en los laboratorios ICI con presiones extremas de

hasta 2000 atmósferas a 170 grados centígrados en auto clave. Durante sus experimentos notaron una pequeña cantidad de sólido blanco ceroso donde Eric Fawcett identificó como un polímero de etileno. El trabajo que ellos estaban realizando no estaba enfocado en obtener un nuevo compuesto ya que solo era una mezcla de aldehído y estos productos individualmente ya habían sido estudiados, en realidad la idea de ellos era, mejorar las instalaciones que utilizaban los equipos para obtener benzaldehído para hacer mucho más seguro el proceso, con la finalidad reproducir en serie.

Un cambio trascendental ocurrió para polietileno en 1935, cuando Michael Perrin determinó las condiciones de reproducción para este nuevo compuesto y determinó el punto de fusión tomando como muestra 8 gramos de polietileno, así determinó la temperatura de fusión que es a 115°C en esta ocasión no fue un accidente, sino la voluntad del investigador químico. Además el mismo Michael Perrin llevó a cabo inclusive a determinar el polietileno de baja densidad donde también encontró las propiedades de aislamiento eléctrico que posteriormente llegó a ser muy reconocido por sus investigaciones, desde 1939, comenzó la producción industrial de películas plásticas.

En Gran Bretaña, al estallar la segunda guerra mundial, trataron como un secreto militar los descubrimientos de Michael Perrin, donde posteriormente aplicaron en los procesos de producción de aislamiento para cables coaxiales de UHF y HSF en equipos de radar, y fue allí que se llevó a cabo más investigaciones en el Imperial Chemical Industries (ICI) [15]. Desde entonces comenzó la producción comercial a gran escala bajo la licencia de ICI. Los rollos de polietileno se convirtieron en una fuente esencial para cualquier departamento de producción.

Además encontró que el polietileno de baja densidad tenía interesantes propiedades eléctricas y de moldeo por lo que fue patentado en 1936 por ICI (BP 471590, de 6 de septiembre 1937) [15].

Debido a que encontraron excelentes propiedades eléctricas y mecánica en el PE se dio uso como aislantes en cables submarinos y otras formas de recubrimiento de conductores en 1945, lo que absorbió la mayor parte del material fabricado.

En los años 1949-1955, Karl Ziegler, Galardonador de premios nobel de química, profesor de la universidad Fráncfort, Alemania;

descubrió nuevos métodos de la obtención de PE, con la que abriría a una nueva etapa en la era de los plásticos pero sin aplicar presiones tan altas como se vio en casos anteriores. Cuando se inyecta etileno en una suspensión de etilato de aluminio y éster titánico en un aceite, se polimeriza el etileno con desprendimiento de calor y forma un producto macromolecular [16]. De esta manera se pueden unir en una macromolécula más de 100.000 monómeros (frente a los 2.000 monómeros en el método de la alta presión).

ESTRUCTURA QUÍMICA DEL POLIETILENO.

La estructura química del polietileno de alta densidad no es más que una larga cadena alquena de átomos de carbono con dos átomos de hidrogeno unidos a cada átomo de carbono manteniendo una forma lineal sin ramificaciones como se ilustra a continuación:

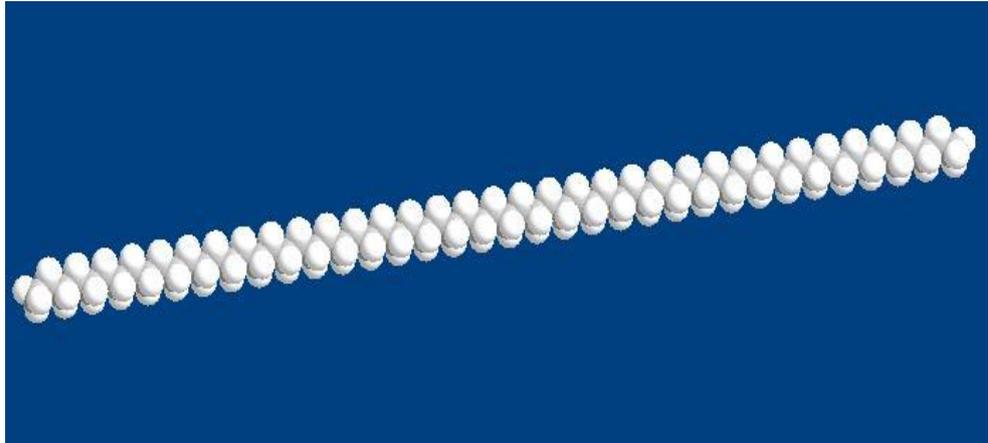


FIGURA 2.1 ESTRUCTURA QUÍMICA DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (MODELADO EN CHEMICAL DRAWING PROGRAM ULTRA 3D)

Polietileno es un polímero altamente cristalino con 4000 a 7000 unidades de etileno por cadena y masas moleculares en el intervalo de 100000 a 200000 unidades de masa atómica; esto le provee mayor fuerza y resistencia al calor que el producto ramificado de polimerización inducida por radicales llamado polietileno de baja densidad [19].

PROPIEDADES FÍSICAS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD

Temperatura de transición vítrea (Tg): Es donde las propiedades mecánicas de un plástico cambian radicalmente debido los movimientos internos de las cadenas poliméricas y sus valores oscilan a -30°C y a -80°C , a esta temperatura se relacionada

directamente con las propiedades mecánicas tales como: resistencia, dureza, fragilidad, elongación., etc. [17].

Punto de fusión: Esto permite que sea más resistente al agua en el punto de ebullición y ocurre a 135°C.

Rango de temperaturas de trabajo: El rango aceptable donde se puede recomendar -100°C hasta +120°C.

Densidad: Es más liviano que el Agua; valores entre 945 y 960 kg por m³ (Kg/m³)

Viscosidad. Índice de fluidez es menor a 0,1g/min, a 190°C y 16kg de compresión.

Flexibilidad: Comparativamente el HDPE es más flexible que el polipropileno.

Resistencia Química: Es excelente cuando son expuestos a ácidos, bases y alcoholes.

Estabilidad Térmica: En el polietileno la estabilidad es hasta 290°C. Entre 290 y 350°C, el polietileno empieza a descomponer y producir un polímero con bajo peso molecular que normalmente se conoce como ceras, pero se produce poco etileno. A temperaturas superiores a 350°C, se producen productos gaseosos en cantidad creciente, siendo el producto principal el butileno.

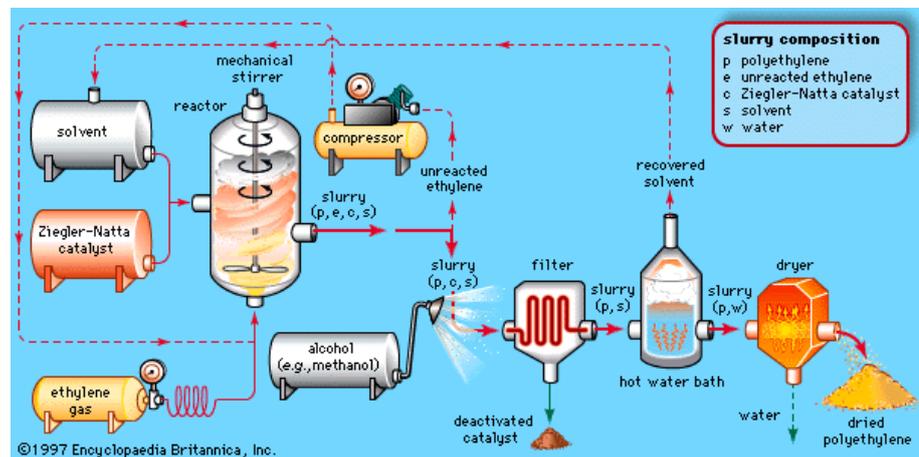
Oxidación del polietileno: En presencia de oxígeno, el polietileno es mucho menos estable, produce oxidación y degradación de las moléculas del polímero a 50°C, y en presencia de la luz se produce una degradación incluso a temperatura ambiente.

La oxidación térmica del polietileno es importante en el estado fundido, porque influye sobre el comportamiento en los procesos de tratamiento, y en el estado sólido porque fija límites a ciertos usos. Provocando variaciones en el peso molecular que se manifiestan primero por cambios en la viscosidad. Una oxidación intensa, especialmente a temperaturas elevadas, conduce a la degradación de la cadena y a la pérdida de productos volátiles y el producto se hace quebradizo y parecido a la cera. El proceso de la oxidación es auto catalítico; aumenta la rapidez de la oxidación a medida que aumenta la cantidad de oxígeno absorbido [17].

Propiedades Eléctricas: Como podía esperarse de su composición química, el polietileno tiene una conductividad eléctrica pequeña, baja permisividad, un factor de potencia bajo y una resistencia dieléctrica elevada.

PROCESOS DE OBTENCIÓN DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE)

Para obtener polietileno de alta densidad se da uso de un proceso de polimerización catalítico conocido como Ziegler-Natta, llamado así en honor a los científicos que descubrieron este proceso al usar un catalizador llamado con el mismo nombre.



FUENTE: "ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA ONLINE"

FIGURA 2.2 PROCESOS DE CATÁLISIS ZIEGLER-NATTA.

La presión para la fabricación del polietileno de alta densidad está por debajo de 14 MPa, en muchos casos, hasta por debajo de 7 MPa [18]. Hay tres procesos comerciales importantes usados en la polimerización del polietileno: los procesos en disolución, suspensión y en fase gaseosa.

Polimerización en disolución. Para este proceso se lo realiza mediante un solvente el cual disuelve al monómero y al polímero, cuando el monómero diluye con el solvente se reduce la velocidad de polimerización y el calor liberado por la reacción de polimerización es absorbido por el disolvente.

Generalmente se puede utilizar benceno o clorobenceno como solventes, con respecto a los catalizadores de Phillips es importante agregar trióxido de cromo, para obtención HDPE con muy alta densidad, y de cadenas rectas.

Polimerización en suspensión. Para obtener este tipo de proceso es importante la disponibilidad de agua como medio de la reacción para que el monómero sea dispersado y disuelto en el medio. El polímero se obtiene en forma de pequeñas perlas que son filtradas, lavadas y secadas para formar polvo [15].

Polimerización en fase gaseosa o líquida. Algunas polimerizaciones en estado sólido se consideran como una polimerización directa de monómeros con un polímero, donde la reacción del polímero permanece soluble en su propio monómero.

Procesos de conformado y aplicaciones

Para la creación de materiales poliméricos, existe toda una gama de técnicas. El procedimiento para conformar un polímero específico depende de algunos factores, que son: la naturaleza del material (si es termoplástico o termoestable), la temperatura de ablandamiento (en caso de ser termoplástico), la estabilidad atmosférica del material deseado, y el tamaño y geometría del producto final [19].

Los materiales termoplásticos usan temperaturas muy altas que superan a la temperatura de transición vítrea, mientras que la presión debe mantener constante durante el enfriamiento de la pieza para que conserve su forma en estado plástico [17].

MOLDEO POR INYECCIÓN

En este proceso, el material granulado pasa en cantidades adecuadas desde la tolva de alimentación al cilindro por el movimiento del émbolo. Acto seguido, la carga es arrastrada al interior de una cámara de calentamiento, en la cual la materia prima se funde, convirtiéndose en un líquido viscoso. A continuación, el material fundido es impulsado debido a la acción del émbolo a través de una boquilla, para que se introduzca en la cavidad del molde, manteniendo la presión hasta que se solidifica la masa del

plástico. En el último paso, se abre el molde para retirar la pieza terminada y se vuelve a cerrar para que el ciclo empiece nuevamente [20].

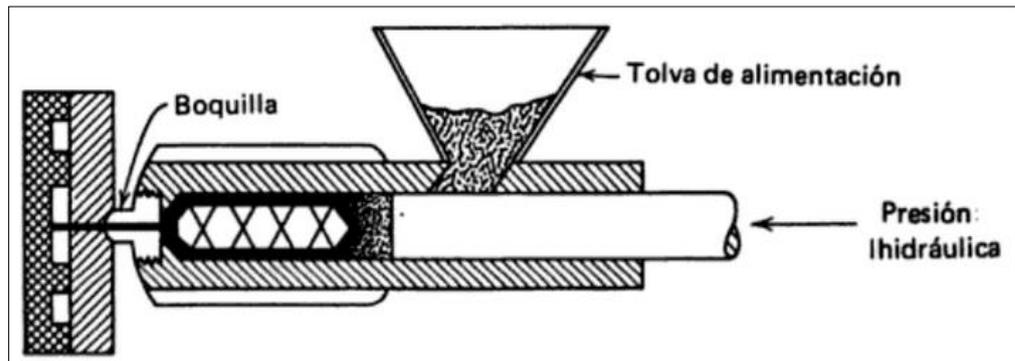


FIGURA 2.3 ESQUEMA DEL PROCESO DE MOLDEO POR INYECCIÓN [20].

La principal ventaja de esta técnica es la gran velocidad de producción, ya que el enfriamiento es casi inmediato, además las piezas generadas son muy precisas sin crear prácticamente desperdicios. La variedad de productos es enorme: útiles de cocina, carcasas de electrodomésticos, juguetes, productos para la industria automovilística, muebles de jardín, etc.

MOLDEO POR EXTRUSION.

La extrusión es un proceso de compresión en el cual el material es forzado a fluir a través del orificio de un dado para generar un

producto largo y continuo, cuya forma está definida por la forma de la sección transversal del orificio del cabezal de extrusión.

El polímero es transportado desde la tolva en estado sólido, a través de la cámara de calentamiento en donde se funde, hasta llegar a la boquilla de descarga. La solidificación del material extruido se hace a través del enfriamiento por un chorro de agua o de aire antes de que se ponga sobre el transportador. Al ser un proceso continuo, al final se corta en la medida adecuada [21].

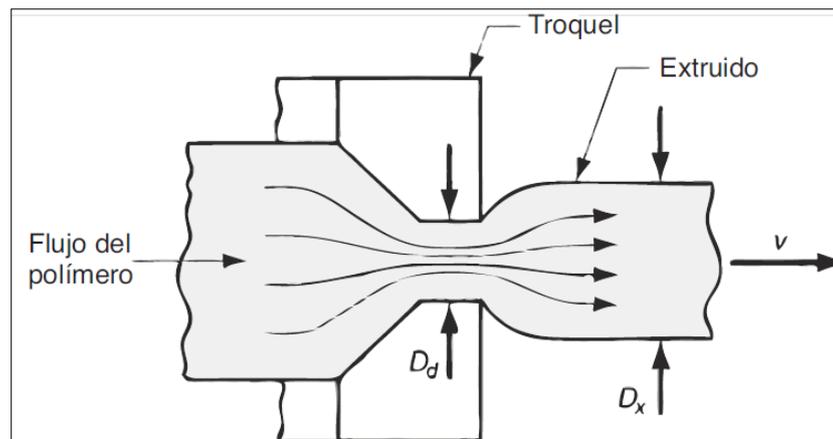


FIGURA 2.4 ESQUEMA DEL PROCESO DE MOLDEO POR EXTRUSIÓN [21].

Se usa ampliamente con termoplásticos para producir masivamente artículos como tubos, ductos, mangueras, láminas y películas,

filamentos continuos, recubrimientos de alambres y cables eléctricos [21].

Para la preparación de películas de plásticos se lo realiza mediante un método adicional al de la extrusión que es la coextrusión en la cual se modifica el cabezal con el molde de la extrusora por un cabezal en forma de anillo, la misma que se encarga de someter al plástico derretido a una doble corriente de aire formando una burbuja con el plástico la cual es forzada a subir por la corriente de aire que a la vez cumple con la función de solidificar el material polímero para que resista las fuerzas de tensión provocadas por rodillos que halan la lámina que se forma al enfriarse la burbuja y al final la lámina es enrollada en el último rodillo de la co-extrusora.

MOLDEO POR SOPLADO

El moldeo por soplado es un proceso que usa presión de aire para hacer formas huecas inflando plástico suave dentro de la cavidad de un molde. Para este proceso en primer lugar se crea una preforma, el cual consiste en un trozo de polímero en forma tubular. Mientras permanece en estado semi-fundido, la preforma se coloca al interior de un molde de dos piezas que tiene la forma buscada.

Después el molde se cierra y se inyecta aire o vapor a presión al interior de la preforma para que esta se agrande y sus paredes tomen la forma del contorno del molde. Es necesario controlar de manera cuidadosa la temperatura y la viscosidad [22].

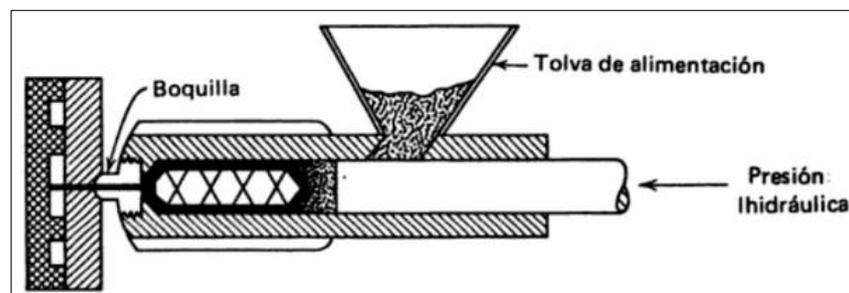


FIGURA 2.5 ESQUEMA DE MOLDEO POR SOPLADO [22].

Este es un proceso industrial importante para hacer partes de plástico huecas de una sola pieza con paredes delgadas, tales como botellas y envases similares. Como la mayoría de estos artículos se usan para bebidas consumibles

EL ROTOMOLDEO

El roto moldeo es un proceso de transformación de plásticos empleando piezas huecas como moldeo generalmente son llamados "moldeo rotacional o roto moldeo", donde el plástico en

polvo o Líquido se vierte dentro de un molde mientras gira en dos ejes biaxiales. Cuando el plástico pasa fundiendo mientras se distribuye y adhiere en toda la superficie Interna. Finalmente el molde se enfría para permitir la extracción de la pieza Terminada.

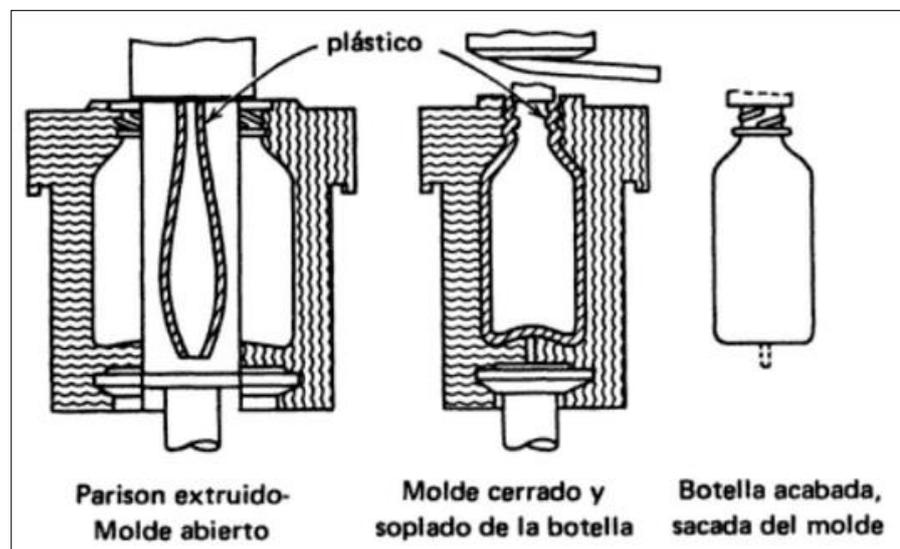


FIGURA 2.6 ESQUEMA DE ROTO MOLDEO [21].

Este proceso ofrece gran libertad de diseño, pues es posible fabricar artículos sorprendentemente complejos con herramientas relativamente sencillas y de bajo costo que en ciertos casos sería imposible moldear con otro procedimiento.

Cuando se trata de fabricación de piezas huecas, con geometría de curvas complejas, pared uniforme, y “contrasalidas”, una de las

tantas alternativas como solución es el método de Roto moldeo, debido al menor costo frente al moldeo por Soplado. Sin mencionar que debido a las bajas presiones empleadas en el Moldeo Rotacional se producen piezas con tensiones internas mínimas, presentando un buen comportamiento mecánico debido a su mayor solidez en comparación con las piezas producidas a través del Soplado o la Inyección [21].

El HDPE se alimenta como polvos. De otra forma no podrían ser fundidos ni moldeados ya que el calor para realizar esto transmite al material por conducción, proceso optimizado al aumentar el área de contacto en un polvo; considerando además, que en este estado el plástico puede “fluir” para tocar todas las paredes del molde mientras vaya. El espesor de la pared del objeto a moldearse en el método roto moldeo generalmente mantiene constantes, donde los espesores pueden variar hasta 1mm de grosor dependiendo el tipo de moldeo de la pieza según la necesidad. Las paredes delgadas gemelas presentan excelentes propiedades de resistencia a la carga [21].

Cuando se trata de roto moldeo es posible fabricar piezas tanto simétricas como asimétricas, piezas complejas y aún aquellas piezas que es complicado con los métodos anteriores. Con este

proceso podemos obtener gran flexibilidad en cuanto al tamaño del producto, siendo factible moldear desde pequeños bulbos, para lavado auditivo, hasta tanques de almacenamiento de más de 15,000 litros.

El HDPE tiene muchas otras aplicaciones en el campo industrial actualmente más de la mitad de su uso es para la fabricación de recipientes, tapas y cierres; otro gran volumen se moldea para utensilios domésticos y juguetes; un uso también importante que tiene es para tuberías y conductos. Su uso para empaques se ha incrementado debido a su bajo costo, flexibilidad, durabilidad, su capacidad para resistir el proceso de esterilización y resistencia a muchas sustancias químicas. Entre otros productos en los que se utiliza el HDPE, se puede nombrar botes de aceite lubricante (automoción) y para disolventes orgánicos, depósitos de gasolina, botellas de leche, bolsas de plástico, juguetes, etc. [8].

VENTAJAS DE POLIETILENO

El polietileno con respecto a otros materiales brinda algunas ventajas entre las cuales tiene [18]:

- Pérdidas de carga por fricción mínimas

- No mantiene deformaciones permanentes
- Menor costo de adquisición e instalación
- Ausencia de sedimentos e incrustaciones en su interior
- Flexibilidad
- Elasticidad
- Peso reducido
- Larga Vida útil
- Resistente a movimientos sísmicos
- Resistente a bacterias y químicos

El polietileno tiene también entre sus ventajas que es un producto reciclable, esto significa que puede ser utilizado por terceros para fabricar por ejemplo estibas plásticas, sillas ornamentales, macetas plásticas, etc. [18].

RECICLAJE DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD

El interés por la reutilización directa de estos residuos se ha incrementado, debido a su creciente uso y los problemas de eliminación que presentan.

El HDPE, que es rígido, tiene un proceso de reciclado más sencillo que el LDPE ya que este último necesita procesos específicos de triturado y aglomerado. En el reciclado de HDPE el tipo de producto suele ser granza de plástico, que es un producto con un grado de terminación superior y que se envía a los transformadores para obtener productos muy variados. En ocasiones el propio reciclador de HDPE y LDPE llega hasta producto final (envases tipo bidón, perfiles para carpintería plástica, pallets [7]).

El símbolo asignado por SPI (Resin Identification Coding System) para el polietileno de alta densidad es

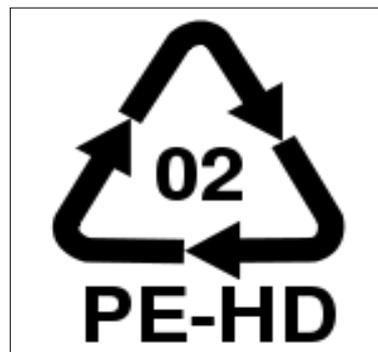


FIGURA 2.7. SÍMBOLO REPRESENTATIVO DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD SEGÚN LA SPI (SOCIETY OF PLASTIC INDUSTRY).

El cual en su centro tiene el número 2 con el cual se distingue el material con el que está constituido es polietileno de alta densidad.

2.2 Compuestos-polímeros y técnicas de preparación de compuestos.

Compuesto de zeolita con polietileno de alta densidad.

Para manufacturar láminas de polietileno conteniendo zeolita en la matriz polimérica y aplicándolo para empaquetamiento de alimentos existen diversas formas de preparación de dichos compuestos de las cuales se va a hablar de 6 métodos:

- Prensado en caliente
- Adición de zeolita a polietileno derretido
- Adición de zeolita en polietileno disuelto por disolución
- Revestimiento de pellets de polietileno con zeolita en una plancha mezcladora de calentamiento
- Extrusión de pellets de polietileno con zeolita; y prensado en caliente en una extrusora.

Prensado en caliente

Las películas obtenidas por el proceso de incrustación partículas de zeolita en la superficie de polietileno usando una prensa caliente a 100-145 °C no se pudieron obtener un producto satisfactorio. Esto es principalmente porque la distribución de zeolita no es uniforme y la resistencia mecánica de las láminas preparadas termina siendo baja, lo que asemeja a un papel celofán más que a una lámina de plástico.

Extender uniformemente las partículas calientes parecía ser un problema. Además, no es posible llegar en la combinación de tiempo y temperatura relevante.

Esto se debe principalmente a la forma de operación de la prensa caliente la cual no permitía ajustar ambos parámetros con suficiente exactitud.

Adición de zeolita a polietileno derretido

Cuando los tamaños de partícula son mayores que 74µm arroja un aspecto muy heterogéneo y también se vuelve complicado extenderse. Por otro lado, para partículas más pequeñas es necesario emplear mayores cantidades de zeolita, que afecta gravemente la densidad de la mezcla.

También provoca una serie de inconvenientes. Principalmente, la fusión es muy viscosa y demasiado caliente esto causa una falta de uniformidad en espesor de la lámina y una adherencia del material debido al rápido enfriamiento. Por lo tanto, una forma de acelerar el proceso de propagación de la masa fundida sobre la superficie plana fue necesario moverlo manualmente con una espátula. Sin embargo, esto tampoco tiene éxito, debido a la creciente viscosidad del material por enfriamiento. La razón principal del fracaso de este método se debe a la elevada temperatura necesaria para el proceso, es decir, alrededor de la de temperatura de fusión, mientras que la difusión debe hacerse a temperatura ambiente con el esparcidor.

Para eliminar el problema de la extensibilidad asociada con el cambio de fase inducida por enfriamiento en el método anterior, se debe intentar con un método similar; pero que la temperatura pueda afectar en lo mínimo.

Con respecto a esto, es adecuado utilizar un disolvente llamado xileno, este compuesto ayuda a disolver el polietileno.

La mejor solución se obtiene cuando se hace una proporción de 1 parte de xileno por 10 partes de polietileno a 75°C. La otra proporción importante es la relación zeolita / polietileno la cual como máximo debe ser 0,1 de zeolita por gramo de polietileno caso

contrario cantidades superiores a este valor dan como resultado una distribución no homogénea.

La mezcla resultante del polietileno disuelto y zeolita tiene forma como de gelatina, que a su vez no es un fluido extensible a las temperaturas de operación de la máquina de extrusión. Esto ocurre debido a la rápida caída de temperatura desde 75°C a temperatura ambiente, y la adsorción de disolvente por las partículas de zeolita para producir una solución altamente concentrada de polietileno en xileno.

En una placa por vaporización el uso disolvente es un procedimiento adecuado por el cual se pueden obtener láminas gruesas. Para hacer finas las láminas es necesario un prensado en caliente con pequeñas tiras cortadas.

Con este procedimiento se obtiene una distribución de la zeolita a través de la lámina bastante uniforme y la lámina que se obtiene es más flexible y clara, y el espesor de la lámina podría ser controlado fácilmente por la cantidad de trozos pequeños prensados. Sin embargo, debido a los inconvenientes del consumo de tiempo, el uso de un solvente tóxico y la necesidad de equipo adicional, así como la provisión de ventilación en el área de trabajo da lugar a mayores costos, por lo que en producción industrial este método no es adecuado y tampoco es factible.

EXTRUSIÓN DE PELLETS DE POLIETILENO CON ZEOLITA Y PRENSADO EN CALIENTE EN UNA EXTRUSORA

Para uso industrial, el empleo de pellets de polietileno en lugar de láminas de polietileno es un proceso más aplicable. Por lo tanto, en otros estudios se planificó primeramente agregar las partículas de zeolita sobre la superficie de los pellets de polietileno y luego extruirlas en forma de lámina.

Se ha observado en ensayos preliminares que es bastante difícil mantener las partículas de zeolita unidos a la superficie de pellets de polietileno. Para lograr esto, los pellets de polietileno se añadieron a un lecho de partículas de zeolita preparado en un recipiente giratorio y se calienta. El mejor resultado de este método se obtiene como en 1 hora a 180 °C. Este método también puede ser inadecuado debido principalmente a que la tasa producción es muy baja.

Con lo anterior se obtienen pellets cubiertos en su superficie con zeolita las mismas que pueden ser colocados en una extrusora para obtener láminas. Sin embargo la lámina es pesada para la presión de aire diseñada para estas extrusoras pero, una zona intermedia en la lámina extruida es utilizable.

Este método no tiene éxito en términos de la pérdida de material y la falta de uniformidad de las láminas producidas aunque es un logro en la aplicación industrial.

Es necesario descartar ambos extremos de la lámina, la zona intermedia suave de la lámina extruida tiene una distribución uniforme de zeolita y también es removida para mejorarla por prensado en caliente.

La lámina obtiene la mayoría de las propiedades estructurales previstas, flexibilidad, uniformidad en el espesor y distribución de partículas de zeolita en la lámina [23].

2.3 Descripción de zeolitas ecuatorianas.

HISTORIA

Los indicios de las primeras zeolitas naturales descubrieron hace más de 200 años y las aplicaciones industriales se inició en los años 50 del siglo pasado; en el país Ecuador comenzaron con las primeras investigaciones en zeolitas naturales a finales de los años 90 y la mayor parte de las aplicaciones están dando en los últimos 2 o 3 años [1].

Actualmente debido a los trabajos que se están efectuando para la construcción del Parque Tecnológico en la ESPOL, se han detectado indicios de zeolitas naturales en formaciones Vulcano-sedimentarias, que deben ser debidamente evaluadas y caracterizadas para sus futuras aplicaciones.

Las zeolitas son familias de los minerales cristalinos y están alrededor de 40 minerales cristalinos. Estos químicamente son aluminosilicatos hidratados y estructuralmente pertenecen al grupo de los tectosilicatos. Los investigadores mineralógicos estudiaron minuciosamente más de dos siglos, una de las primeras zeolitas en descubrir fue stilbita en 1845 por el mineralogista Sueco Cronstedt [24, 28].

A mediados del siglo XX, descubrieron en las zeolitas características únicas de donde pudieron sacar adsorción selectiva y es allí donde los investigadores dio por primera vez el término de "tamices moleculares". Cerca de los años 40, mediante una investigación se dio a conocer que estos minerales tenían un gran potencial para comercializar, pero no existían muchas fuentes de información respecto a estos materiales, así que los investigadores

desviaron su atención a la producción de zeolitas sintéticas. La primera producción comercial de una zeolita sintética fue (el tipo A) y se inició en los años 50 por la Unión Carbide Corporation y esto retrasó algo la explotación de nuevos depósitos naturales que descubiertos en Japón y los EE.UU [23].

No fue sino hasta finales de 1950 cuando se conocieron los depósitos potencialmente comerciales de zeolitas en rocas sedimentarias, además de sus atractivas propiedades físicas y químicas. Desde entonces, se han suscitado más de 2000 descubrimientos de estos materiales en más de 40 países y se explotan zeolitas en más de una docena de ellos.

Las zeolitas se pueden encontrar en diferentes yacimientos en todo el mundo generalmente son rocas sedimentarios, y son comunes encontrar en rocas que se han generado total o parcialmente por transformación de materiales volcánicos.

Las zeolitas están en mayor abundancia generalmente en zonas, donde la actividad volcánica ha sido predominante en el pasado geológico. La clinoptilolita es probablemente la más abundante zeolita en la naturaleza [25].

Desde el siglo pasado las zeolitas han sido consideradas como curiosidades mineralógicas, debido a que estas están comúnmente como rellenos de cavidades en lavas basálticas, esto significa que la zeolita no tiene pureza en estado natural y además consideraban pocos yacimientos para ser comercializados.

Sin embargo, desde 1950, los investigadores empezaron apuntar a esta roca sedimentaria que son provenientes de origen volcánico para dar aplicaciones. Ahora se reconocen como minerales relativamente abundantes en estos ambientes geológicos, porque presentan características físicas y químicas que las hacen valiosas en muchas áreas de la tecnología industrial y agrícola. A pesar de su variedad, sólo ocho zeolitas naturales son suficientemente abundantes en yacimientos sedimentarios para ser de interés como materia prima industrial; éstas son: analcima, chabazita, clinoptilolita, erionita, heulandita, laumontita, mordenita y phillipsita [25].

Según Mumpton (1978) los principales hitos en la historia de las zeolitas son:

- 1857 Damour demostró la capacidad de hidratación de estos minerales.
- 1858 Eichhome evidenció la capacidad de intercambiar sus componentes catiónicos.
- 1925 Weigel y Steinhof separaron moléculas de gases por adsorción y diferencia de tamaño.
- 1929 Samashina presentó sus trabajos en adsorción.
- 1932 McBain acuñó el término tamiz molecular.
- 1938 Barrer dio a conocer quizás el trabajo más importante sobre adsorción y tamizado molecular.
- 1940 Breck y Milton comienzan sus trabajos en la División Linde de la UnionCarbideCorporation en el programa de síntesis de zeolitas.
- 1954 Coombs cita laumontita en rocas sedimentarias en Nueva Zelanda.
- 1958 Ames et al. Encuentran clinoptilolita de alta pureza en Héctor, California.
- 1959 Milton patenta la zeolita sintética tipo A.

- 1968 Milton, Breck y Flanigen sintetizan chabazita, mordenita y faujasita, X y Y, y producen diversas zeolitas sintéticas sin símiles en la naturaleza.

CARACTERÍSTICAS DE LA ZEOLITA NATURAL

Según las investigaciones determinadas por Breck, D.W., (1974): las zeolitas se caracterizan por tener [27,28]:

1. Alto grado de hidratación.
2. Baja densidad y gran volumen de vacíos cuando están deshidratadas.
3. Estabilidad de la estructura cristalina cuando están deshidratadas
4. Características de intercambio iónico.
5. Canales de tamaño molecular uniformes en los cristales deshidratados.
6. Conductividad eléctrica.
7. Adsorción de gases y vapores.
8. Características catalíticas.

APLICACIONES DE ZEOLITAS NATURALES

Según Mumpton (1978), las principales aplicaciones de zeolitas son [27, 28, 29]

- **Control ambiental:** Los tratamientos para las aguas residuales provenientes de sector industrial, gestión de desechos radiactivos; tratamiento de aguas residuales agrícolas; limpieza total de gases emanados de chimeneas; producción de oxígeno.
- **Conservación de energía:** Purificación de gas con proceso naturales, Gasificación de carbón; usos en energía solar; producción de petróleos.
- **Agricultura:** Dentro de la agricultura están utilizando para las áreas de fertilización y remediación de suelos; adsorción de pesticidas, fungicidas y herbicidas; adsorción de metales pesados de los suelos; nutrición animal; tratamiento de excremento animal.
- **Minería y metalurgia:** Adsorción de metales pesados de efluentes; adsorción de metales en procesos metalúrgicos.
- **Aplicaciones varias:** En la industria del papel; construcción; aplicaciones médicas; detergentes; control de malos olores, camas de animales, etc.

En 1988 una compañía consultora de Reino Unido “Roskill” (compañía especializada en mercadeo), publicó un informe económico sobre las zeolitas, en el que se afirma que las zeolitas naturales se habían detectado en alrededor de 40 países y se explotaban en 11 de éstos; la producción anual en todo el planeta se estimó en 250000 toneladas, mientras que las zeolitas sintéticas se producían en 13 países por unas 39 empresas. La capacidad de producción anual era superior al millón de toneladas [28,30].

En aquella época donde la producción de detergentes era común, el 80% de consumo total era de zeolitas sintéticas. Aproximadamente 30 procesos químicos procedentes de la refinación de petróleo utilizaban zeolitas sintéticas como catalizadores, esto habían desarrollado en la segunda mitad de los años 80, lo que se consideraba un rápido crecimiento dentro de ese mercado. El mercado de catalizadores de FCC (Fluid Catalytic Cracking) que contenían entre 5 y 50% de zeolitas era de 300000 toneladas anuales, mientras que el consumo de zeolitas sintéticas como absorbentes y desecadores era tan solo el 10% de la producción mundial anual. Los mayores productores de zeolitas sintéticas eran Estados Unidos, Italia, Japón y Canadá.

En 1988 las zeolitas naturales tenían como mercado principal la fabricación de materiales de construcción, seguida por la industria

del papel y la agricultura. Estas áreas consumían entre el 80 y el 90% de la producción, esto es unas 225000 toneladas anuales. El resto de la producción se empleaba en usos de alto valor industrial, que utilizan las propiedades de intercambio iónico, adsorción y catálisis, las únicas áreas realmente competitivas con las zeolitas sintéticas.

La Roskill situó las áreas de este mercado de zeolitas naturales en Europa, Asia y Norte América; los principales suministradores de ese mercado eran Japón, Hungría, Bulgaria, Cuba, Italia, Sudáfrica y Estados Unidos, y para la fecha se conocía la existencia de producciones reducidas en Australia, Checoslovaquia, Grecia y Turquía. No se disponía de datos fidedignos sobre la antigua Unión Soviética, pero ya en 1988 la república de Georgia poseía 3 plantas de explotación con una producción anual de 30000 toneladas, y suministraba a Cuba equipos tecnológicos para sus plantas de zeolitas en construcción. Un dato adicional es la cifra récord de producción que se alcanzó en la antigua Unión Soviética durante el desastre nuclear de Chernobyl, cuando una planta de cerca de un millón de toneladas/año se puso en funcionamiento para la trituración de roca zeolítica, destinada a la eliminación de los radionúclidos contaminantes de suelos y aguas[26, 28].

Uno de los trabajos de investigación más importantes realizados por la Twin Trading Ltd., fue publicado por la compañía de mercadeo (Intercom Marketing Research Services Ltd. IMRES) en el año 1989, donde ratificaba los datos y cifras mundiales en cuanto a las ventas de zeolitas [29].

En los informes económicos que realizaba con respecto a la zeolita, en el año 1995, la compañía Roskill presentó una situación diferente, anuncio que la demanda de zeolitas naturales se había incrementado en los últimos años. Publicó, que el mercado mundial en 1994 fue de 400000 toneladas, sin contar China, Cuba y Rusia, con un consumo adicional estimado en 480000 toneladas. Las capacidades de producción en zeolitas naturales en toneladas/año se estimaban por países como sigue: China: 3 millones, Rusia: 1 millón; Cuba: 0.6 millones, resto del mundo: 0.4 millones. Los principales productores en el resto del mundo por volumen de producción eran Alemania, Japón y Estado Unidos [28].

En 1994, algunas empresas que producían zeolitas sintéticas también se vio mejoradas, donde 68 compañías en 20 países

podieron alcanzar estadísticamente producciones mayores a 2 millones Toneladas la situación del mercado en zeolitas sintéticas también se vio mejorada. Se distribuye de acuerdo de acuerdo al uso Europa, 43%, Norte América, 31% y Asia, 24%. La utilización de esta capacidad de producción instalada en 1994 fue del 70%, es decir 1.4 millones de toneladas. El consumo mundial de zeolitas sintéticas por utilizations no varió desde 1988, el 80% de esta producción fue consumida fundamentalmente por la industria de detergentes, el 14% para la producción de catalizadores y sólo el 2% para otros usos [21,30].

El 75% de la producción ha estado destinado fundamentalmente a la agricultura, desodorizantes de establos de animales, para lugares cerrados, y zapatos deportivos, Estados Unidos siempre ha sido uno de los mayores productores de zeolitas naturales, el resto de la producción está destinada a la solución de problemas de contaminación ambiental. Japón, considerado uno de los primeros países en crear una industria a partir de zeolitas naturales, ha mantenido un ritmo creciente en su producción, con cifras de consumo interno que se incrementaron desde 82000 toneladas anuales en 1989, hasta 160000 toneladas en 1994, en un mercado muy pragmático que demanda los llamados "usos finales" en

producción de papel, tratamientos de suelos, desodorizantes, portadores de fertilizantes y plaguicidas, tratamientos de aguas y usos menores. (IMRES, 1989) [17, 20, 27,28].

Actualmente en el País existen algunas empresas privadas dedicadas a la explotación y comercialización de zeolitas naturales. Las áreas principales donde se aplican el uso de la zeolita natural es en: áreas agrícolas: (banano, arroz, caña de azúcar y flores); área de la acuícola: (camarones); área agropecuaria: (cama y nutrición de pollos).

DEFINICIÓN DE ZEOLITA NATURAL

Las zeolitas se comportan como una serie de materiales micro porosos hidratados, que contienen cationes cambiables de los grupos de los elementos 1A y 2A (Na^+ , K^+ , Mg^{+2} y Ca^{+2}) y sus estructuras internas permiten que actúen como tamices moleculares que puedan retener y liberar selectivamente las moléculas por adsorción según su tamaño y forma. (Poole C, Prijatama H., 2001)[12].

Vezzalini G. (1997) ha valorado esta definición de zeolita frente a la más reciente propuesta por la International Zeolitic Association (IZA):

"una zeolita está caracterizada por una estructura de tetraedros enlazados que contiene cavidades en forma de canales y cajas que comúnmente están ocupadas por moléculas de agua y cationes. En las fases hidratadas ocurre la deshidratación a temperaturas moderadas (fundamentalmente por debajo de 400°C) y está es altamente reversible".

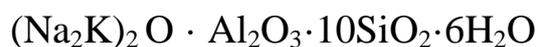
Las zeolitas se presentan en diversos ambientes geológicos, en su mayor parte como alteraciones de minerales autigénicos, sometidos a cierta temperatura y presión; como minerales en sistemas metamórficos y como minerales secundarios en zonas afectadas por la meteorización. También en vetas hidrotermales. Las zeolitas están actualmente limitadas por marcos geológicos autigénicos y finalmente en alteraciones de rocas sedimentarias cristalinas.

COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS ZEOLITAS

La composición química de las zeolitas con los minerales de cuarzo y feldespato son llamadas tectosilicatos, básicamente consisten en armazones tridimensionales de tetraedros de SiO_4 en los cuales los iones de oxígeno de cada tetraedro se comparten con el tetraedro adyacente (Mumpton, 1976.) [12,14].

La compartición de oxígenos del cociente suele reducir de la siguiente forma, Si: 0 a 2:1, y si cada tetraedro contiene en el armazón silicio como catión central, la estructura es eléctricamente neutra, como lo es el cuarzo (SiO_2). Sin embargo, la estructura zeolítica de algunos silicios tetravalentes son remplazados por aluminios trivalentes, con lo que se crea una deficiencia de cargas positivas. La carga se equilibra por la presencia cationes monovalentes y divalentes, tales como Na^+ , K^+ , Mg^{+2} y Ca^{+2} , etc., en otros lugares de la estructura [28, 30].

La fórmula de la celda unitaria de la clinoptilolita y su expresión en proporción de óxidos son los siguientes:



Los intercambios catiónicos ocurren dentro de la celda unitaria como describe fórmula y lo que se encuentra en el segundo sistema se llama intercambio de cationes (Intercambio de Cationes Estructurales). Debido a que el oxígeno construye la estructura del armazón tetraédrico. Se observa el cociente de la base estructural de: aluminio es siempre igual a la unidad, y el cociente (Al + Si):O es siempre 1:2, [21,28].

Además, no se sabe de ninguna zeolita que contenga más iones de aluminio tetraédricos que iones de silicio; el cociente de $\text{SiO}_2 : \text{AlO}_3$ es siempre igual o mayor que uno [28,30].

Los cationes se sustituyen con facilidad en ciertas especies de zeolitas, la única restricción es la del balance de la carga. Así, en una especie dada, dos Na^+ pueden sustituirse por un Ca^{+2} o dos NH_4^+ por un Sr^{+2} .

El agua libre está también presente en la estructura de toda zeolita natural y corresponde a 10 - 20% de la fase hidratada. Toda o parte de esta agua se pierde de forma continua y reversible por calentamiento a temperatura de alrededor de 350°C . La deshidratación (o activación) de un Zeolita es un proceso endotérmico; inversamente, la rehidratación es exotérmica [29,30].

CAPÍTULO 3

3 EXPERIMENTAL.

3.1 Equipos y Materiales.

Para la realización experimental de los ensayos de caracterización de las materias primas se va a dar uso, además de los equipos que realizan los ensayos; otros equipos que servirán para la preparación de la muestra a ensayar.

Por ello se dará una breve introducción de las características, funciones, resultados, parámetros, etc. de cada equipo utilizado para la realización de dicho ensayo.

DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X(XRD)

Se lo usa para realizar la caracterización estructural de la zeolita usada en este estudio. Con este equipo se determina la estructura cristalina, composición y se identifica las fases presentes en el material.

El difractometro de rayos X se aplica únicamente a materiales que su estructura muestre un orden periódico de sus átomos, iones o moléculas en las 3 dimensiones, es decir, lo que comúnmente se denomina como cristal [31].

Los estudios que se realizaran en el difractometro son: “Análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas de muestras pulverizadas”. Cada grano del polvo puede estar conformado por uno o varios cristales de diferentes tamaños y estar distribuidos en diferentes direcciones [31,32].

Los difractogramas (mediciones del difractometro) son “huellas dactilares” de las estructuras cristalinas de cada fase y se utilizan para determinar la composición de materiales cristalinos.

El equipo de difracción de rayos X (DRX) usado es el difractor de marca X-Pert PRO POWER de la marca Panalytical mostrado en la figura 3.1.



FIGURA 3.1. DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X.

Puede ser empleado en tres áreas principales:

- Análisis cualitativos de materiales cristalinos.
- Análisis cuantitativo de fases en muestras en polvo cristalinas.
- Determinación de la estructura de los cristales [32].

MOLINO DE BOLAS

El molino de bolas utilizado para este estudio se lo usara para la pulverización de la zeolita.

El tambor esta hecho de acero y recubierto de material cerámico con una dureza tal que soporte la abrasividad del material a moler, al igual que su base y su tapa. Internamente se colocan bolas de material cerámico de diámetros entre una pulgada y media pulgada.

Gira sobre dos rodillos uno libre y otro conectado por cadenas y piñones a un motor.

Posee un panel de control con el cual se puede controlar la velocidad de rotación del tambor en un rango de 0 a 75 rpm. Todo está apoyado sobre una estructura de acero. Tal como se lo ilustra en la figura 3.2



FIGURA 3.2. MOLINO DE BOLAS

En este molino se puede moler todo tipo de material, el cual es necesario que este seco, caso contrario se formaran grumos que se adherirán a las paredes del tambor y a las bolas de cerámica evitando que el material sea molido.

TAMICES (ADVANTECH)

Son instrumentos similares a una coladera de cocina pero que aseguran una gran precisión en el tamaño de grano que pasa por sus agujeros debido a que están calibrados a un determinado tamaño de grano. Son calibrados y certificados por la “U. S. A. Standard Testing Sieve”



FIGURA 3.3 TAMICES (ADVANTECH)

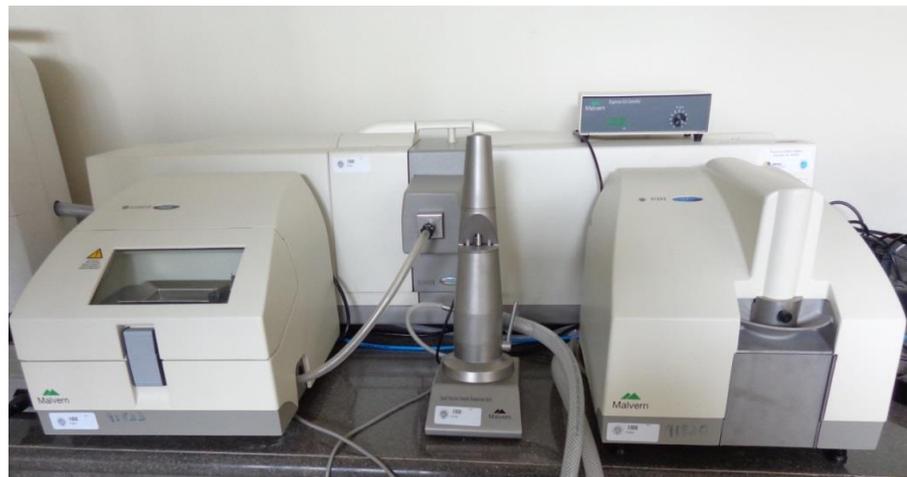
Los tamices utilizados en este estudio fueron como se enumeran a continuación:

- Tamiz N° 100
- Tamiz N° 200
- Tamiz N° 300
- Tamiz N° 400

Se los debe usar secuencialmente desde un tamaño de partícula grande hasta el tamaño de partícula deseada con el fin de no causar ninguna deformación en los agujeros calibrados de las mallas.

ANALIZADOR DE PARTÍCULAS SIROCCO MASTERSIZER 2000

Este equipo sirve para determinar el tamaño de las partículas con técnicas de difracción de láser. La medición lo hace mediante la intensidad de luz dispersada con un rayo láser que pasa a través de una muestra de partículas dispersas. Estos datos se analizan a continuación para calcular el tamaño de las partículas que crearon en el patrón de dispersión.



**FIGURA 3.4. ANALIZADOR DE PARTÍCULAS SIROCCO
MASTERSIZER 2000**

Este equipo es capaz de:

- Realizar mediciones en un amplio rango de tamaño de partícula adecuado para muchas aplicaciones diferentes.

- Mediciones de muestras en forma de emulsiones, suspensiones y polvos secos.

Con este equipo se puede realizar mediciones de tamaños de partículas desde 2000 μ m hasta el tamaño más pequeño de partícula que se alcance [33].

SPECTRUM 100 (ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER FTIR)

Con este equipo se puede realizar la identificación de materiales (caracterización), o el análisis cuantitativo de las fases presentes en la materia a estudiar. Esto será utilizado para la identificación de las materias primas en este caso la zeolita, Identificación de contaminantes o fases no deseadas en la zeolita.



FIGURA 3.5 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER FTIR

El principio de funcionamiento del instrumento es el siguiente: cuando un haz de luz infrarroja es absorbida por una muestra, provoca una excitación en las vibraciones de las moléculas, la misma que causa un cambio en la amplitud de los enlaces químicos y este cambio es medido por el equipo.

Se pueden realizar mediciones en un rango de frecuencia entre 250 a 8300 cm^{-2} en muestras en estado sólido, líquido y gaseoso. El equipo también posee un software de Compensación de Vapor Atmosférico (AVC), el cual es un algoritmo avanzado, que corrige la

presencia de vapor de agua en tiempo real y funciona con distintas resoluciones y ajustes instrumentales [34].

El equipo mide un interferograma el cual es un gráfico de la intensidad de luz infrarroja vs posición del espejo móvil pero por medio de métodos matemáticos el equipo da al usuario un gráfico de intensidad de luz infrarroja vs número de onda el cual se lo conoce como espectro de FTIR [35].

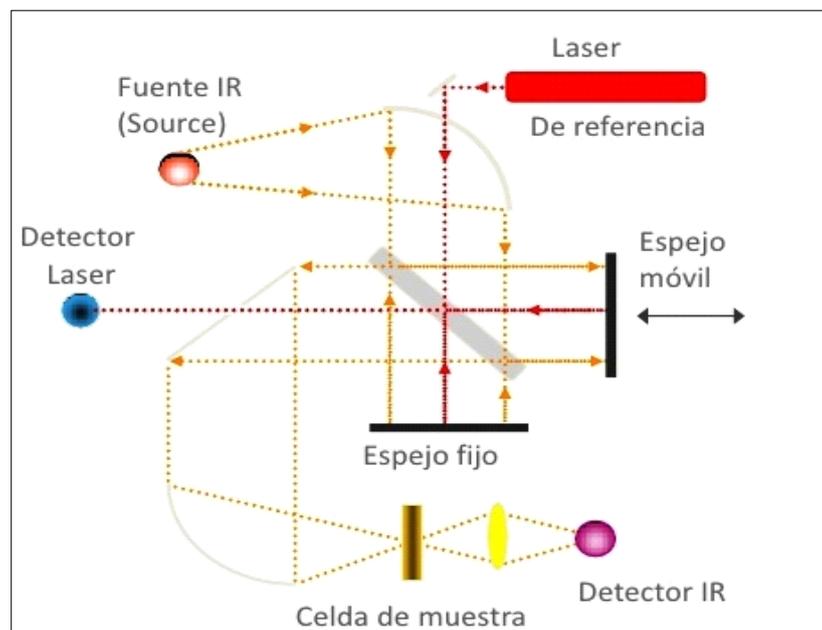


FIGURA 3.6 ESQUEMA DEL SISTEMA ÓPTICO DE UN ESPECTRÓMETRO FTIR [35]

ANALIZADOR TÉRMOGRAVIMETRICO (STD-Q600)

Este equipo tiene la capacidad de realizar simultáneamente dos mediciones; una de ellas es la cantidad de energía absorbida o rechazada por el material cuando es calentado a una tasa de calentamiento controlada hasta una determinada temperatura. Con lo cual se puede realizar los siguientes estudios: caracterización de materiales mediante puntos de fusión, cristalización, capacidad calorífica, reacción y entalpías de transición, polimorfismo, cambios de fase, determinación de temperaturas de transición vítrea (T_g), cinética de reacciones, reacciones de oxidación y estabilidad de oxidación, así como otras reacciones químicas [36].

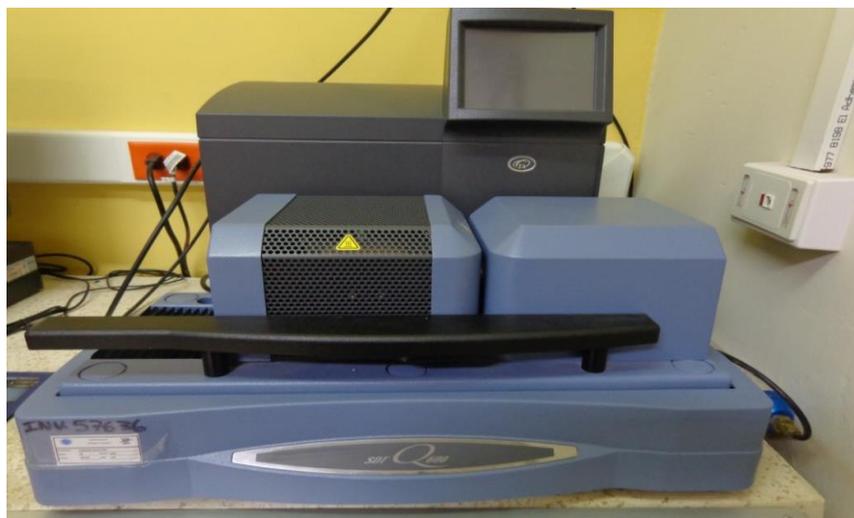


FIGURA 3.7 ANALIZADOR TERMÓGRAVIMÉTRICO (STD-Q600)

Además puede realizar mediciones de variación de masa de la muestra por adición de calor a una tasa controlada hasta una determinada temperatura con lo cual se pueden hacer estudios cuantitativo, procesos cinéticos de descomposición, estabilidad térmica, adsorción y desorción de gases, determinación de la pureza de diversos materiales, y absorción y desorción de humedad, entre otros.

El SDT es usado en el área de materiales polímeros, metalurgia, compuestos orgánicos e inorgánicos, cerámicos, materiales de construcción, minerales y farmacéuticos, etc.

ESTUFA ELÉCTRICA (MEMMERT)

La estufa eléctrica memmert es un equipo utilizado para mantener una temperatura constante dentro de la cámara de trabajo. Puede mantener exactamente los valores nominales de temperatura necesarios.



FIGURA 3. 8 ESTUFA ELÉCTRICA (MEMMERT)

Las resistencias dentro del sistema están ubicadas de tal forma que distribuye el calor alrededor de las paredes de manera uniforme y genera calor por conducción dentro de la cámara [37].

Es utilizada principalmente para poder someter muestras de cualquier tipo en un ambiente a temperatura controlada con fines de extracción de humedad o calentamiento durante un tiempo determinado.

PRENSA CALIENTE.

Es un equipo diseñado para formar polímeros, está formado por dos bloques de aluminio uno fijo y uno móvil, los mismos que son calentados por resistencias y están ubicados en dos tubos sólidos que sirven de guía para mantenerlos alineados. Dentro de cada bloque se ubica una placa de acero inoxidable las cuales son las que estarán en contacto directo con la muestra con el fin de darle forma plana entre las dos.



FIGURA 3.9 PRENSA CALIENTE.

El bloque móvil es impulsado por un gato hidráulico de 5 toneladas con el cual se ejerce presión. Cuando están calientes se coloca el material a fundir en medio de ellos y se ejerce presión con el gato hidráulico con el fin de comprimir el material y darle forma de una lámina película o placa dependiendo de la cantidad de presión que se le dé al gato.

El equipo no es muy exacto en cuanto en el paralelismo entre las placas y además su superficie no es perfectamente plana lo que lo limita a realizar placas de un espesor superior a 2mm. Ya que con valores inferiores es muy desuniforme el espesor de mismo.

MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO

El microscopio electrónico de barrido es un equipo utilizado principalmente para observación de partículas muy pequeños. En este estudio será utilizado para observar el grado de dispersión alcanzado por la zeolita en la matriz polimérica de las películas enriquecidas con zeolita.



**FIGURA 3.10 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO
(SEM)**

El microscopio utilizado es de marca “FEI” modelo QUANTA 200. Con este equipo se logran realizar observaciones con las siguientes resoluciones:

- Alto vacío
 - 3.0nm a 30kV (SE)
 - 4.0nm a 30kV (BSE)
 - 10nm a 3kV (SE)

- Bajo vacío
 - 3.0nm a 30kV (SE)
 - 4.0nm a 30kV (BSE)
 - < 12nm a 3kV (SE)

- Modo de vacío extendido (ESEM)
 - 3.0nm a 30kV (SE) [38].

Se pueden realizar observaciones en todo tipo de material pero la resolución que se pueda alcanzar depende del mismo, ya que algunos materiales como los polímeros se cargan de energía por el haz de electrones provocando un brillo que impide la observación de la muestra.

CÁMARA DE TRANSMISIÓN DE VAPOR DE AGUA Y OXÍGENO

Este equipo es utilizado para la determinación de la tasa de transmisión de vapor de agua y transmisión de oxígeno en películas films o láminas de materiales que sean permeables.



FIGURA 3.11 CÁMARA DE TRANSMISIÓN DE VAPOR DE AGUA Y OXÍGENO

En el caso de este estudio se lo empleara para determinar las tasas de transmisión de oxígeno y vapor de agua de las películas de polietileno puro y las películas que posean en su matriz polimérica diversos tipos de concentración de zeolita.

El método de ensayo consiste en sujetar una muestra en forma de película hexagonal pre acondicionada entre dos celdas de difusión.

El gas transportador (N_2 de alta pureza) fluye en la celda de difusión interior, mientras la gas de prueba (O_2 o aire) en la celda de difusión exterior. Debido a la diferencia de concentración entre las dos cámaras, las moléculas de O_2 se difunden a través de la muestra al lado del N_2 y es llevado al detector de O_2 por el gas nitrógeno.

El principio de operación es el mismo para el caso de la medición de la tasa de transmisión de vapor de agua ya que se usa el mismo gas transportador pero el fluido de prueba es vapor obtenido de agua destilada.

El equipo posee tres cámaras con las cuales se pueden realizar ensayos simultáneos con tres muestras a la vez.

PLASTÓMETRO DE EXTRUSIÓN

El plastometro es un equipo utilizado para conocer parámetros de operación de un material. Se lo usa principalmente para medir el índice de fluidez de un polímero. Además se puede medir la resistencia al esfuerzo de corte y la viscosidad.



FIGURA 3.12 PLASTÓMETRO DE EXTRUSIÓN

En él se puede medir todo tipo de material polímero que tenga forma de pellet para que pueda entrar en el túnel de calentamiento.

PLASTÓGRAFO DE 2 TORNILLOS PARA PRUEBAS DE LABORATORIO.

El plastógrafo es un equipo que posee una pequeña cámara de acero con temperatura controlable en la que están ubicados dos tornillos que giran en sentidos opuestos con el fin de realizar mezclas de prueba de materiales polímeros los cuales una vez fundidos dentro de la cámara son mezclados.



FIGURA 3.13 PLÁSTOGRAFO DE 2 TORNILLOS PARA PRUEBAS DE LABORATORIO.

El equipo utilizado es de marca “Brabender” el cual puede ejercer sobre las mezclas un torque de hasta 200Nm, un rango de velocidad de 0,2 a 150 min⁻¹, una temperatura de hasta 300°C. El Plastógrafo es la unidad de medición perfecta para conocer medidas y para metros de operación con las cuales se va a trabajar en una producción con una extrusora industrial con un material desconocido [39].

La máxima cantidad de material que se pueda mezclar en la cámara es de 40 g.

EXTRUSORA DE TORNILLO SIMPLE MODIFICADA

Es una máquina constituida por una etapa de alimentación 5 etapas de calentamiento y un cabezal de extrusión. Fue modificado su tornillo y el túnel de extrusión para poder realizar mezclas de materiales polímeros con rellenos de materia orgánica o inorgánica como minerales. Se modificó para que el interior de la máquina no se vea afectada por el efecto de la abrasión de la materia inorgánica que produciría un desgaste excesivo en el tornillo y el túnel.



FIGURA 3. 14 EXTRUSORA DE TORNILLO SIMPLE MODIFICADA.

Con ella se puede realizar mezclas de hasta 50% de materia inorgánica dependiendo también de la dureza de la misma. El cabezal de extrusión esta máquina para darle una forma redonda al material ya mezclado dándole un tamaño similar que la de los pellets.

Luego de ser modificado la relación L/D es 26 el servomecanismo de transmisión le permite alcanzar velocidades de hasta 15 rpm al tornillo y las resistencias seleccionadas permiten alcanzar temperaturas controladas hasta 300°C [Reingeniería de una Extrusora de Tornillo Simple para el Desarrollo de Compuestos de Poli olefinas con Altas Concentraciones de Carbonato de Calcio]

EXTRUSORA DE PELÍCULAS

La extrusora de películas con la que se trabajara es capaz de realizar film en polietileno de alta densidad y de baja densidad ya que posee un anillo de extrusión desmontable.



FIGURA 3.15 EXTRUSORA DE PELÍCULAS

En esta máquina se pueden realizar film de hasta 60 mm de ancho y el espesor dependerá de los requerimientos que se deseen para el film.

3.2 Técnica para preparación de muestras (preparación de láminas de compuestos HDPE- Zeolitas Ecuatorianas).

TÉCNICA DE PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA DIFRACTOMETRÍA

Para el difractómetro en el que se realizará el ensayo es necesario pulverizar el material, homogenizarlo, de modo que se pueda colocar en el porta muestra una mezcla homogénea en forma de polvo que pueda ser prensada y ligeramente compactada para que se mantenga firme en el porta muestra, teniendo en cuenta que la superficie expuesta al rayo sea lo más plana y lisa posible. De esta manera, el enorme número de cristales pequeños se orientan en todas las direcciones posibles; y por tanto, cuando un haz de rayos X atraviesa el material, se puede esperar que un número significativo de partículas esté orientado de tal manera que cumpla la condición de la ley de Bragg para la reflexión de todos los espaciados interplanares posibles.

Para lograr esto se debe tomar en cuenta las características de los materiales a ensayar:

Zeolita Natural Ecuatoriana.- es una roca dura que permite reducir su tamaño de grano por medio de métodos de molienda con los cuales se puede llegar a pulverizar la zeolita.

Polietileno de Alta Densidad.- tienen forma de pellets de 3 mm de diámetro, las mismas que son altamente tenaces lo que complican el trabajo de molienda haciendo imposible pulverizarlo a temperatura ambiente; una forma de pulverizarlo es llevar al polietileno a temperatura de cristalización y molerlo.

Mezclas de Polietileno de Alta Densidad con Zeolita Ecuatoriana.

Estas mezclas están compuestas principalmente de material polímero ya que la mezcla con más alta composición de zeolita es del 15%, esto hace que las mezclas adquieran las propiedades de tenacidad mucho más similares a las del polímero que a las de la zeolita, conllevando al material a tener el mismo inconveniente que con polietileno de alta densidad puro.

Considerando lo anterior se puede observar que la forma de preparación de las muestras se va a dividir en dos formas

diferentes. Primero, cuando se trate de un material que permita ser molido y otro cuando se trate de un material polimérico.

PREPARACIÓN DEL MATERIAL ZEOLÍTICO

El material zeolítico es obtenido directamente de un afloramiento por lo cual viene de la forma que se ilustra a continuación.



FIGURA 3.16 FORMA DE LA ZEOLITA NATURAL ECUATORIANA SALIDA DEL AFLORAMIENTO.

Dado que el material fue extraído directamente de un afloramiento viene sucio y en su corteza tiene adherido arcilla, grava y

materiales lodosos los cuales deben ser retirados por medio de un lavado con agua.

Posteriormente se lo seca y se la preparan las siguientes etapas:

- Molienda
- Tamizado
- Secado

Molienda

Como se observa en la figura 3.16 la zeolita inicialmente tiene forma de roca por lo que se debe realizar varias etapas de molienda.

La **primera etapa de molienda** se la realizó en un molino de rodillos de acero ubicado en el Laboratorio de rocas de la Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra con lo cual se reduce la zeolita hasta un tamaño de partícula menor a 1mm.

Se lo uso de la siguiente manera: una sola carga de 3 kilogramos a una velocidad de rotación de 7 rpm durante 10 minutos.

La **segunda etapa de molienda** se la realizó en un molino de bolas y tambor ubicado en el Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales de la Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de

la producción. Con este molino se logra reducir el tamaño de partícula de la zeolita hasta pulverizarla (micras). Con lo cual queda lista para la siguiente fase de preparación de muestra.

La relación que se usaba de cantidad de bolas/cantidad de material para la realización de la molienda fue de 3/2 es decir 3 partes de bolas por cada 2 partes de zeolita. Se llenaba hasta la mitad del tambor de rotación. La velocidad de rotación utilizada fue de 50 RPM durante 4 horas.

Tamizado

Luego de haber pulverizado la zeolita se seleccionan las partículas con un tamaño inferior a 38 μm por medio de tamices calibrados.

El tamizado se lo realiza por etapas para evitar que partículas grandes puedan des calibrar el tamaño de los agujeros de los tamices. Por este motivo se usa inicialmente un tamiz para tamaño de partícula grande y se va disminuyendo gradualmente.

Para optimizar el proceso se recomienda usar una brocha limpia para mover el material pulverizado y acelerar el tamizado.

Se debe utilizar guantes y mascarillas para la realización del tamizado ya que el material puede generar algún tipo de reacción

alérgica al contacto con las manos o puede ingresar en sus vías respiratorias provocando posteriormente complicaciones en la salud.

Secado

Una vez terminado el tamizado se coloca el material en un recipiente que permita que la zeolita exponga una gran superficie a la acción del calor. El secado se lo realiza en una estufa ubicada en la misma entidad que el molino. Se la coloca a una temperatura de 60 grados durante 24 horas.

Verificación del Tamaño de Partícula

Posteriormente se realizará una prueba para medir el tamaño de partícula en el equipo MASTERSIZER. Para realizar este ensayo es necesario quitar la humedad contenida por la zeolita en una estufa, por lo cual se debe colocar la zeolita molida en un recipiente que permita esparcirla de modo que quede la mayor área posible expuesta al calor y dejarla durante un día dentro de la estufa a una temperatura de 70°C.

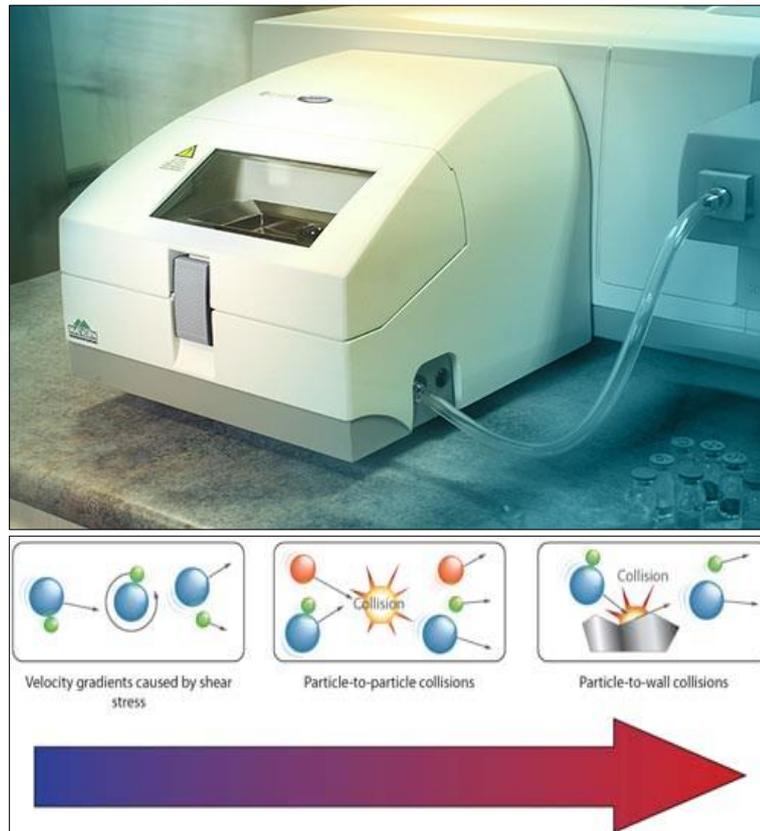


FIGURA 3.17 MASTERSIZER DE SIROCCO, DISPERSIÓN DE LAS PARTÍCULAS DE ZEOLITA.

Luego de extraída la humedad se coloca la zeolita en un desecador para que se enfríe hasta temperatura ambiente sin que absorba humedad. Luego se coloca 10g de zeolita en el equipo MASTERSIZER en el módulo para muestras secas.

Con los resultados del MASTERSIZER se puede dar por aceptado que el tamaño de partícula es en efecto menor a 38 μm , posicionando con la mayor cantidad de grano entre 18-19 μm .

Teniendo ya las muestras listas para usarse en el ensayo de difracción, se procede a colocar la zeolita en la porta muestras del difractor.

PREPARACIÓN DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD.

Como ya fue mencionado anteriormente, el procedimiento para pulverizar al polietileno de alta densidad no es el más adecuado, por lo que se optó por analizar las condiciones que debe cumplir material para poder ser ensayado; con ello se concluyó que es mejor una técnica que de cómo resultado una homogeneidad en el material y además proporcione plana y lisa la superficie que estará expuesta al rayo.

Por lo que se realizó un procedimiento en el cual se dio uso de una prensa calentadora que poseía dos superficies lisas hechas en acero inoxidable que además proporcionaban el calor necesario para derretir y hacer moldeable el polietileno de alta densidad. Además se dio uso de un molde de aluminio que tenía las dimensiones exactas de la porta muestras del difractor en el cual se colocan los pellets de polietileno de alta densidad.

El procedimiento para la realización de las pastillas de polietileno fue de la siguiente manera: En primer lugar se verifica el estado de

limpieza de las planchas para evitar la contaminación del polietileno con algún agente externo poseído por el equipo antes de la prueba. Se conecta la prensa y se da un lapso de 2 horas de calentamiento. Posterior a esto se coloca el molde; se coloca la mayor cantidad posible de polietileno y se espera 5 minutos para que el polímero se derrita y se asiente en el molde para poder proceder a rellenar más el molde en caso de ser necesario más material. Transcurrido los 5 minutos se procede a bombear el gato hidráulico hasta una presión de 1000 psi y se deja reposar por 10 minutos. Posterior a esto se apaga la prensa y se la deja reposar hasta que este fría para poder proceder a retirar las pasillas de polietileno de alta densidad; un lapso de tiempo de aproximadamente 3 horas dependiendo de las condiciones ambientales.

Finalmente se retiran las rebabas que quedan del desmolde del polietileno que toman forma como de una pastilla, en caso de no retirar las rebabas, las mismas impedirán el ingreso de la pastillas en el porta muestras del difractor. La pastilla obtenida cumple con las condiciones de uniformidad y de poseer una superficie lisa y plana.

PREPARACIÓN PARA LAS MEZCLAS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD CON ZEOLITA NATURAL ECUATORIANA.

Para preparar las pastillas de las mezclas primeramente se deben realizar las mezclas de polietileno. Para lo cual se dará uso de la zeolita previamente molida con un tamaño de partícula de $38\mu\text{m}$, sin humedad y a temperatura ambiente.

La mezcla se la realiza en un equipo para estudios experimental llamado **BRABENDER** el cual es una modificación de una extrusora; en el que se realizaran las 6 composiciones de polietileno con zeolita; para realizar las mezclas se debe medir la cantidad de masa de cada componente de la mezcla tomando como el 100% del material 40g. Una vez listos los componentes de la mezcla se proceden a encender al equipo y se coloca en los parámetros de temperatura el valor de 165°C para todas las etapas de calentamiento. Se espera hasta que el equipo se estabilice, una vez ocurrido esto se aumenta la velocidad de rotación de 0 a 60 rpm y se coloca solamente la proporción correcta de polietileno para dejarlo que se precaliente y derrita durante 10 minutos. Pasado el tiempo de calentamiento del polietileno se agrega la proporción correcta de zeolita al equipo y se deja que se mezcle por 30 minutos. Pasado este tiempo se apaga el equipo y se procede a la

extracción de la mezcla tomando en cuenta el uso de guantes de cuero gruesos debido a que las partes del equipo están a una temperatura peligrosa para el contacto humano. Mientras se realiza la extracción de la mezcla, la misma se enfriara bruscamente por lo cual al cabo de poco tiempo se hará manipulable y será necesario guardarla en un recipiente para evitar el contacto directo con un agente externo que pueda contaminar la muestra.

La muestra obtenida debido a la forma de extracción obtiene una forma irregular y de gran tamaño en comparación con los pellets de polietileno puro, por lo cual es necesario por medio de un instrumento esterilizado y con filo, cortarlo en pequeñas partículas con un tamaño lo más similar posible a las de los pellets para realizar el mismo procedimiento anterior que se hizo para la formación de las pastillas de polietileno de alta densidad y de esta forma obtener las pastillas para las 6 mezclas de polietileno de alta densidad con zeolita ecuatoriana.

TÉCNICA DE PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA TERMOGRAVIMETRÍA Y CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.

Tomando en cuenta que ambos ensayos se los realiza simultáneamente con el mismo equipo, se aclara que solo se realiza una preparación de muestras para el mismo ensayo.

Para la realización de este ensayo se debe considerar la cantidad de materia que se coloca en los crisoles (porta muestras) la cual no debe exceder la capacidad volumétrica del crisol y además se debe considerar el comportamiento de la muestra a altas temperaturas en caso de tener reacciones violentas que provoquen un rebose del material fuera del crisol. Además si se realiza más de un ensayo con fines comparativos como en este caso, es necesario mantener constante la cantidad de masa en todos los ensayos.

El procedimiento utilizado es el mismo para los tres diferentes componentes con los cuales se está trabajando (zeolita natural ecuatoriana, polietileno de alta densidad y mezclas zeolita natural ecuatoriana/polietileno de alta densidad).

Dado que se desea hacer un análisis comparativo, se van a mantener los mismos parámetros para todos los ensayos, indiferentemente el material que sea.

Para este caso se mantuvo constante la masa de material que fue 8.6 mg. El procedimiento para realizar el ensayo es el siguiente:

Para el caso de la zeolita, se realiza la medición directa de la masa del material ya que no se tenía ningún inconveniente porque el material se encuentra pulverizado. Una vez medido, se procede a encender el Analizador térmico SDT Q600, y se lo configura para que suba la temperatura desde la del laboratorio hasta 1000°C a una tasa de calentamiento de 10°C/min, se utiliza como porta muestra y como referencia los crisoles de alúmina y se mantiene el ensayo en una atmosfera inerte con nitrógeno seco.

Para el caso del polietileno puro y las mezclas de polietileno de alta densidad con zeolita en el momento de las mediciones de masa se tiene que como el material es predominantemente polímero. Es necesario cortar con un instrumento afilado y esterilizado, al material para aumentar o disminuir la cantidad de masa según sea necesario, para completar la cantidad de 8.6 g y se procede a realizar el ensayo de la misma manera que con la zeolita.

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER

Para la realización de este ensayo se realizarán dos métodos distintos; esto depende básicamente de la naturaleza del material a ensayar.

Para el caso de la zeolita se deberá utilizar muestras pulverizadas, que no tengan humedad en su estructura y que se encuentren a temperatura ambiente.

PREPARACIÓN PARA ZEOLITA NATURAL ECUATORIANA.

El procedimiento para el ensayo es el siguiente: se enciende el espectrómetro Spectrum 100 y el ordenador del equipo; se verifica el color del indicador de humedad. Deben estar de color azul como mínimo los indicadores 20 y 15 (indican que la humedad en el equipo es inferior al 15%). Caso contrario, el equipo posee demasiada humedad lo que provocará errores en la medición.

Se configura el equipo para realizar un análisis de transmitancia y se procede a realizar la línea base o Background. Luego se coloca una fina capa de zeolita en el porta muestra del “banco óptico de propósitos generales” y se procede a realizar otra corrida con los

mismos parámetros que en el background. Luego se guardan los resultados para sus respectivos análisis.

PREPARACIÓN PARA POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD PURO.

El procedimiento para el polietileno puro difiere en la forma de la muestra; ya que este no puede ser pulverizado; por lo que es necesario el uso de otro modulo en el cual la forma de las muestras deben ser películas, por lo que es necesario hacer películas de polietileno; esto se logra por un proceso de manufactura conocido como extrusión de películas. La preparación de las muestras consistirá entonces en la realización de dichas películas. Para ello se da uso de una extrusora de películas. El procedimiento para la realización es el siguiente: Se enciende la máquina y se la deja calentar por 45 minutos. A su vez se enciende el chiller y el compresor de aire para asegurar el agua de enfriamiento y la fuente de aire comprimido en la realización de la funda.

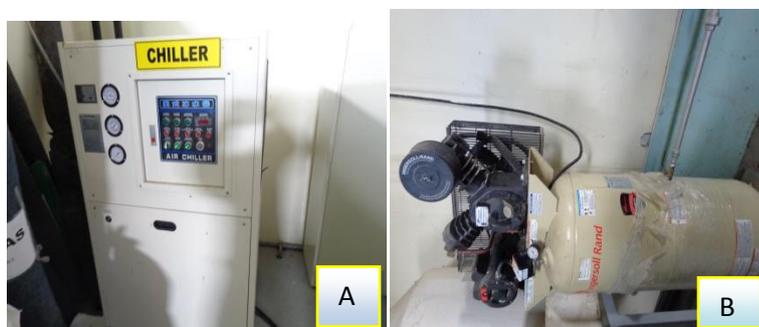


FIGURA 3.18. (A)CHILLER, (B) COMPRESOR DE AIRE.

Pasado este tiempo se carga la máquina con 2 kilos de pellets de polietileno de alta densidad para extrusión de película y se enciende el tornillo. Una vez que se observe al material salir por el cabezal de extrusión se procede a pegar una funda pasada por todos los rodillos para que sirva de guía para el plástico recién formado y se regula el caudal de aire necesario para formar una burbuja. Luego se procede a enrollar el material ya formado y se está supervisando que el equipo opere correctamente. Una vez terminado, se espera que no salga material de la máquina para asegurarse que el túnel de extrusión quede limpio y se procede a apagar la máquina. A su vez también el chiller y se purga el compresor. Luego se apagan todas las máquinas.

Una vez preparado las láminas de polietileno de alta densidad puro, se procede a tomar una pequeña muestra de 5 cm por 8 cm que este lo más lisa posible y se la coloca en el porta muestras teniendo en cuenta que quede bien templada la lámina para que no queden arrugas que causen alteraciones en la medición. Se coloca la porta muestras en el espectrofotómetro y se realiza una corrida en una

forma similar que como se realizó con la zeolita utilizando los mismos parámetros.

PREPARACIÓN PARA LAS MEZCLAS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD CON ZEOLITA NATURAL ECUATORIANA.

Para la preparación de muestras con las mezclas de polietileno de alta densidad con zeolita se deben primeramente hacer las mezclas las mismas que se las realizan en una extrusora de tornillo simple modificado con el fin de que soporte la abrasividad del material inorgánico. Luego con estas mezclas se procede a realizar las fundas de manera un tanto similar que con los pellets de polietileno de alta densidad. En la primera extrusora (extrusora de tornillo simple) se realiza una mezcla con una concentración de 15% de zeolita (la zeolita debe estar sin humedad y a temperatura ambiente) para hacer pellets concentrados de la mezcla. El procedimiento para hacer la mezcla es el siguiente: Se encienden todas las etapas de calentamiento de la máquina y se la deja calentarse por aproximadamente 45 minutos. A su vez se enciende el chiller y el compresor de aire. Transcurrido este tiempo se enciende el motor y se conecta la transmisión para que gire el tornillo y se lo mantiene inicialmente la velocidad a 4 rpm;

gradualmente se incrementa la velocidad de rotación hasta un máximo de 8 rpm, esperando que salga todo el material que pudo haber estado en el túnel por usos anteriores y se procede a colocar dentro del tornillo los componentes previamente pesados con el fin de asegurar que se logre obtener al final 2 kilos de material con su respectivo porcentaje para cada mezcla. A la salida del cabezal saldrán filamentos gruesos de la mezcla. Los mismos que deberán ser cortados con el fin de dejarlos del tamaño de un pellet.

Una vez obtenido los pellets de la mezcla, se realiza el mismo procedimiento que para el polietileno de alta densidad puro. Teniendo en cuenta que se desean obtener seis diferentes composiciones, por lo que se deberá agregar mezclado polietileno de alta densidad puro con la mezcla obtenida anteriormente (previamente pesados) con el fin de bajarle la composición y obtener las mezclas con concentraciones más bajas de zeolita.

Para lograr esto se deberá tomar en cuenta que se desea obtener 5 porcentajes más bajos que el de los pellets obtenidos en la extrusora de tornillo simple. (12%, 9%, 7% ,5%, 3%) a partir de pellets de una concentración de 15%, por lo que se deberá agregar una cantidad de polietileno puro para bajar la concentración.

Por ejemplo si se desea obtener una mezcla al 12% a partir de los pellets del 15% se realizará una relación que se forma al considerar que la masa de zeolita no va a variar sino la masa de polietileno, es decir se aumenta la cantidad de polietileno en la mezcla con lo que se logra bajar la concentración por lo tanto se tiene que:

$$[m_{ze}]_{15\%} = [m_{ze}]_{12\%}$$

Por lo tanto:

$$0.15(m_{pellets\ 15\%}) = 0.12(m_{pellets\ 12\%})$$

Se sabe que se desea obtener 2 kg de cada mezcla; por lo tanto despejando se obtiene la masa necesaria de pellets al 15% para obtener 2 Kg de mezcla al 12%, y la cantidad que falte para completar 2 Kg será polietileno de alta densidad puro.

De esta forma se realizan las proporciones para todas las concentraciones restantes y quedan las siguientes cantidades.

TABLA 1
CANTIDAD DE MASA DE PELLETS AL 5% DE
CONCENTRACIÓN DE ZEOLITA Y 95% HDPE PURO
NECESARIO PARA OBTENER LAS CONCENTRACIONES DEL
ESTUDIO.

Concentración de zeolita deseada en la mezcla	Masa de pellets al 15% de concentración de zeolita[g]	Masa de HDPE puro [g]
15%	2000	0
12%	1600	400
9%	1200	800
7%	933.3	1066.7
5%	666.7	1333.3
3%	400	1600

Una vez obtenidas las películas hechas a base de las mezclas se realiza el mismo proceso que con las películas de polietileno de alta densidad puro para la realización del ensayo ya que tanto las mezclas como el material puro tienen la forma de films.

Nota importante:

En la elaboración de los films de polietileno mezclado con zeolita en su estructura el comportamiento del material fu diferente a medida

que aumentaba la presencia del material zeolítico en la matriz polimérica del HDPE ya que a partir de 5 % los resultados obtenidos dejaron de ser satisfactorios ya que no se pudo formar el film. El material comenzó a presentar falta de adhesión a si mismo lo que impedía que la formación de la funda se continúe, provocando intermitentemente el rompimiento de la misma.

MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO

En este ensayo se debe poner especial atención al comportamiento que muestre el espécimen ante un ataque de rayos X de alta intensidad. Dado que eso ya fue observado en el ensayo de difracción se puede continuar ya que no mostro ningún tipo de reacción.

PREPARACIÓN DE ZEOLITA NATURAL ECUATORIANA

El material debe estar en forma de polvo y debe ser previamente secado para asegurar que no posea humedad en su estructura.

Cumpliendo con lo anteriormente mencionado, se procede a tomar 5 g de zeolita y se los coloca en 30 ml de metanol, agitándolos para formar una emulsión. Con eso la muestra queda lista para observarla en el microscopio electrónico de barrido.

Posteriormente se enciende el equipo y se lo prepara para realizar el ensayo; se toma con una micro pipeta una cantidad de 4 μ l de la emulsión y se la coloca en el centro de un porta muestras dejándolo reposar con el objetivo de permitir que se evapore el metanol y solo quede la zeolita adherida al porta muestras. Pasado aproximadamente 20 minutos (verificando visualmente que no posea metanol) ubicar el espécimen dentro del equipo y establecer en la máquina la opción de alto vacío en la cámara de observación.

Encender el alto voltaje en un rango entre 15 y 30 Kv, ubicar al software en modo de observación y graduar la magnificación y resolución con el fin de mejorar la calidad de imagen. Tomar imágenes desde una magnificación de 100 X hasta donde permita el equipo y la muestra.

PREPARACIÓN DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD

El material debe tener forma de film, debe haber sido acondicionado al ambiente del laboratorio con 24 horas de anticipación.

Cumpliendo con lo descrito anteriormente se debe tomar una muestra del tamaño del porta muestras o menor por lo cual se recomienda utilizar una perforadora de papel con el objeto de obtener un círculo pequeño del film. Colocarlo en el centro del porta

muestras y realizar un procedimiento de ensayo similar al descrito para la zeolita pero tomando en consideración que el film de polietileno por tener un espesor de 65 μm no puede soportar mucho tiempo de exposición al rayo ya que se cargara de energía generando un brillo intenso que impide la visualización, degradando la calidad de imagen a medida que se incremente el aumento del microscopio.

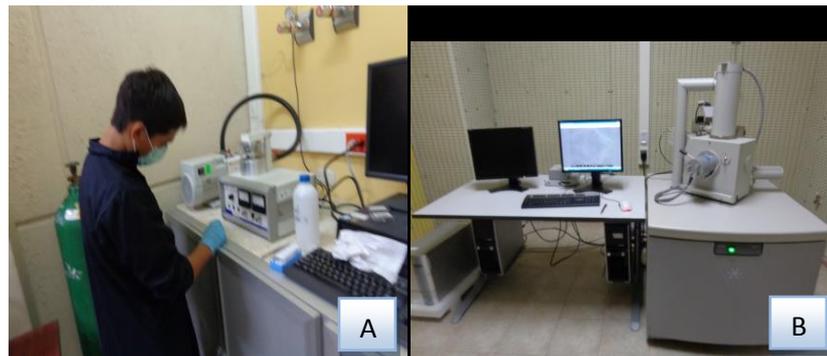


FIGURA 3.19 (A) RECUBRIDOR DE ORO. (B) SEM.

Para lograr una mejor visualización de la muestra cuando se encuentre en altos valores de aumentos se realiza un recubrimiento de oro (figura 3.19) con el objeto de evitar que se cargue la película de polietileno.

PREPARACIÓN DE MEZCLAS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD Y ZEOLITA NATURAL ECUATORIANA

Las muestras deben tener forma de films y deben ser acondicionadas 24 horas previas al ensayo al ambiente del laboratorio.

Dado que la forma que tienen estas muestras es similar a las que posee el polietileno de alta densidad el procedimiento de ensayo debe cumplir las mismas condiciones.

De igual manera se debería recubrir con oro las muestras para obtener mejores calidades de imagen a altos valores de aumento.

Este ensayo solo se lo realizó a la mezcla con 3% de concentración de zeolita ya que fue la única que mostraba resultados satisfactorios.

TASA DE TRANSMISIÓN DE OXÍGENO Y VAPOR DE AGUA.

En este ensayo se requiere que las muestras tengan forma de film, que tengan un área mínima de un formato A4 y que sean lo más homogéneos posibles sin agujeros ni pliegues que procuren fallas y errores en los resultados. Además se debe acondicionar los films al ambiente del laboratorio por lo menos 24 horas previas a la prueba.

Por lo tanto este ensayo se lo realizó únicamente a los films más no en la zeolita.

PREPARACION DE FILMS DE HDPE Y MEZCLAS HDPE-ZEOLITA

Para la realización de la prueba se debe medir el espesor del film ya que es un dato que pide el equipo para la realización del mismo.

Se deben cortar los films para que obtengan la forma de un patrón hexagonal (figura 3.20) con el fin de que tenga la forma exacta para que quepa en la tapa de la cámara de prueba.



FIGURA 3.20 DIAMOND SAMPLER CON CORTADOR DE AGUJEROS PARA MUESTRAS.

Posteriormente se enciende el equipo y se coloca la muestra en el porta muestras (tapa de la cámara) asegurándose de cambiar la grasa de alto vacío (ver la figura 3.21) y se realiza una corrida de prueba para verificar las condiciones de operación del equipo ya que es muy sensible y requiere de todas las verificaciones necesarias para asegurar una buena calidad en los resultados obtenidos.



Figura 3.21. Grasa de Alto Vacío (para sellado de cámara de vapor)

Luego de verificar las condiciones de operación se realizan tres pruebas simultáneas de cada muestra con un fin comparativo para

observar una tendencia en el comportamiento del resultado de cada porcentaje.

Las pruebas se realizaron en films de HDPE, 95%HDPE-5%Ze Y 97%HDPE-3%Ze, tanto de tasa de transmisión de oxígeno como de vapor de agua, dando 6 ciclos de 1 hora de duración con 1 hora de purga entre cada ciclo.

Para la tasa de transmisión de oxígeno se realizó un ensayo “en seco”, es decir 90% HR manteniendo una presión de oxígeno y de nitrógeno de 80 Kpa a una temperatura de cámara de 23°C.

Para la tasa de transmisión de vapor de agua se realizó un ensayo manteniendo la presión del nitrógeno a 40 Kpa a una temperatura de 38°C usando agua destilada.

3.3 Determinación de propiedades del HDPE.

El polietileno de alta densidad utilizado en este estudio vario de marca porque se agotó HDPE (braskem GM9450F) y cuando se realizó un nuevo pedido de materia prima el proveedor indicó que podía abastecerse de polietileno de alta densidad para extrusión de película de otra marca, como se muestra en figura 3.22.



FIGURA 3.22 (A)HDPE HIVOREX. (B) HDPE BRASKEM

En los anexos se detallan las hojas técnicas de cada materia prima. En la nueva adquisición se aseguró que el material no solo fuera polietileno de alta densidad sino que pueda ser utilizado para extrusión de película, ya que si se contaba con polietileno de alta densidad, pero utilizado para inyección y las propiedades que poseía no permitían utilizarlo en el proceso de extrusión de films.

Se realizaron pruebas en un plasto metro del nuevo suministro ya que este iba a ser sometido a al proceso de extrusión y por cuidado de los equipos se verifico sus propiedades para evitar problemas posteriores con lo que se encontró lo siguiente:

TABLA 2**PROPIEDADES DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD**

PROPIEDADES	HDPE
Densidad en estado fundido [g/cc]	0,6984
Resistencia al cortante [Pa]	19585
Viscosidad [Pa-s]	217611,1
Índice de fluidez g/ 10 min	0,035

Además para conocer los parámetros operacionales se realizaron varias pruebas por medio del plastografo Brabender.

La primera prueba se la realizó de la siguiente forma: se encendió el equipo Brabender y se predefinió las temperaturas 165°C, 160°C, 165°C, para la primera segunda y tercera etapa de calentamiento respectivamente; se colocó 40 g de pellets de polietileno y se dio una velocidad de rotación de 10 rpm con la finalidad de observar el torque máximo de resistencia que ofrecía el material ya que el equipo permite visualizar en tiempo real el torque ejercido por los tornillos sobre el material. Al cabo de 15 min se detuvo los tornillos y se desmonto la cámara de prueba para ver el estado en que se encontraba el material y se observó con un color blanquecino indicando que aún no estaba perfectamente fundido. Además al

inicio se observó valores cercanos a 50 Nm de torque que luego se reducían hasta aproximadamente 20 Nm.

Basándose en lo anterior se decidió aumentar las temperaturas y reducir el tiempo de mezcla para aproximarlos más a la realidad cuando pasan los pellets por una extrusora de tornillo.

Después de realizar numerosas variaciones se concluyó que la temperatura y velocidad de rotación más óptima para asegurar que el material quede fundido fue de 180°C a una velocidad de 10 rpm. Estos parámetros serán utilizados para la elaboración de las películas de polietileno de alta densidad puro.

3.4 Determinación de las propiedades de compuestos HDPE y Zeolitas Ecuatorianas.

De la misma forma se realizaron mediciones de las nuevas propiedades adquiridas de las mezclas debido al relleno con zeolita natural.

Primeramente se realizaron las mezclas tomando como base que lo máximo que se iba a obtener de cada concentración era 20 g. con

esto se realizó la siguiente tabla para saber la cantidad de cada material necesario para formar las mezclas.

TABLA 3
MASA DE CADA COMPONENTE PARA CADA MEZCLA DE
POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD + ZEOLITA NATURAL
ECUATORIANA.

Concentración de zeolita en la mezcla	Masa de Zeolita Natural Ecuatoriana [g]	Masa de polietileno de alta densidad(HDPE) [g]
3%	0.6	19.4
5%	1	19
7%	1.4	18.6
9%	1.8	18.2
12%	2.4	17.6
15%	3	17

Teniendo estas cantidades pesadas se procede a realizar las mezclas de menor concentración a mayor concentración con la finalidad de observar cómo interactúan las partes metalizas de la

cámara del plastografo con la abrasividad de las partículas de zeolita. Esto se lo hace por protección del equipo.

Además es necesario seguir una secuencia en la realización de las mezclas para observar la tendencia de los cambios que hubiera en los parámetros del proceso de extrusión.

Para la primera mezcla se usó la misma velocidad de rotación que para el polietileno puro pero se aumentó la temperatura del proceso, porque se deseaba obtener la mezcla más homogénea posible. Así que en la primera prueba se usó una temperatura de 180°C para todas las etapas con el objetivo de fundir bien el material; dejando que se mezcle por 15 minutos. Como resultado se obtuvo que la temperatura fue muy alta ya que el material se quemó y se procedió a realizar la misma concentración nuevamente pero en esta ocasión tomando los siguientes parámetros de proceso: se aumentó el tiempo de mezclado a 30 minutos, la temperatura se la disminuyó a 165° C para todas las etapas a la misma velocidad de rotación. Con ello se observó un pequeño aumento del torque que antes resulto ser de 50 Nm, pero el resultado fue bastante favorable ya que se obtuvo una mezcla muy satisfactoria.

Para las siguientes mezclas se realizó la misma operación y se observó que a medida que aumentaba la concentración de zeolita el tono de la mezcla se iba tornando más opaco.



FIGURA 3.23. 85% HDPE MEZCLADO CON 15% DE ZEOLITA.

Además la temperatura de proceso también cambio a partir de la concentración del 12% se la tuvo que aumentar hasta 175°C para obtener una mezcla satisfactoria. El torque también se vio ligeramente aumentado pero no se lo considero importante porque su variación no aumento más de 3 Nm.

La forma de las mezclas obtenidas con el brabender son completamente des uniformes y de un tamaño mucho mayor que un pellet, por lo que para poder ser utilizado en el plastometro y

reconocer las nuevas propiedades adquiridas por las mezclas se requirió cortar en pequeños trozos para que se parezcan al tamaño de un pellet.

Luego de haber picado todas las mezclas se procedió a realizar las mediciones con el plastometro.

Sus resultados se los detallan en la siguiente tabla:

TABLA 4
CONCENTRACIONES DE HDPE VS ZEOLITA NATURAL
ECUATORIANA

PROPIEDADES	Concentraciones de zeolita en las mezclas de polietileno de alta densidad + zeolita natural ecuatoriana					
	3%	5%	7%	9%	12%	15%
Densidad de la fundición [g/cc]	0,7539	0,7539	0,7539	0,7783	0,7982	0,8426
Resistencia al cortante [Pa]	19585	15985	19585	19585	19585	19585
Tiempo e captura [s]	5994,63	6801,07	6913,28	7236,66	7679,19	7275,2
Tasa de corte [/s]	0,08	0,07	0,07	0,07	0,06	0,07
viscosidad [Pa-s]	244812	279785	279785	279785	326416	279785
Caudal volumétrico [cc/10 min]	0,034	0,04	0,039	0,037	0,035	0,037
Índice de fluencia [g/ 10 min]	0,045	0,0325	0,032	0,029	0,028	0,031

Después de haber observado los resultados arrojados por el plastometro, claramente muestra que la adición de la zeolita aumenta la viscosidad del producto que va a ser procesado y

también el índice de fluidez disminuye (indicando que se resistirá más a fluir) aumentando con ello la fricción. También se observa que al 15% de concentración disminuye la viscosidad y aumenta el índice de fluidez.

El valor de las variaciones obtenidas por la adición de zeolita natural ecuatoriana no es representativo para impedir el procesamiento de estas resinas.

Con estos resultados se puede concluir que si es viable procesar las mezclas con la certeza que los equipos no se verán afectados a causa del mismo.

Nota. *Con estos resultados solo se asegura que no habrá consecuencia física en los equipos, mas no se asegura la procesabilidad de las materias primas sea excelente; es decir no se asegura que se comporte de la misma forma que el polietileno puro. Por tal motivo es necesario realizar los films para conocer su comportamiento.*

CAPÍTULO 4

4. ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS

4.1 Interpretación de los resultados del Análisis Termo gravimétrico (TG)

El ensayo termogravimétrico se lo realizó a las materias primas por separado y a las mezclas con todas las concentraciones de zeolita.

Termogravimetría de la zeolita natural ecuatoriana.

El comportamiento que presentó la zeolita natural ecuatoriana, ante un incremento de temperatura con una tasa de calentamiento de 10°C/min es mostrado en la figura A.1. En esta figura se observa que en el termograma hay cuatro regiones bien definidas de pérdidas de masa, de las cuales tres son atribuidas a la pérdida de humedad contenida por la muestra mineral, ya que se encuentran ubicadas dentro de los valores que Gregory y Ted [40] definieron como el cambio de la proporción de agua absorbida externamente, agua zeolítica unida débilmente y agua zeolítica unida fuertemente.

En el termograma de la figura A.1 indica la clasificación de las pérdidas de masa que están presentes a los 70.5°C, 152.6°C y 266.4°C respectivamente.

También a temperaturas entre 400°C y 550°C se presenta un evento el cual es debido a materia orgánica presente en la zeolita, ya que al no ver recibido ningún tipo de procesamiento luego de haber sido extraída del afloramiento, se mantienen dentro de su estructura parásitos, amebas y materias orgánicas las cuales se son degradadas en este rango de temperatura.

En el último evento se puede observar un punto de inflexión, esto es debido a que en este rango de temperaturas para las zeolitas, se presenta una deshidroxilización en la cual los oxidrilo se degradan [41].

TABLA 5.
VALORES PORCENTUALES DE PÉRDIDAS DE MASA DE LA
ZEOLITA NATURAL ECUATORIANA A INTERVALOS
DETERMINADOS DE TEMPERATURA

<i>Muestra</i>	<i>Rangos de temperatura</i>		<i>Punto de inflexión [°C]</i>	<i>Pérdida de masa[%]</i>
	<i>Desde [°C]</i>	<i>Hasta [°C]</i>		
Zeolita natural ecuatoriana	38.6	131.4	71.8	5.48
	131.4	194.9	152.6	1.01
	229.3	300,8	266.4	0.43
	568.2	701.2	664.8	3.43
	701.8	992.3	--	0.69

El mayor porcentaje de pérdida de masa se da en el primer rango de temperatura de la tabla 5. Esto se debe a que en esta región es donde se pierde el contenido de agua absorbida externamente por la zeolita natural ecuatoriana ya que como se mencionó en el capítulo 2, la zeolita es un mineral altamente absorbente de

humedad; el evento se da desde temperatura ambiente hasta 131°C teniendo su punto de inflexión a los 71.8°C; con ello se puede dar cuenta que para lograr extraer el agua unida externamente al mineral se puede exponer a la zeolita a una temperatura aproximada de 70°C, teniendo la certeza que después de una noche toda el agua unida externamente se habrá ido.

En el siguiente intervalo de temperatura se encuentra con una variación de masa del 1.01%; atribuidos a el agua débilmente unida a la muestra; este evento se da desde los 131.4°C (a continuación del evento anterior) hasta los 194°C, teniendo un punto de inflexión a los 152.6°C. Como se da cuenta si se compara la pérdida de masa de este evento con el anterior, se puede observar claramente que la muestra poseía una pequeña cantidad de agua débilmente unida a la zeolita.

El ultimo evento provocado por humedad es la del agua fuertemente unida a la zeolita, el mismo que se da en un rango de 229.3°C a 300.8°C, teniendo un punto de inflexión a los 266.4°C. Como se observa en el termograma (figura A.1), la interacción presentada por este tipo de agua genera un ligero pico, en el cual se dio una pérdida de masa porcentual de 0.43%, lo cual se puede considerar

insignificante. Otro evento es presenciado entre 400°C y 560°C aproximadamente en el cual se tiene una pérdida de masa porcentual de 2,1%, esta pérdida indica, la presencia de materias orgánicas en la zeolita ya que en este rango para un aluminosilicatos se da una oxidación orgánica [41].

El último evento significativo del termograma se observó en el rango de 568.2°C a 701.2°C en el cual se perdió 3.43% de masa esto se debe a la pérdida de los oxidrilos contenida por el material, el mismo que a valores de 670°C aproximadamente tiene desprendimientos de OH [41]. Esto coincide con el punto de inflexión de esta región mostrado en el termograma.

En el último intervalo de temperatura no se observó variaciones de masa significativas por lo que se puede considerar térmicamente estable a la zeolita a partir de los 700°C en adelante.

Otras variaciones que presenten picos poco definidos en la primera derivada de la variación de masa con respecto a la temperatura se consideran como una variación causada por los movimientos de la muestra dentro del crisol, movimientos del crisol dentro del horno,

distorsiones del crisol, corrientes de aire frío que pueden ingresar por el orificio de purga del horno, entre otros [42].

El promedio de la pérdida total de masa desde temperatura ambiente hasta 1000°C es de 13.5% de la masa inicial de prueba.

POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD

En la siguiente gráfica se indica los análisis de HDPE.

En la tabla 6 se resume el termograma de la figura A.2 del polietileno de alta densidad puro. Se puede observar que de los 5 rangos de la tabla, solo 2 muestran una variación considerable; los otros tres muestran valores de variación insignificantes.

TABLA 6
VALORES PORCENTUALES DE PÉRDIDAS DE MASA DEL
POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD A INTERVALOS
DETERMINADOS DE TEMPERATURA

<i>Muestra</i>	<i>Rangos de temperatura</i>		<i>Pérdida de masa[%]</i>
	<i>Desde [°C]</i>	<i>Hasta [°C]</i>	
HDPE	46.5	200	0.28
	201	400	1.27
	401	600	98.68
	601	800	0.18
	801	1000	0.36

En el rango de 201°C a 400°C se tiene una variación de 1,27%; justamente en este rango ocurre la fundición del polímero y esta pequeña variación se debe a que es expuesto hasta una temperatura de 400°C, lo cual es muy próximo a la temperatura de degradación del polímero por lo cual este pequeño porcentaje de muestra es degradado.

En el rango de 401°C a 600°C se tiene la mayor pérdida porcentual de masa (98.68%), lo cual demuestra que la mayor parte del material se degradó, debido a que en este rango se encuentra el punto de degradación del polietileno de alta densidad.

El total de pérdida de masa es 100% esto muestra que el polímero utilizado es de alta pureza.

Se observa que el punto de degradación del material sin la carga del inorgánico ocurre a los 479.9°C y que el inicio de la degradación se da a los 394.8°C, tal como se ve en el termograma de la figura A.2.

MEZCLAS DE ZEOLITA NATURAL CON POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD.

Al observar las curvas de la figura A.9 se puede notar que todas las mezclas muestran la misma tendencia que la curva de polímero (color morado), sin carga de material orgánico.

TABLA 7
VALORES PORCENTUALES DE PÉRDIDAS DE MASA DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD Y MEZCLAS A INTERVALOS DETERMINADOS DE TEMPERATURA

Rangos de temperatura		Pérdida de masa de cada muestra[%]						
Desde [°C]	Hasta [°C]	HDPE	3%Ze 97%	5%Ze 95%	7%Ze 93%	9%Ze 91%	12%Ze 88%	15%Ze 85%
			HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE
T _{amb.}	200	0.28	0.19	0.13	0.27	0.20	0.42	0.26
201	400	1.27	2.38	1.94	3.23	2.55	5.81	2.40
401	600	98.68	95.65	93.97	90.4	90.59	82.93	83.56
601	800	0.18	0.38	0.38	0.62	0.45	0.97	0.72
801	1000	0.36	0.56	0.48	0.63	0.53	0.52	0.65
RESIDUO		0	0.77	3.12	4.74	5.93	9.21	12.36

En las mezclas se ve que la adición del mineral no ejerce un cambio significativo en el comportamiento térmico del polímero a temperaturas inferiores a 200°C, para los valores de concentración utilizados en este estudio. Ya que como se observa en el primer

rango de temperatura los valores de pérdidas de masa no varían significativamente.

TABLA 8
VALORES DE VARIACIÓN DE TEMPERATURA INICIO DE
DEGRADACIÓN Y TEMPERATURA DE MÁXIMA
DEGRADACIÓN DE LAS CURVAS DE LA FIGURA 4.3

<i>Muestras</i>	<i>Temperatura de inicio de degradación [°C]</i>	<i>Temperatura de máxima degradación [°C]</i>
HDPE	394.8	479.9
3%Ze 97% HDPE	397.4	475.2
5%Ze 95% HDPE	376.6	478.12
7%Ze 93% HDPE	365.4	475.6
9%Ze 91% HDPE	346.0	478.2
12%Ze 88% HDPE	326.1	474.0
15%Ze 85% HDPE	357.6	476.5

Según lo visto en la tabla 7, la presencia de zeolita en la mezcla promueve la volatilización del material polímero ya que en el rango de temperatura de 300°C a 500°C, la temperatura de iniciación de la degradación es adelantado cuando la zeolita natural ecuatoriana es parte de su composición.

También se puede observar que la temperatura de degradación no es alterada significativamente ante la presencia de la zeolita natural ecuatoriana.

Esto muestra que la interacción entre el polietileno de alta densidad y la zeolita natural ecuatoriana es débil ya que no restringe el movimiento térmico de las cadenas del polietileno de alta densidad. Si se hubiera tenido una buena interacción entre ambos componentes de la muestra se hubiera tenido un desplazamiento del punto de degradación de la muestra hacia la derecha; es decir el polímero se degrada a temperaturas más altas [43].

En este rango también se observa que la temperatura a la cual inicia la volatilización del polietileno es cambiada por la presencia de la zeolita lo cual puede ser observado en la figura A.9.

Otra consideración es que en todas las mezclas se tuvo un residuo, esto se debe a que la zeolita no se volatiliza totalmente, como se observó en el termograma la zeolita natural, donde el total de pérdida de masa fue solo el 13.8% del material, quedando un residuo que no se volatilizó.

Como observación final se tiene que la cantidad de residuos de material fue aumentando a medida que se aumentaba la

concentración de zeolita, corroborando el hecho que se incrementó el contenido zeolítico en la mezcla.

4.2 Interpretación de los resultados del Análisis de Calorimetría Diferencial De Barrido (DSC)

Para complementar el análisis termo gravimétrico de este estudio se realizó también un análisis calorimétrico diferencial de barrido con el objeto de conocer cuáles son las interacciones energéticas tanto de la materia prima como de las mezclas.

Zeolita natural ecuatoriana.

Los resultados de la calorimetría diferencial de barrido fueron obtenidos exactamente bajo las mismas condiciones que los termogramas.

La curva de la figura B.1 muestra dos picos endotérmicos los mismos que son atribuidos a la pérdida de agua higroscópica (proporción de agua absorbida externamente, agua zeolítica unida débilmente y agua zeolítica unida fuertemente) [40] y oxidrilos contenidos por la muestra [41].

TABLA 9.
RESUMEN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS DEL DSC DE
LA ZEOLITA NATURAL ECUATORIANA

	<i>Pico endotérmico</i>	<i>Pico endotérmico</i>
<i>Rangos de temperatura[°C]</i>	[109-229]	[650-700]
Energía [J/g]	40.8	25.6
Pico máximo [°C]	159	677

El tamaño pequeño del primer pico endotérmico se debe a que la zeolita, antes de ser ensayada se la secó en una estufa y se mantuvo almacenada en un desecador para que no absorba humedad, por lo que en la curva no muestra un alto requerimiento energético para evaporar la humedad contenida por la muestra. La cantidad de energía requerida para la pérdida del agua higroscópica fue de 40.8J/g como se muestra en la tabla 4; dándose la reacción en el rango de temperatura mostrado en la misma tabla.

El segundo pico endotérmico se da por el desprendimiento de OH [41] por la ubicación del pico endotérmico a los 677°C. La cantidad de energía requerida para la volatilización del OH fue 25.6J/g y la reacción inicio a los 650°C terminando a los 700°C.

Polietileno de alta densidad

En la figura B.2 se observa las interacciones de flujo de calor del polietileno de alta densidad en donde se observa dos picos endotérmicos bien definidos los mismos que se deben a la fundición y degradación del polietileno ya que es el único material que posee la muestra.

Su punto de fusión es de 153°C y se funde entre 126°C a 183°C; así mismo su punto de volatilización se da a los 483°C y ocurre en el rango de 443°C a 513°C.

TABLA 10
RESUMEN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS DEL DSC DEL
POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD

	<i>Pico endotérmico</i>	<i>pico endotérmico</i>
<i>Rangos de temperatura[°C]</i>	<i>[126 - 183]</i>	<i>[443 a 513]</i>
Energía [J/g]	40.8	25.6
Pico máximo [°C]	153	483

MEZCLAS DE ZEOLITA NATURAL Y POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD.

La tendencia de las curvas de las mezclas de polietileno de alta densidad con zeolita son las mismas que la del polietileno puro tal cual se ve en la figura B.3. Ya que esta principalmente constituido por material polímero. Ciertas variaciones son producidas por la presencia de la zeolita en la matriz polimérica, las cuales se las ilustra a continuación.

El punto de fusión es modificado ligeramente por la presencia de la zeolita natural ecuatoriana como se ve en la figura B.4. El mismo que es considerado despreciable. Esto puede ser visto con más claridad en la tabla 9.

TABLA 11
VALORES SIGNIFICATIVOS DE LA GRÁFICA DE
SUPERPOSICIÓN DE CURVAS DSC DE MEZCLAS Y
POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD PURO EN EL PUNTO DE
FUSIÓN

<i>Muestra</i>	<i>T inicial</i> [°C]	<i>T final</i> [°C]	<i>T máxima</i> [°C]	<i>Energía absorbida</i> [J/g]
HDPE	128.4	184.4	153.2	131.4
3%ZE 97%HDPE	117.33	187.21	152.9	148.2

5%ZE 95%HDPE	121.3	190.6	155.2	151.0
7%ZE 93%HDPE	117.9	190.4	152.8	150.2
9%ZE 91%HDPE	107.6	192.7	152.3	174.3
12%ZE 88%HDPE	110.0	193.0	153.6	164.1
15%ZE 85%HDPE	114.4	193.4	153.8	155.9

Como se puede observar en la tabla 9, la temperatura a la que inicia la fusión es disminuida por la presencia de la zeolita. Además la cantidad de energía absorbida también se ve alterada ya que aumenta la cantidad de energía hasta la mezcla 9%ZE-91%HDPE y luego decrece según lo observado. Por otro lado el valor del punto máximo no varía significativamente, de igual forma la temperatura a la que termina la fusión del material ensayado.

A temperaturas más altas también se observan ligeras variaciones en las curvas de las mezclas en comparación con las de polietileno puro. Del mismo modo que a temperaturas alrededor del punto de fusión, a temperaturas alrededor del punto de degradación se vio comportamientos con variaciones insignificantes.

Esto se lo muestra en la figura B.5. Donde se puede observar como fluctúan las curvas de las mezclas alrededor de la curva de polietileno (curva verde).

Estas variaciones pueden apreciadas mejor gracias a la derivada del DSC cuyos resultados se los detalla en la tabla 9, donde se puede apreciar que el evento de degradación de las mezclas es ligeramente adelantado por la presencia de la zeolita en la matriz polimérica. La temperatura a la cual termina el evento no se ve afectada al igual que la temperatura del pico y la cantidad de energía absorbida por el evento.

TABLA 12
VALORES SIGNIFICATIVOS DE LA GRÁFICA DE
SUPERPOSICIÓN DE CURVAS DSC DE MEZCLAS Y
POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD PURO EN EL PUNTO DE
VOLATILIZACIÓN

<i>Muestra</i>	<i>T inicial [°C]</i>	<i>T final [°C]</i>	<i>T pico máxima [°C]</i>	<i>Energía absorbida [J/g]</i>
HDPE	441.9	513.3	483.6	339.1
3%ZE 97%HDPE	409.1	518.1	477.3	350.7
5%ZE 95%HDPE	412.3	516.2	480.4	348.1

7%ZE 93%HDPE	397.9	516.0	476.7	359.8
9%ZE 91%HDPE	402.2	520.0	480.9	335.9
12%ZE 88%HDPE	414.0	508.6	476.1	368.0
15%ZE 85%HDPE	410.3	521.5	478.9	277.4

4.3 Interpretación de los Resultados de la Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

Para una mejor interpretación de los acontecimientos que puedan ocurrir en la mezcla del polietileno de alta densidad con la zeolita, se decidió realizar inicialmente un estudio de la materia prima. Por lo que a continuación se realiza una caracterización del material zeolítico utilizado en la investigación.

Espectrometría de la zeolita natural ecuatoriana.

Como se observa en la figura C.1, en el espectrograma se observa un pico intenso y ancho a 3430 cm^{-1} lo cual es característico por la vibración de estiramiento debido a los enlaces **OH** presentes en la zeolita natural ya que no fue tratada para extraer la humedad, así como el pico de 1635 cm^{-1} es producido por la interacción “bending”

del mismo enlace. El pico de 1433 es debido a la interacción de estiramiento de los enlaces **O-C-O** de carbonato de calcio, la misma que indica que el compuesto químico está presente en la zeolita natural; también se observa que tiene una alta intensidad.

El pico más fuerte se ubicó a los **1078** cm^{-1} debido a la interacción **Si-O y Al-O** estiramiento asimétrico y vibración “bending” (doblamiento) característico en la clinoptilolita [44]. Los picos típicos presentes en una zeolita se los ven a los 457 cm^{-1} y 426 cm^{-1} ubicados en la zona del “FingerPrint”.

Espectrometría del polietileno de alta densidad

Como se detalló en el capítulo 2, el polietileno de alta densidad (HDPE) se caracteriza por tener largas cadenas de $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n -$ sin ramificaciones CH_3 . Por lo cual en la espectroscopia de la figura C.2 se tiene una interacción de alta intensidad a los 1463 cm^{-1} debido a la flexión de los enlaces CH_2 .

Además en los polímeros de estructura simple como la del polietileno (por su repetitividad) ocurre un fenómeno conocido como desdoblamiento del campo cristalino, como el polietileno tiene una unidad de repetición pequeña la cual es empaqueta en una forma eficiente, estará muy próxima a una unidad adyacente y existe una

interacción entre estas unidades. Esta interacción da como resultado dos picos ubicados a los 730 cm^{-1} y 719 cm^{-1} en la cual se balancean (rocking) los enlaces de CH_2 . [45]. El espectrograma también presenta un pico ubicado a los 1368 cm^{-1} debido al meneo (wagging) de los enlaces de CH_2 . También se observa un pico ubicado a 1463 cm^{-1} provocado por la interacción de los enlaces C-H.

Mezclas del polímero mezclado con el material zeolítico.

En la figura C.3 claramente se ve que las curvas de las mezclas se asemejan a la del material polímero, tal como sucedió con los resultados de los termogramas. Los motivos son claramente producidos a causa de que en la mezcla la mayor concentración la lleva el material polímero. Cabe destacar que los espectrogramas de las muestras no presentan ningún desfase de picos, lo que indica que no existe ningún tipo de reacción o cambio químico en su estructura molecular, lo cual se debe a que la mezcla es realizada mediante un ablandamiento del polímero a temperaturas que no lo degradan como se observó en la sección 4.1 de este capítulo, por lo tanto la estructura molecular del polímero al igual que la del material zeolítico no es alterado.

También en las mezclas se observa una interacción ubicada a 1080 cm^{-1} la cual representa la presencia del material zeolítico ya que a este número de onda es donde se da la interacción **Si-O y Al-O** estiramiento asimétrico característico en la clinoptilolita [45]. Además se observa que la intensidad del pico ubicado a este número de onda varía para las mezclas, es decir uno es más intenso que el otro. Esto se debe a la diferencia de concentración de material zeolítico presente en la mezcla [45].

4.4 Interpretación de los resultados de la Microscopía Electrónica De Barrido (SEM)

Zeolita natural ecuatoriana

Como se puede observar en la figura D.1; la zeolita luego de haber sido molida, toma forma de partículas irregulares con protuberancias agudas y además se observa claramente una heterogeneidad en el tamaño de las mismas. Esto ocurre por el proceso de separación en la cual se utiliza tamices, y en ellas permitieron el paso de las partículas desde $38\mu\text{m}$ hasta valores inferiores causando así las apariciones de las partículas desuniformes.

La presencia de las partículas pequeñas es una buena señal ya que a menor tamaño de partícula se obtiene mayor superficie de contacto y con ello mejorando la adhesión de la zeolita al polietileno de alta densidad.

Películas de polietileno de alta densidad y de mezclas.

Las películas observadas mediante el uso de la técnica de microscopia electrónica de barrido fueron la de polietileno de alta densidad, mezclas 3%Ze-97%HDPE y 5%Ze-95%HDPE; para las otras concentraciones no fue posible su observación debido a que no fue posible su procesamiento como ya se mencionó anteriormente en la sección 3.2.

Para poder observar las partículas dentro del film se decidió realizar las siguientes fotomicrografías bajo los mismos parámetros que los de la zeolita natural ecuatoriana.

Tal como se aprecia en la figura D.2 a y D.2 b la matriz polimérica del polietileno de alta densidad presenta una forma como de escamas en la cual no se encuentra ningún otro tipo de material, además tampoco se aprecian agujeros en la lámina y tampoco algún tipo de anomalía.

Por otro lado en la figura D.2 c y D.2 d, se tiene la fotomicrografía de la mezcla de más bajo porcentaje de concentración de zeolita de este estudio; en las imágenes no se logra apreciar la presencia del material zeolítico, pero se tiene la certeza que la lámina (films) si lo contiene debido a que el espectrograma de esta mezcla presento picos ubicados a 1080 cm^{-1} lo mismo que representa una interacción Si-O y Al-O, característico de la clinoptilolita. Es posible que las partículas presentes en el material zeolítico de esta concentración sean las más pequeñas que posee el material zeolítico por lo cual no es posible su observación ya que se sabe que el material zeolítico posee una heterogeneidad en el tamaño de sus partículas.

En la figura D.2 (e) y D.2 (f) se tiene la fotomicrografía de una concentración mayor (5%ze-95%HDPE) en la cual ya se aprecian partículas de zeolita pero se no se ve una buena dispersión del material zeolítico en la matriz polimérica ya que no se observa un ordenamiento homogéneo de las partículas. Esto se debe a que la unión no se le agrego ningún tipo de reactivo que genere una reacción para mejorar un entrelazamiento entre la matriz polimérica y el material zeolítico.

Como se comentó en el capítulo 3, a mayores concentraciones de la zeolita en la mezcla se volvía imposible la formación de la película debido al apareamiento de poros en el film, como se puede observar en la figura D.3, desde la concentración del 15% de zeolita comenzó a verse este problema.

Aparentemente no se obtuvo una buena dispersión de la zeolita en la matriz polimérica según lo observado en las micrografías de las mezclas. Esto se debe a dos causas: la falta de homogeneidad en el tamaño de partícula y a la falta de adhesión e interacción entre ambos materiales [46] lo cual impedía una mezcla homogénea.

4.5 Interpretación de los Resultados de las Pruebas de Difracción De Rayos X (XRD)

Análisis cualitativo de la zeolita natural ecuatoriana.

El ensayo de difracción de rayos x realizado a la zeolita natural ecuatoriana fue con el fin de identificar las fases cristalinas que la componen.

Los resultados de la zeolita natural ecuatoriana son mostrados a continuación.

El pico principal observado en el difractograma de la figura E.1 a 26.5° representa la fase de cuarzo (SiO_2 cristalino) [44]. Luego de

haber cotejado los resultados de difracción de la muestra zeolítico se encontró coincidencias de las siguientes fases:

TABLA 13
RESULTADOS CUALITATIVOS DE LA CARACTERIZACIÓN
MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LA ZEOLITA
NATURAL ECUATORIANA

Nombre del compuesto	Angulo de coincidencia
Cuarzo	26°, 31° y 76°
Calcita	31.7°, 34.4° y 36.2°,
Anortita	29.4°, 39.4°, 43.1°
Montmorilonita	23.6°, 27.7°, 28°,
Clinoptilolita	5.9°, 17.6° y 19.7°

Los compuestos mostrados en la tabla 13, fueron identificados mediante un cotejo entre sus ángulos de coincidencia de mayor intensidad mostrados mediante el software del el equipo; dado que si se obtuvo una coincidencia con dichos ángulos se determina que efectivamente estos son los compuestos constitutivos de la zeolita natural ecuatoriana. Además se verificó, que en efecto los ángulos de coincidencia mostrados por la anortita y la clinoptilolita en efecto coinciden con los ángulos típicos presentados por estos compuestos [47]. De la lista anterior, el cuarzo, la calcita y la montmorilonita no pertenecen a la familia de las zeolitas por lo tanto

es importante saber la cantidad de mineral zeolítico presente en la zeolita natural ecuatoriana ya que la porción de muestra que logra mejorar las propiedades de permeabilidad de la lámina de polietileno es la de la clinoptilolita y la anortita.

Por lo tanto lo más deseable en este caso es que la mayor parte de la zeolita natural ecuatoriana está formada de estos dos compuestos.

Análisis cuantitativo de la zeolita natural ecuatoriana.

Para lograr el análisis cuantitativo se tuvo que realizar una prueba con una muestra lavada, ya que inicialmente se trató de realizar una prueba pero los resultados se veían opacados por el exceso de la materia orgánica contenida por la muestra mineral, debido a que fue tomada directamente de un afloramiento y no se realizó ningún tipo de proceso y es posible que aun este compuesto contenga parásitos, microbios o amebas.

Luego de realizar el lavado, el difractograma se lo realizó usando una referencia de 10% de cincita con lo cual se obtuvieron los siguientes resultados:



FIGURA 4.1 GRÁFICA DE RESULTADO CUANTITATIVO DEL DIFRACTOGRAMA DE ZEOLITA NATURAL ECUATORIANA

Al observar los resultados(Figura 4.1) de la fracción de zeolita presente en la muestra de la zeolita natural ecuatoriana se da cuenta que la porción entre ambas zeolitas es de apenas 8.2%, lo cual indica que la zeolita natural ecuatoriana utilizada en este estudio tiene un contenido muy pobre de material zeolítico, el resto del material está constituido de un alto porcentaje de material amorfo el cual se lo amerita a la presencia de la mordenita ya que es una arcilla que no tiene una estructura bien definida provocando que no difracte la onda del rayo X en ella.

Análisis cualitativo de las láminas de polietileno de alta densidad

En la figura E.2 se observa la forma que presenta un difractograma del polietileno de alta densidad. El polietileno si presenta una respuesta de difracción del rayo láser debido a su buen ordenamiento molecular y por poseer largas cadenas de etileno que permiten un ordenamiento cristalino, a diferencia de otros polímeros que presentan cadenas poliméricas ramificadas con un ordenamiento aleatorio lo cual vuelve amorfa su estructura, conllevando a que en el difractograma no se den respuestas de intensidad ante el rayo X.

Análisis cualitativo de las láminas de polietileno de alta densidad con zeolita natural ecuatoriana

Sabiendo ya las fases presentes por las materias primas se procede a realizar este ensayo con el fin de verificar por medio de difracción de rayos X, para conocer si se dio o no algún tipo de interacción entre las partes que conforma las películas de este estudio, provocando un cambio de fase, etc.

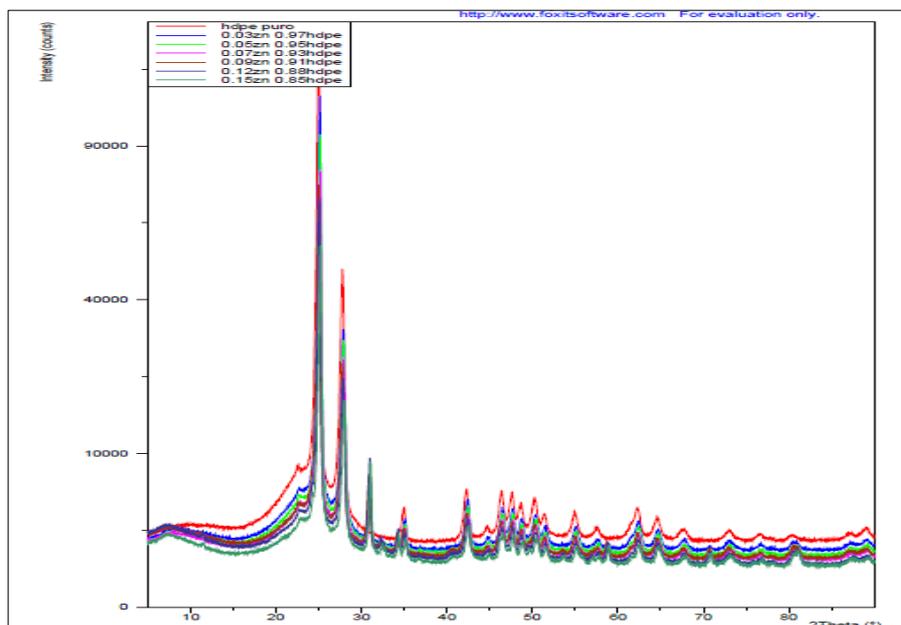


FIGURA 4.2 SUPERPOSICIÓN DE DIFRACTOGRAMAS DE LAS MEZCLAS Y DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD

En la figura 4.2, se muestra las fases en la lámina. Si se compara el difractogramas de la zeolita natural ecuatoriana, del polietileno de alta densidad, con los difractogramas de las mezclas se puede ver claramente que no apareció ningún otro pico adicional al que ya se había visto en los resultados de las materias por separado sin mezclar. Esto indica que no se dio ninguna reacción que conlleve a la aparición de una nueva fase en la lámina. Además también se observa que la intensidad de los picos correspondientes al material mineral fue incrementando a medida que se aumentaba la carga de materia inorgánica dentro de la película plástica.

Pradeep y Shaobin [44], utilizaron patrones de difracción de rayos X de zeolita natural y un compuesto de zeolita-carbono para demostrar que a pesar de haber tratado las superficies de las partículas, no conduce a ningún cambio estructural. En su estudio también encontraron los picos principales que representan la estructura de la clinoptilolita (2 θ de 9.5, 21, 22.5, 30, 32, 36.5). Aparte de clinoptilolita, ellos también tuvieron presente el pico principal que se observa a 26.50, el cual representa la fase de cuarzo (SiO₂ cristalino).

4.6 Interpretación de los Resultados de las Pruebas de Permeabilidad de Oxígeno y Vapor de Agua.

Permeabilidad de oxígeno (OTR)

La tasa transmisión de oxígeno se la realizó para dos ensayos replica de cada composición disponible de las láminas.

Solo se presentan resultados de las muestras de láminas con 3% y 5% de carga de material zeolítico ya que como se mencionó en el capítulo 3, no se pudo realizar las mezclas con mayor porcentaje de carga inorgánica debido a que las propiedades que adquirió el material en el procesamiento lo impedían.

A continuación se tabula los resultados para observar con claridad la influencia del material inorgánico en las propiedades de permeabilidad de la película de polietileno de alta densidad.

TABLA 14.
PERMEABILIDAD Y TASA DE TRANSMISIÓN DE OXÍGENO DE
LAS PELÍCULAS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD Y
MEZCLAS

Muestra	Espesor [μm]	Permeabilidad [cm³.cm/cm².s.cmHg]	Tasa de transmisión [cc/m².dia]
HDPE	85	$1.502 \cdot 10^{-7}$	861.7
3%ZE-97%HDPE	85	$1.645 \cdot 10^{-7}$	1064.0
5%ZE-95%HDPE	85	$2.292 \cdot 10^{-7}$	1315,0

*Los **datos** presentes en esta tabla son un promedio de dos ensayos replicados.*

Según lo visto en la tabla 14, la permeabilidad y la tasa de transmisión del material polímero efectivamente varía a causa del material zeolítico. Inclusive se encuentra una relación la cual indica que a mayor contenido de zeolita natural en el polímero, es mayor la tasa de transmisión de oxígeno. Esto se lo ilustra con más claridad en la grafica

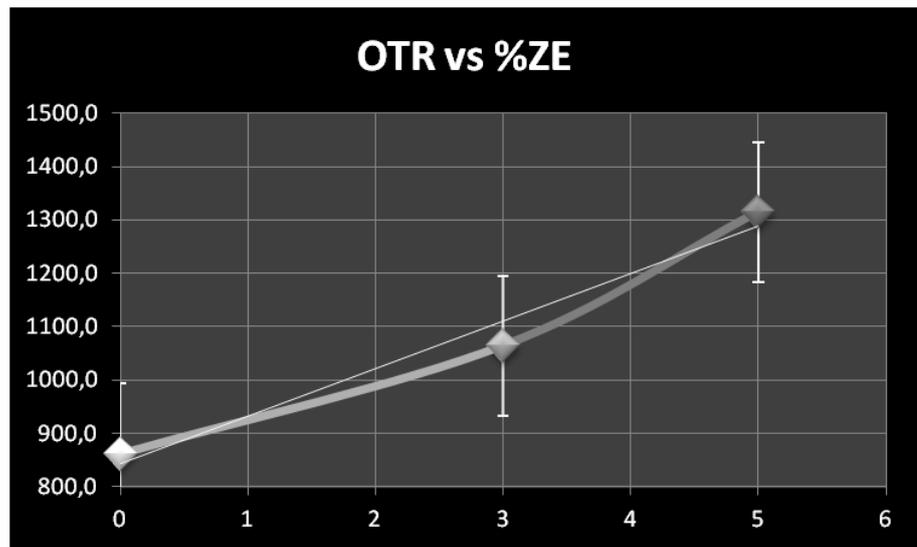


FIGURA 4.3 GRÁFICA TASA DE TRANSMISIÓN DE OXÍGENO (OTR) VS CONTENIDO DE ZEOLITA NATURAL EN LA MEZCLA.

La variación porcentual de las mezclas de 2% y 5% con respecto a la del HDPE puro en las propiedades de permeabilidad y tasas de transmisión fueron las siguientes:

TABLA 15.
VARIACIÓN PORCENTUAL DE LA PERMEABILIDAD Y TASA DE
TRANSMISIÓN DE OXÍGENO DE LAS PELÍCULAS DE
POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD Y MUESTRAS

Muestra	Permeabilidad [%]	Tasa de transmisión [%]
3%ZE-97%HDPE	9.5	23.5
5%ZE-95%HDPE	52.5	52.6

Los datos presentes en esta tabla son un promedio de dos ensayos replicados

De las dos concentraciones, la más recomendable es la de 3% ya que la calidad de la funda obtenida fue mejor. La mezcla del 5% poseía porosidades, lo cual se ve reflejado en el alto incremento de la permeabilidad y la tasa de transmisión.

Permeabilidad de vapor de agua (WVTR)

Del mismo modo que se realizaron los ensayos para determinar el OTR, se realizaron pruebas para conocer la tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR).

Se realizaron tres pruebas de cada concentración. Los valores de las tasas de transmisión de vapor de agua fueron tabulados en la tabla 16.

TABLA 16.
TAZAS DE TRANSMISIÓN DE VAPOR DE AGUA DE LAS
PELÍCULAS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD Y
MUESTRAS

Muestra	Espesor [μm]	Permeabilidad [g.cm/cm².s.Pa]	Tasa de transmisión [g/m².dia]
HDPE	85	$3.976 \cdot 10^{-15}$	2.52
3%ZE- 97%HDPE	85	$3.809 \cdot 10^{-15}$	2.58
5%ZE- 95%HDPE	85	$4.286 \cdot 10^{-15}$	2.89

Los datos presentes en esta tabla son un promedio de dos ensayos replicados.

Del mismo modo que aconteció con el oxígeno, se ve que con el vapor de agua, la permeabilidad y la tasa de transmisión del film se comporta de la misma manera; es decir, a mayor carga de material inorgánico en la mezcla se obtiene mayores valores de permeabilidad y tasas de transmisión.

Como se muestra en la gráfica 4.4, existe una relación directa entre la tasa de transmisión de vapor de agua y la carga de material inorgánico en el film

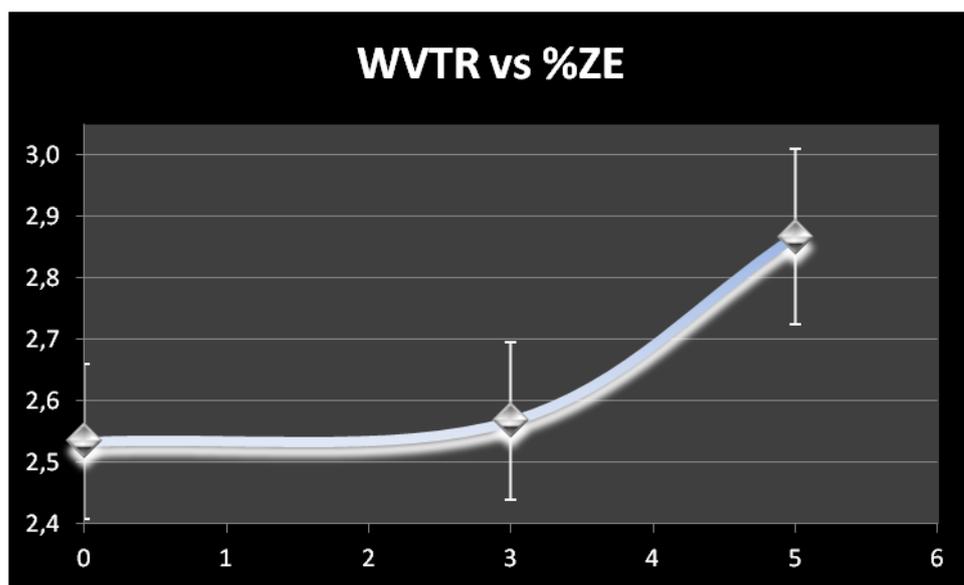


FIGURA 4.4 GRÁFICA TAZAS DE TRANSMISIÓN DE VAPOR DE AGUA DE LAS PELÍCULAS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD Y MUESTRAS

Además en la gráfica 4.2 se puede observar un disparo de la tasa de transmisión, es decir porcentualmente hablando la tasas de transmisión de oxígeno que presento un 2.4% (muestra 3%Ze-97%HDPE) dio un salto a 14.7% (muestra 5%Ze-95%HDPE).

TABLA 17
VARIACIÓN PORCENTUAL DE LA PERMEABILIDAD Y TASA
DE TRANSMISIÓN DE VAPOR DE AGUA DE LAS PELÍCULAS
DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD Y MUESTRAS

Muestra	Permeabilidad [%]	Tasa de transmisión [%]
3%ZE-97%HDPE	9.5	2.4
5%ZE-95%HDPE	52.5	14.7

Los datos presentes en esta tabla son un promedio de dos ensayos replicados

Del mismo modo con la permeabilidad, como se ve en la tabla 4.9 donde su valor porcentual con respecto al polietileno puro experimentó un cambio de 9.5% (muestra 3%Ze-97%HDPE) a 52.5% (muestra 5%Ze-95%HDPE). Debido a la baja calidad del film que se obtuvo por su gran cantidad de porosidades, presencia de burbujas.

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusión del Objetivo General

Se Sintetizó y caracterizó películas de una mezcla de polietileno de alta densidad con zeolita natural. Con lo cual se produjo una película con un porcentaje específico de material inorgánico que por sus propiedades de barrera puede reemplazar a la película de polietileno de alta densidad utilizada para empaquetamiento y embalaje de alimentos.

5.2 Objetivos específicos.

1. De las proporciones especificadas de mezcla se logró sintetizar los porcentajes de 3%Ze-97%HDPE y 5%Ze-95%HDPE. Los otros porcentajes de zeolita no fueron sintetizados ya que la naturaleza y propiedades de las mezclas con concentraciones más altas de zeolita no permitía que el material pueda ser extruido en forma de una película debido a la poca adherencia entre el material polímero y el inorgánico, produciendo la ruptura del mismo en su proceso de transformación, impidiendo su elaboración.
2. Se incrementó la tasa de transmisión de vapor de agua y oxígeno en las películas mezcladas con zeolita natural en las proporciones mencionadas en los ítems anteriores, de los cuales el que mejor propiedades de barrera mostro fue la mezcla de 5% de carga inorgánica pero su apariencia física lo hacían menos conveniente por lo cual se prefirió la mezcla de 3% ya que esta si tenía una mejor apariencia y además presentaban mejores propiedades de permeabilidad y tasa de transmisión de vapor.

3. De los análisis realizados para la caracterización estructural se obtuvieron la siguientes conclusiones:

Análisis Termo gravimétrico (TG)

La carga de zeolita natural ecuatoriana utilizada en este estudio no altera el comportamiento térmico del polímero. La temperatura de degradación y de ablandamiento no se ven afectadas significativamente. Además no se vio ningún cambio significativo en las formas de las curvas por lo que se concluye que no se dio ningún cambio de fase en las propiedades.

Por lo tanto, en cuanto a las propiedades térmicas del polímero, si se pueden realizar todas las mezclas esperando tener resultados satisfactorios en el comportamiento térmico del polímero.

Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Las interacciones energéticas presentadas por las mezclas fueron solo endotérmicas desde temperatura ambiente a temperatura de degradación del polietileno de alta densidad, en los cuales el polímero se vuelve líquido o se degrada. Y en temperaturas mayores al punto de degradación no se dio ningún tipo de interacción ya sea endotérmica o exotérmica

porque la zeolita presento un comportamiento térmico estable sin cambios de fase. Por lo tanto la adición del mineral no cambia las interacciones iniciales del polímero en la nueva mezcla.

La zeolita que causa una modificación en la cantidad de energía necesaria para el ablandamiento y para la degradación; para el ablandamiento se requiere más energía que cuando no se tiene la carga mineral; mientras que para la degradación ocurre lo contrario.

Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

Los espectrogramas de las mezclas muestran picos pertenecientes a cada componente (HDPE y Ze), además se ve un incremento de los picos pertenecientes a la zeolita y aparte de los picos que se veía en los componentes de la mezcla por separado; no se observa ningún otro pico por lo tanto esto quiere decir que en las mezclas se dio un incremento en la carga de material zeolítico y no se dio ninguna reacción que conllevara al apareamiento de un componente diferente al que se colocó inicialmente en la mezcla.

Microscopia Electrónica De Barrido (SEM)

La dispersión de la zeolita natural en el film fue satisfactoria pero debería ser mejorada utilizando un mejor método de tamizado para lograr un tamaño de partícula más uniforme en las partículas de zeolita.

Difracción De Rayos X (XRD)

La zeolita natural ecuatoriana obtenida del afloramiento en la estación terrena poseía un contenido muy pobre del mineral zeolítico, la mayor parte la constituían arcillas, y cuarzo.

Por este motivo las propiedades de barrera que se esperaba obtener de la mezcla se verán atenuadas.

Según los difractogramas de la figura 4.19 no se observó ningún pico diferente a los observados en la zeolita y en el polietileno por separado, por lo que por difracción también se concluye que no se dio ninguna reacción que presentara una fase diferente a la de los componentes ya mencionados.

Pruebas de Permeabilidad de Oxígeno y Vapor de Agua

La permeabilidad y la tasa de transmisión tanto como para vapor como para oxígeno fueron incrementadas. Esto indica

que la carga de zeolita natural ecuatoriana en efecto mejora las propiedades antes mencionadas.

Cabe indicar que de las dos proporciones obtenidas la mejor fue la de 3% ya que esta tenía mejores propiedades de barrera que el polietileno de alta densidad y además la apariencia estética del film fue mucho más satisfactoria que la del 5%.

En síntesis de este estudio se puede decir que realizar una mezcla de polietileno de alta densidad con zeolita natural ecuatoriana si incrementa la permeabilidad y la tasa de transmisión de vapor de oxígeno y de vapor de agua; pero si se aumenta en composiciones mayores a 4% de carga de zeolita no se puede realizar la extrusión del film.

Las propiedades térmicas del film no se ven afectadas por la carga mineral y el calor causado por el proceso de extrusión no causa una reacción que altere la estructura de sus componentes. Esto fue comprobado por difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja de transformada de fourier.

5.3 Recomendaciones

- Si se usa una zeolita natural se recomienda utilizar una que su mayor cantidad de fases presentes sean de zeolita y así lograr explotar al máximo sus propiedades de absorción.
- Si se desea estudiar la influencia de la zeolita en cargas superiores dentro del polímero se recomienda realizar un tratamiento a la superficie de las partículas de zeolita para mejorar la adhesión entre partículas y así evitar la separación entre ellas en el proceso de extrusión de película.
- Para alcanzar una mejor dispersión se recomienda utilizar un proceso de tamizado por centrifugado con el fin de asegurar que el tamaño de partícula sea el más homogéneo posible.
- En caso de desear realizar fotomicrografías con una amplificación superior a la utilizada en este estudio se recomienda realizar más de un recubrimiento de oro para proteger la superficie del film de los rayos x, los mismos que cargan la película produciendo un brillo que impide la observación clara de la fotomicrografía.

- Para todos los procesos en los cuales se utilice zeolita se recomienda que antes de utilizada, esta debería ser secada en una forma que asegura que no contenga humedad en su estructura.

APÉNDICES

- A Termogramas de la zeolita y HDPE.
- B Calorimetría Diferencial De Barrido (DSC).
- C Espectros Infrarrojos de la zeolita y HDPE.
- D Imágenes Obtenidas en Microscopio Electrónico de Barrido de La Zeolita y HDPE.
- E Difractogramas de Rayos X de la zeolita y HDPE.
- F Imágenes Obtenidas a través de Oxigen Transmission Rate (OTR) y Vapor Water Transmission Rate (WVTR).
- G Imágenes Obtenidas a través De Mastersizer 2000.

APÉNDICE A

TERMOGRAMAS DE HDPE Y ZEOLITAS

Resultados del Análisis Termo Gravimétrico (ATG).

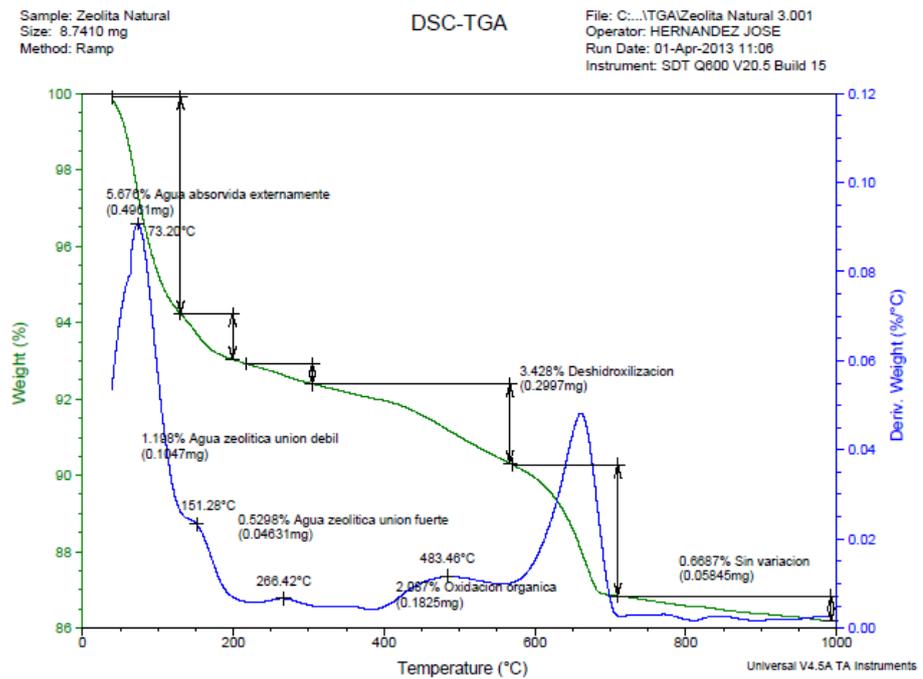


Figura A.1.TGA DE LA ZEOLITA NATURAL ECUATORIANA

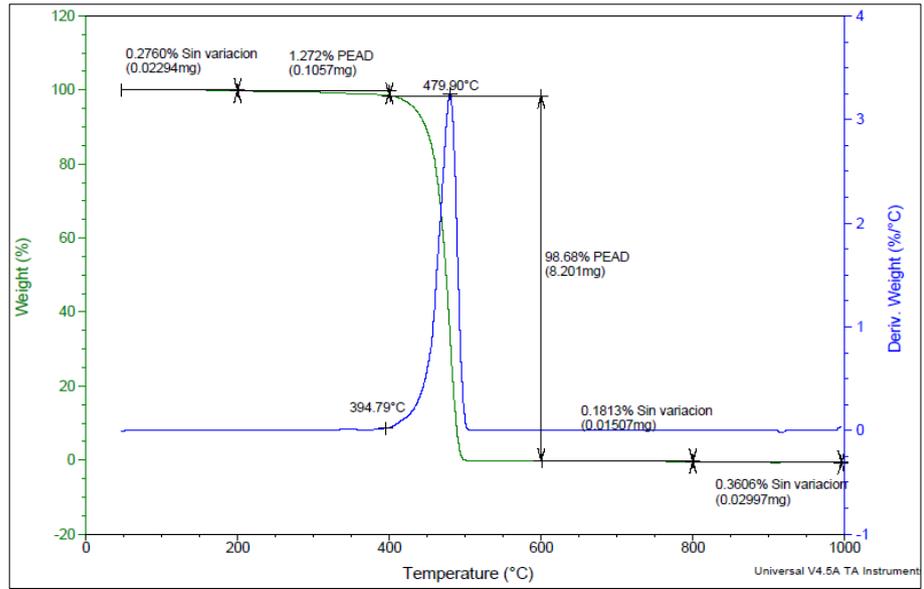


FIGURA A.2 TERMOGRAMA DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD

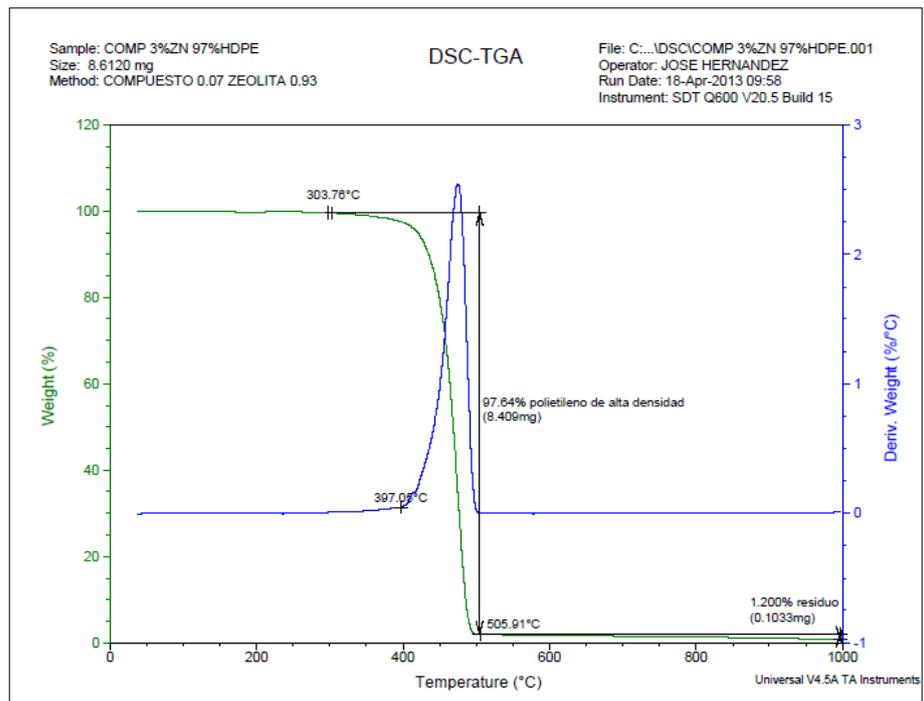


FIGURA A.3. TERMOGRAMA DE MEZCLA 3%ZE 97% HDPE

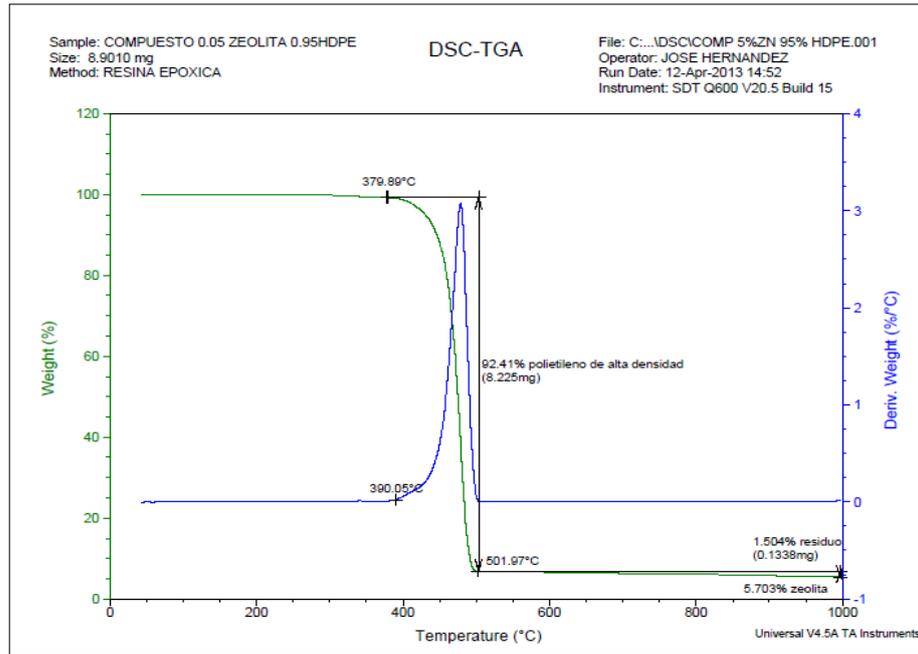


FIGURA A.4. TERMOGRAMA DE MEZCLA 5%ZE 95% HDPE

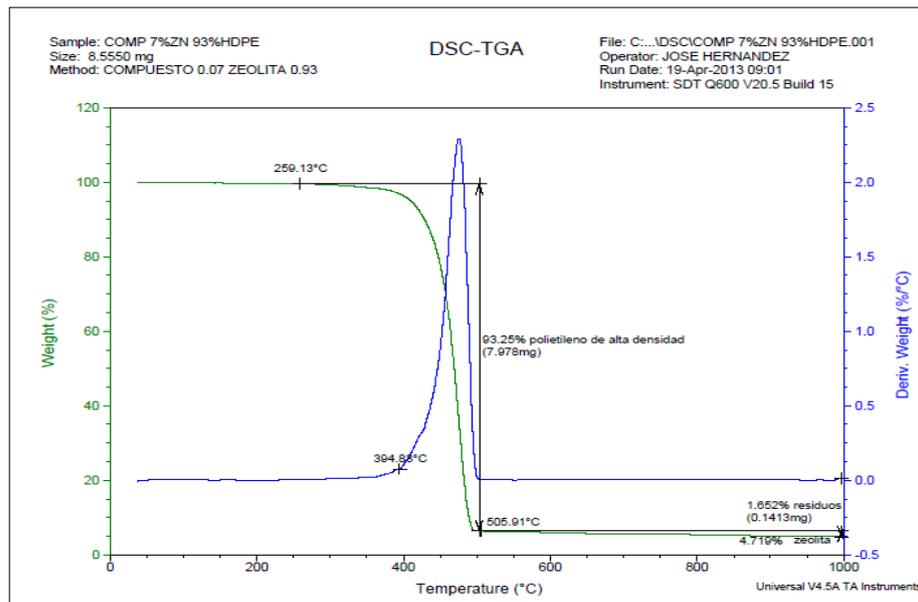


FIGURA A.5. TERMOGRAMA DE MEZCLA 7%ZE 93% HDPE

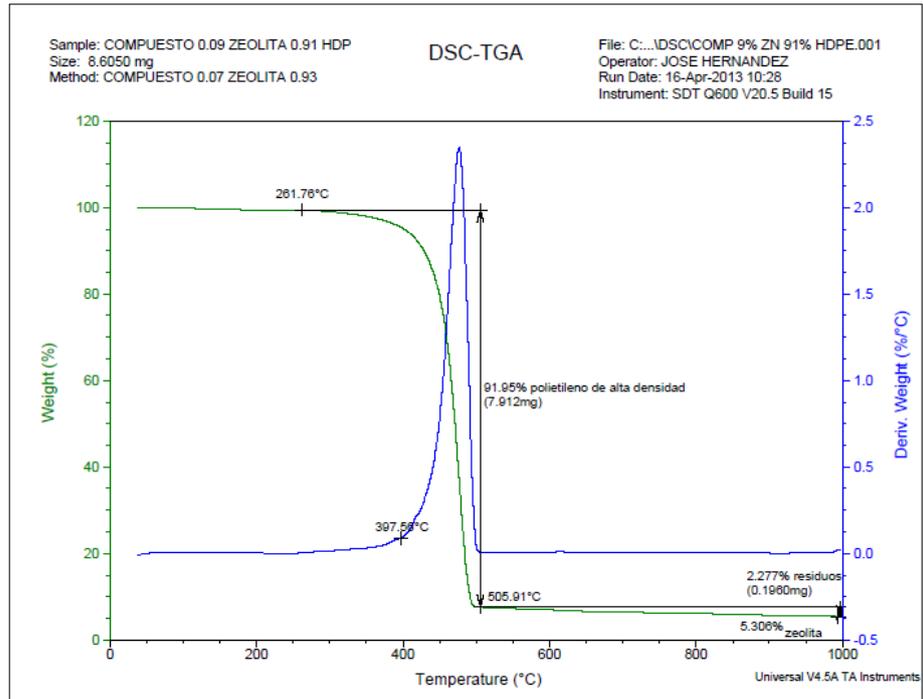


FIGURA A.6. TERMOGRAMA DE MEZCLA 9%ZE 91% HDPE

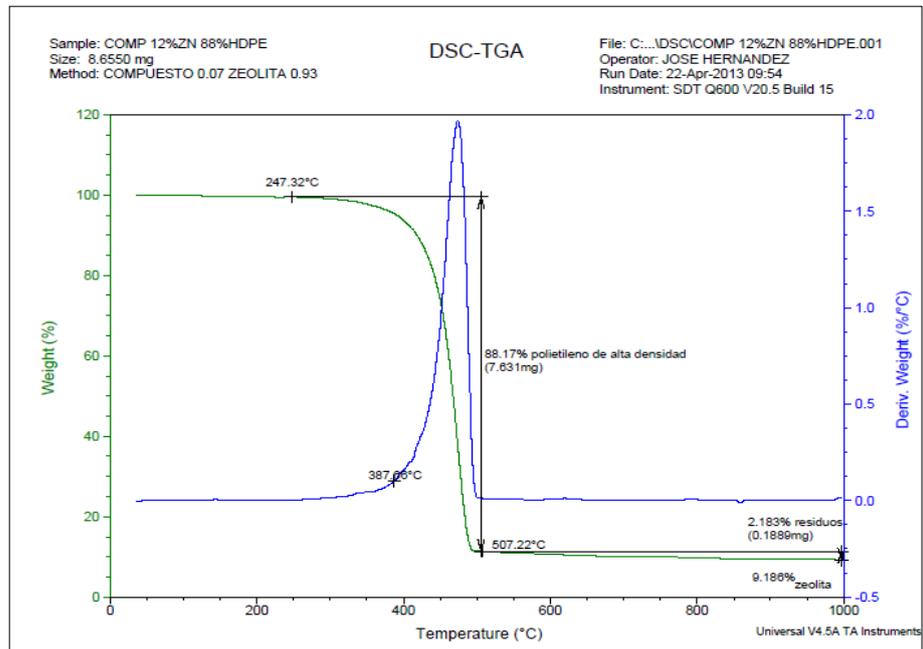


FIGURA A.7. TERMOGRAMA DE MEZCLA 12%ZE 88% HDPE

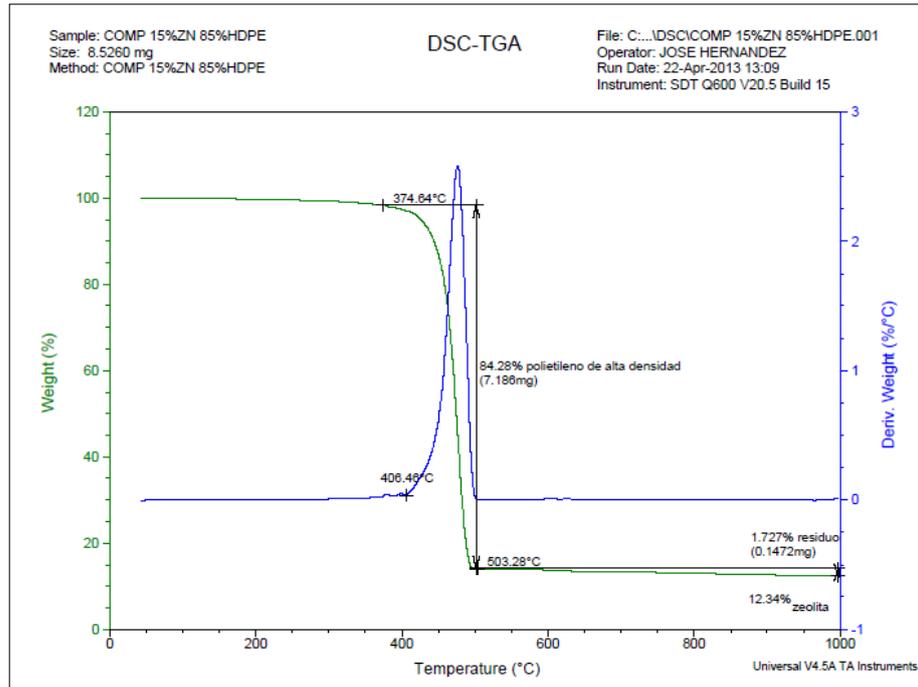


FIGURA A.8. TERMO GRAMA DE MEZCLA 15%ZE 85%HDPE

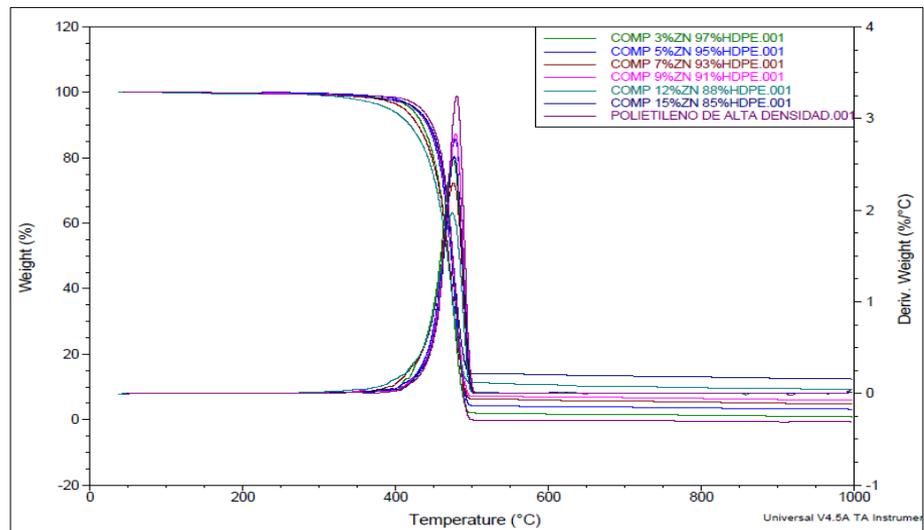


Figura A.9. SUPERPOSICIÓN DE TERMOGRAMAS DE POLÍMERO PURO Y CARGADO CON ZEOLITA NATURAL ECUATORIANA

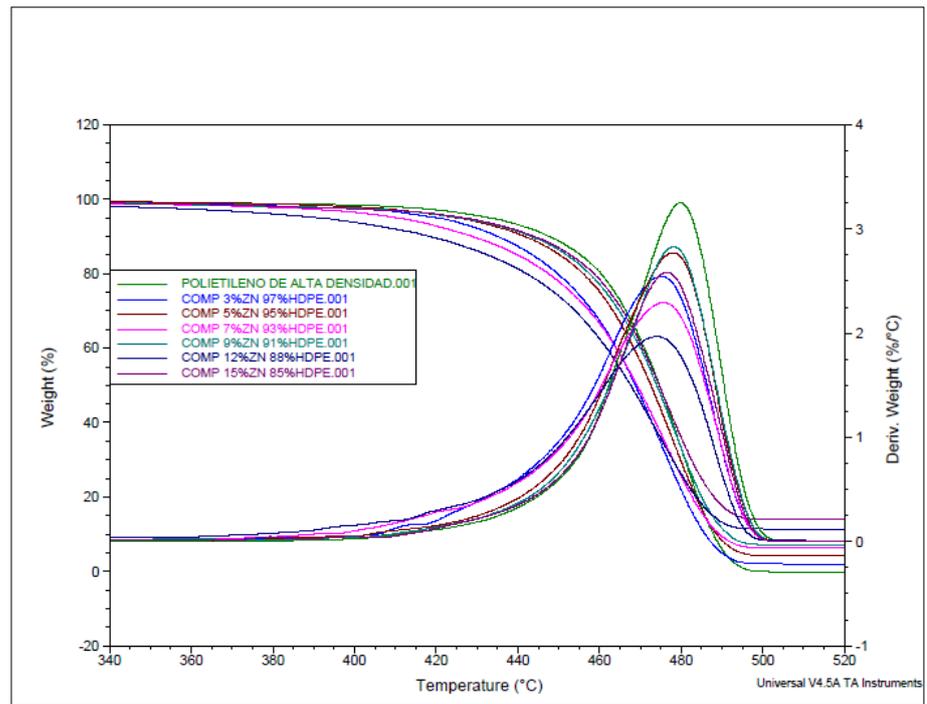


FIGURA A.10. SUPERPOSICIÓN DE TERMOGRAMAS DE POLÍMERO PURO Y CARGADO CON ZEOLITA NATURAL ECUATORIANA EN UN INTERVALO DE 340°C A 520°C

APÉNDICE B

Calorimetría Diferencial De Barrido (DSC)

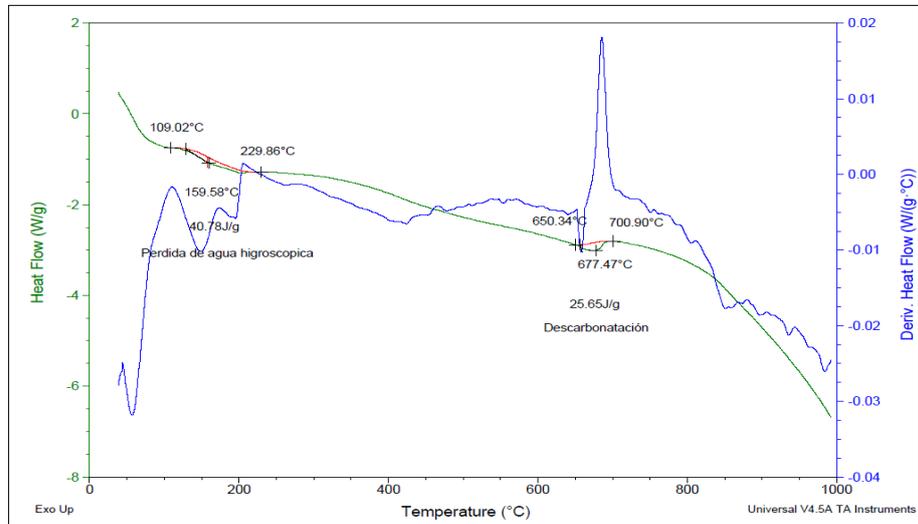


Figura B.1. DSC DE ZEOLITA NATURAL ECUATORIANA.

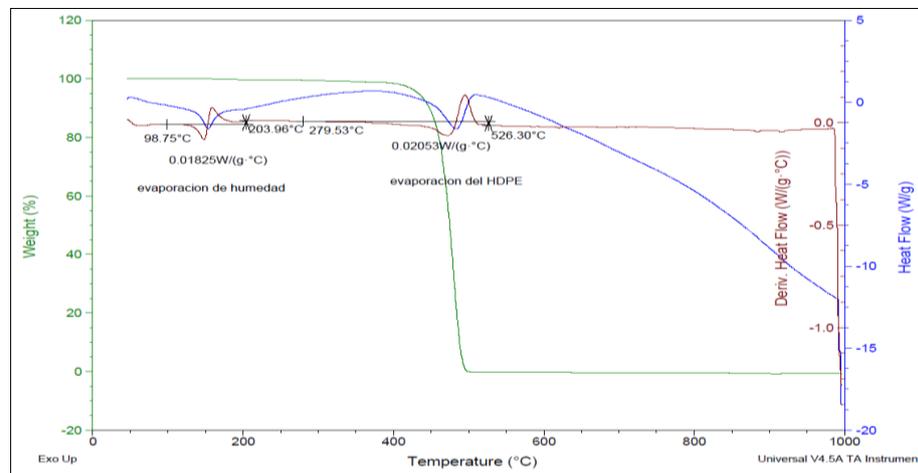


Figura B.2. DSC DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD.

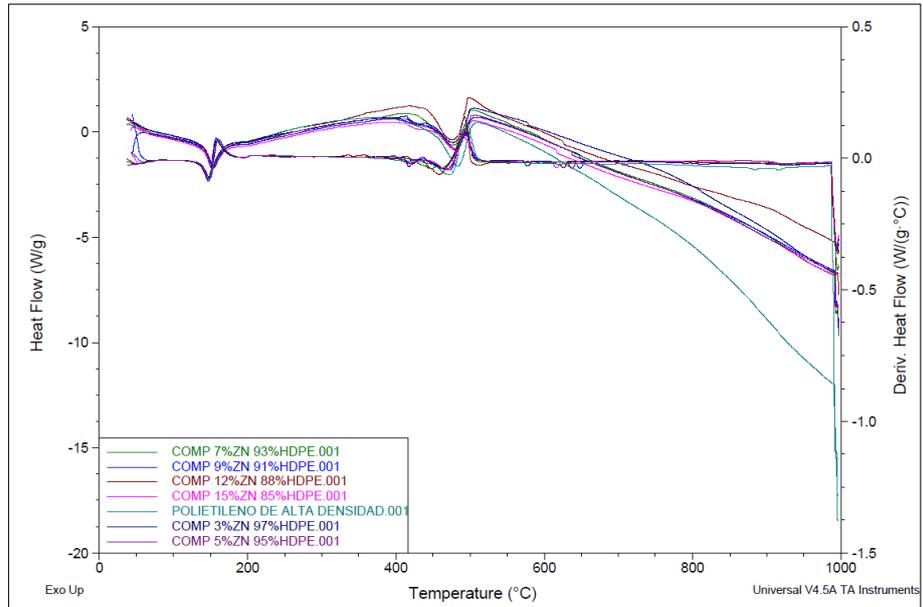


Figura B.3 SUPERPOSICIÓN DE CURVAS DSC DE MEZCLAS Y POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD PURO.

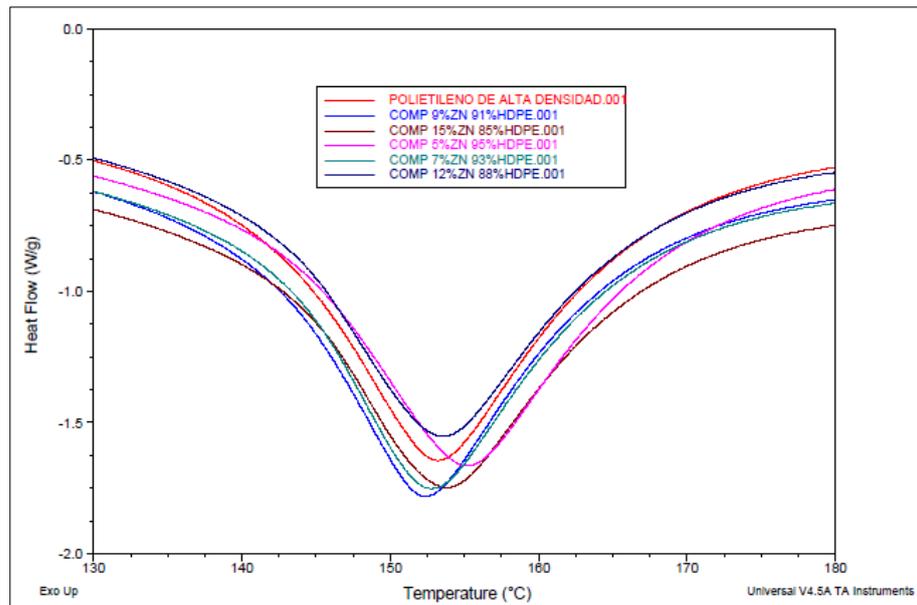


Figura B.4. SUPERPOSICIÓN DE CURVAS DSC DE MEZCLAS Y POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD PURO EN EL PUNTO DE FUSIÓN

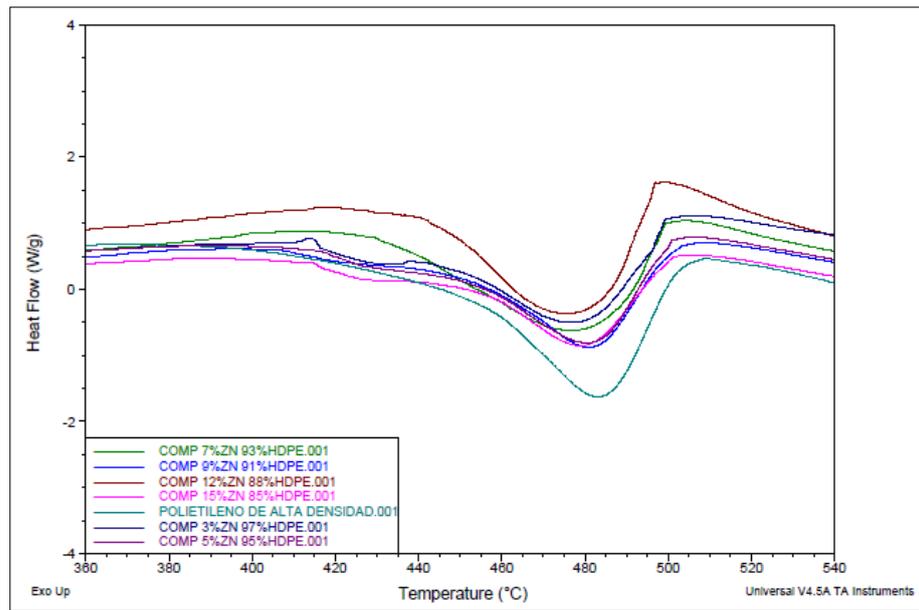


Figura B.5.SUPERPOSICIÓN DE CURVAS DSC DE MEZCLAS Y POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD PURO EN EL PUNTO DE VOLATILIZACIÓN.

APÉNDICE C

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FT-IR) DE LA ZEOLITA Y HDPE.

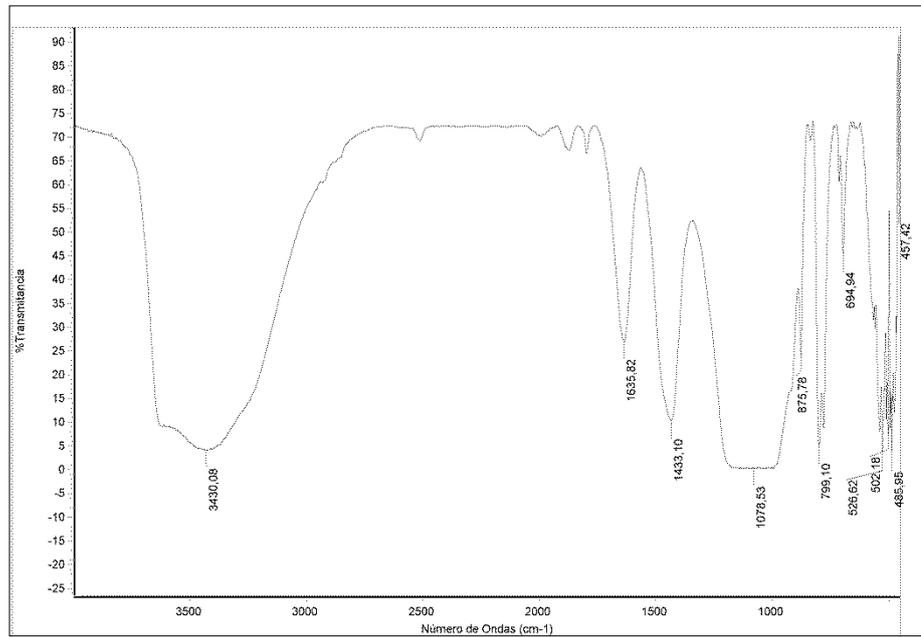


Figura C.1 ESPECTROSCOPIA DE ZEOLITA NATURAL ECUATORIANA.

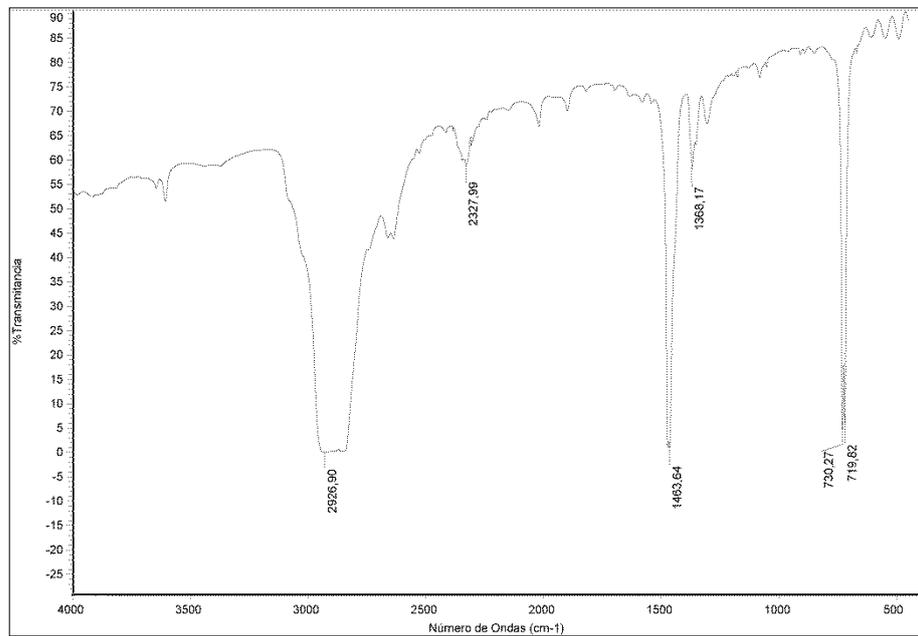


Figura C.2. ESPECTROSCOPIA DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD.

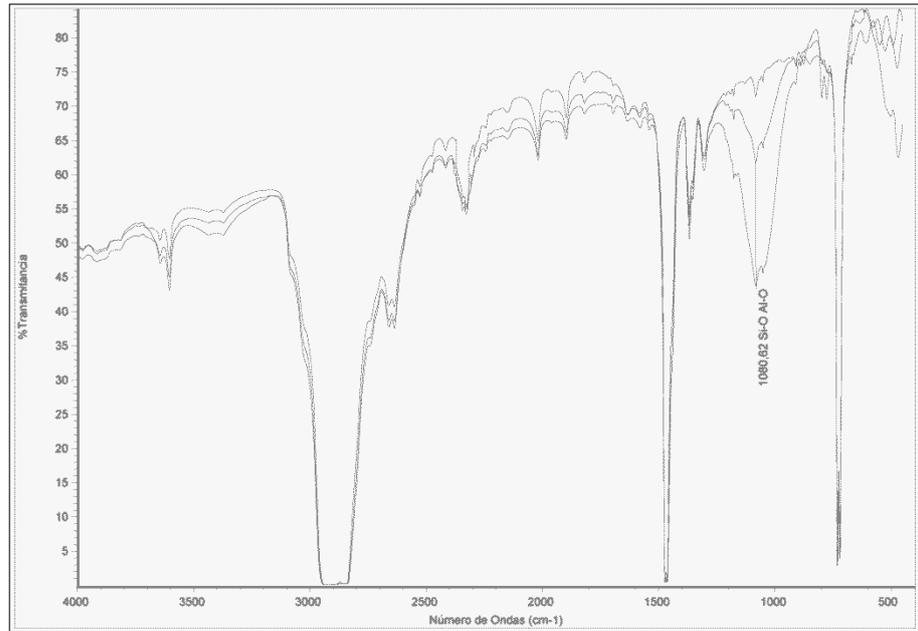


Figura C.3. SUPERPOSICIÓN DE ESPECTROSCOPIA DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD, MEZCLAS 3%ZE-97%HDPE Y 5%ZE-95%HDPE

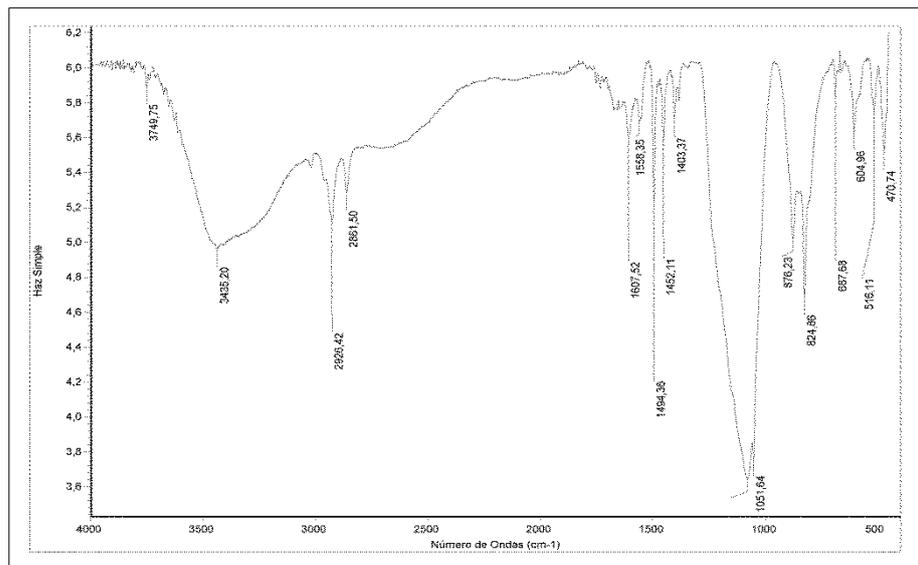


FIGURA C.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA EXPERIMENTAL ZEOLITA NATURAL ECUATORIANA.

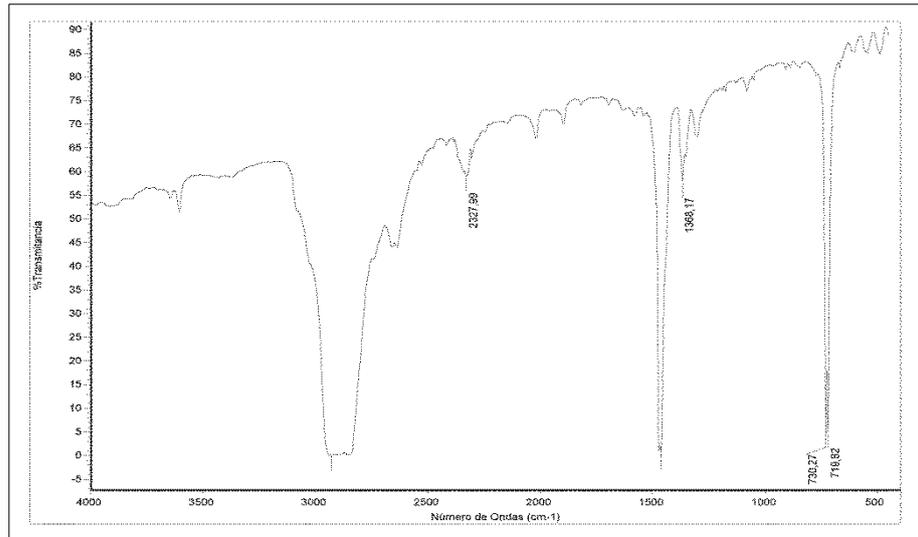


FIGURA C.5 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA EXPERIMENTAL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD PURO.

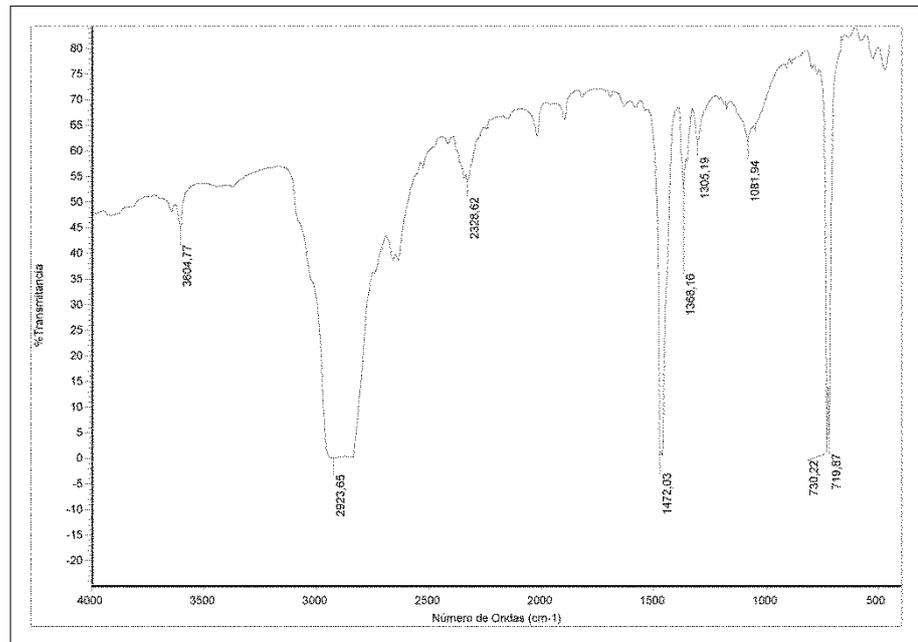


FIGURA C.6. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA EXPERIMENTAL CON 3%Z-0.97%HDPE

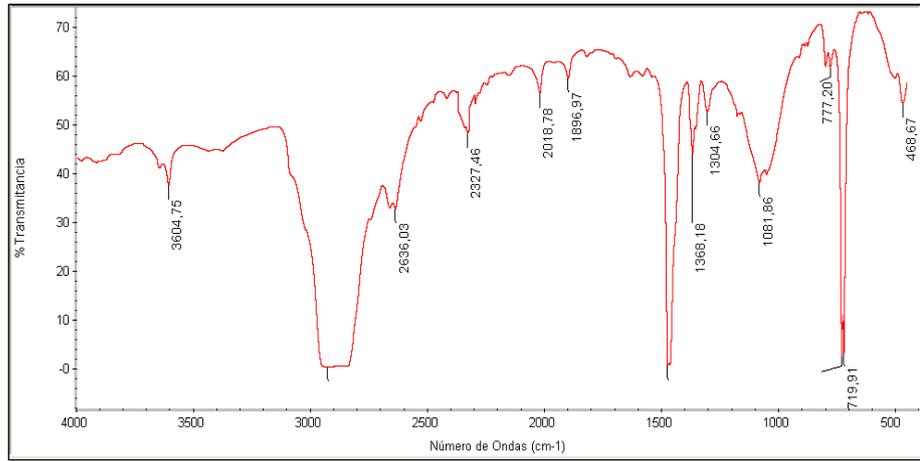


FIGURA C.7. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA EXPERIMENTAL CON 5%Z-E-0.95%HDPE.

APÉNDICE D

GRÁFICAS OBTENIDAS A TRAVÉS DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO DE ZEOLITA Y POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD(HDPE).

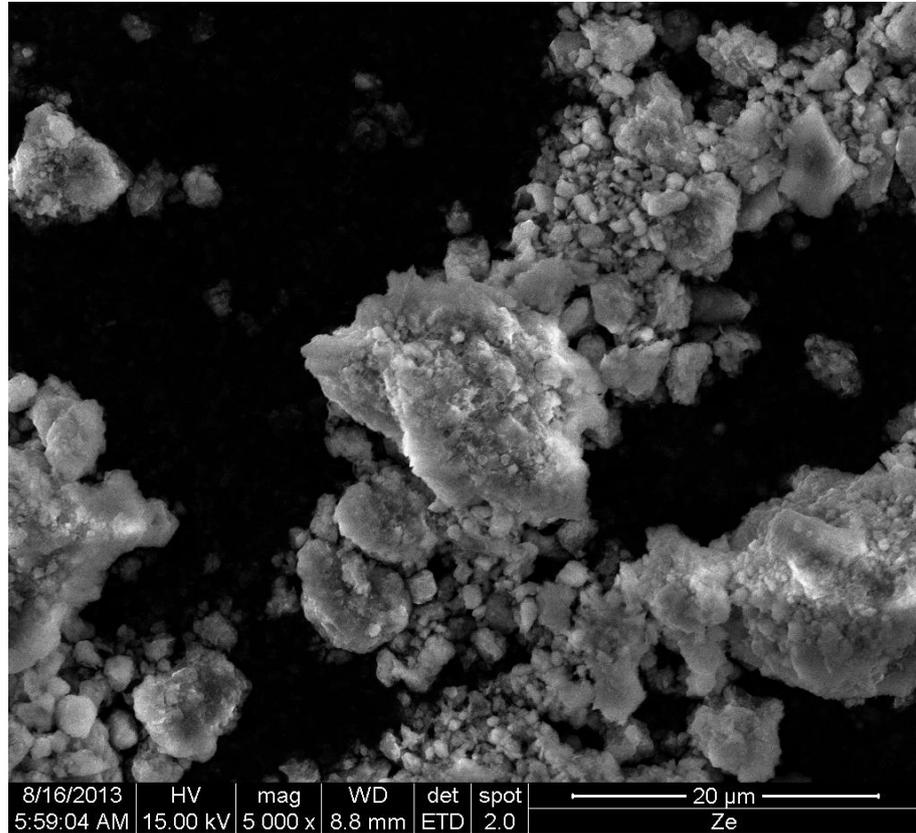
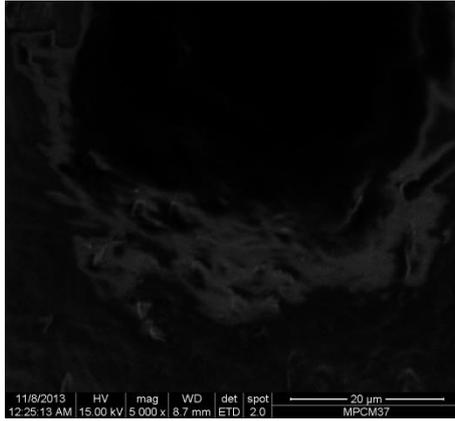
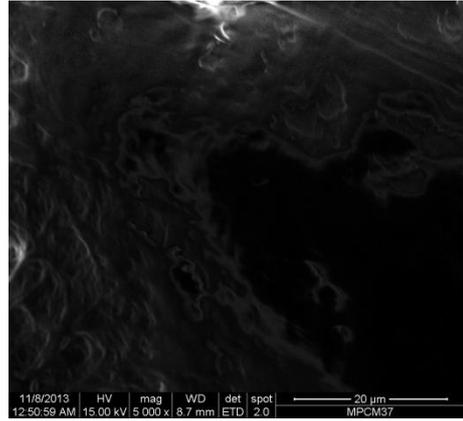


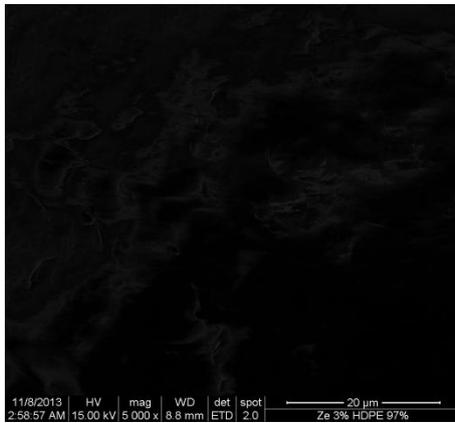
Figura D.1.FOTOMICROGRAFÍA DE LA ZEOLITA NATURAL



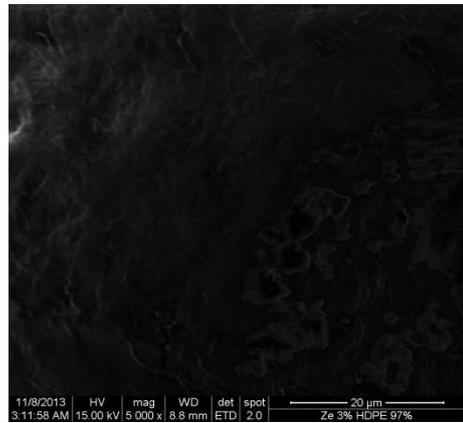
(a)



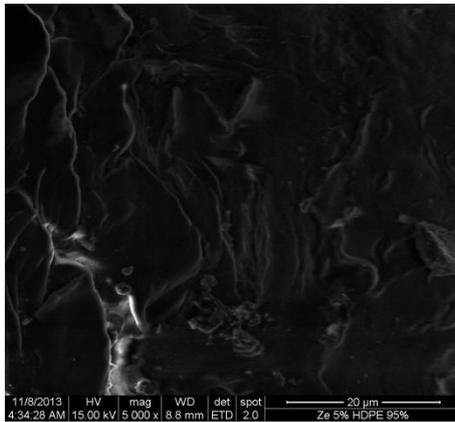
(b)



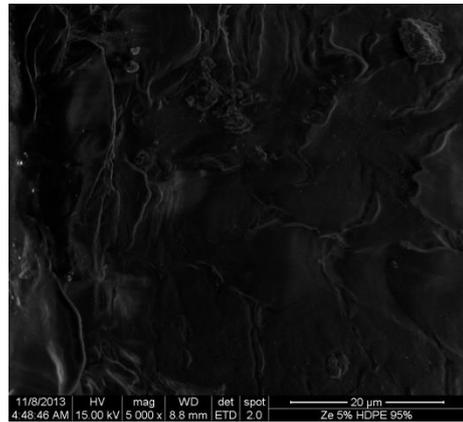
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura D.2.FOTOMICROGRAFIA DE (A) Y (B) POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD, (C) Y (D) MEZCLA 3%ZE-97%HDPE, (E) Y (F) MEZCLA 5%ZE-95%HDPE

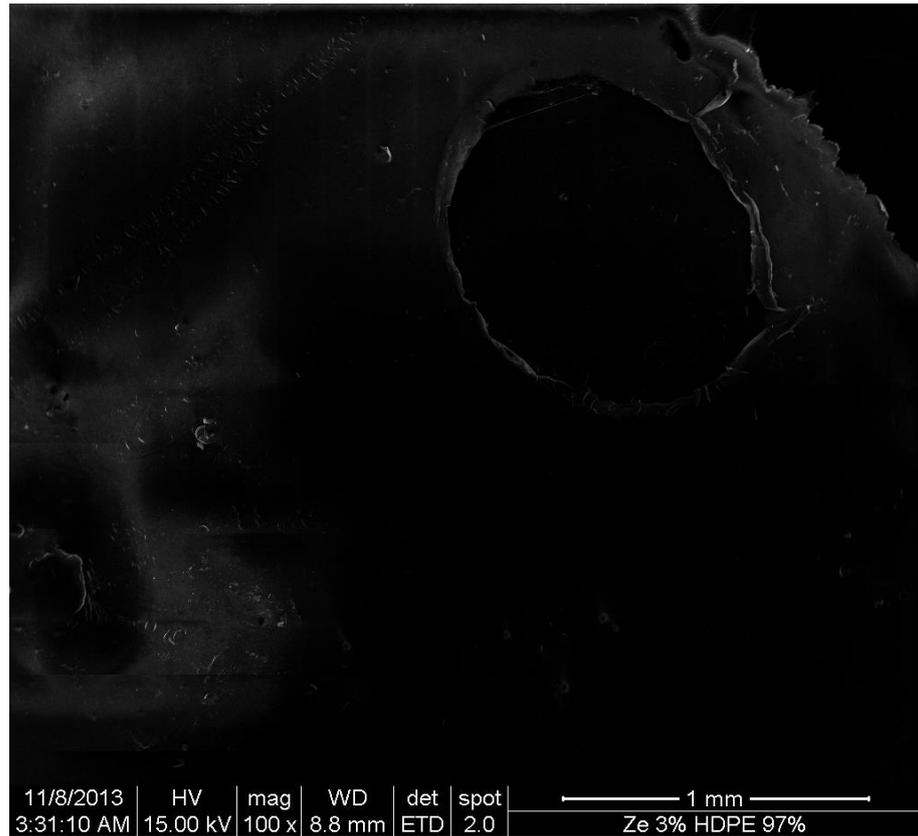


Figura D.3. AGUJERO PRESENTE EN LA MEZCLA 5%ZE.-95%HDPE

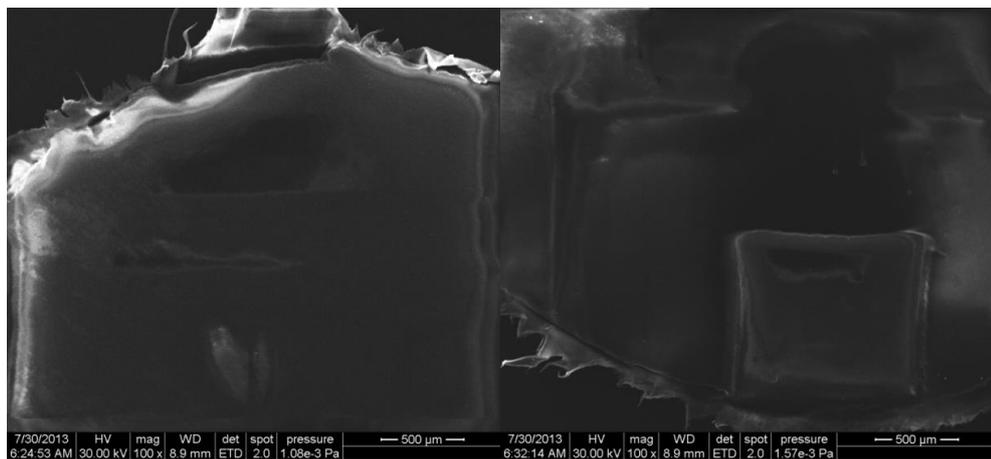


FIGURA D.4 IMAGEN DE LA MUESTRA CON POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE) PURO AMPLIFICADA A 100X

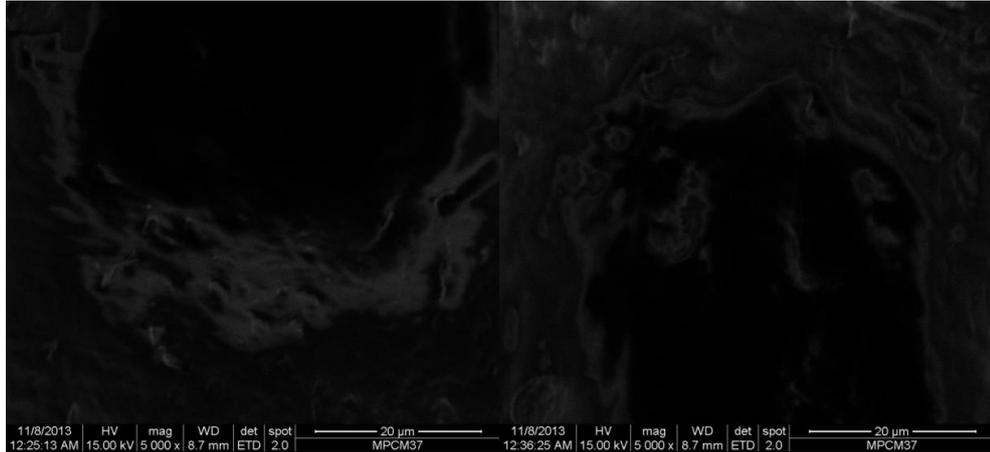


FIGURA D.5 IMAGEN DE LA MUESTRA CON POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE) PURO AMPLIFICADA A 5000X

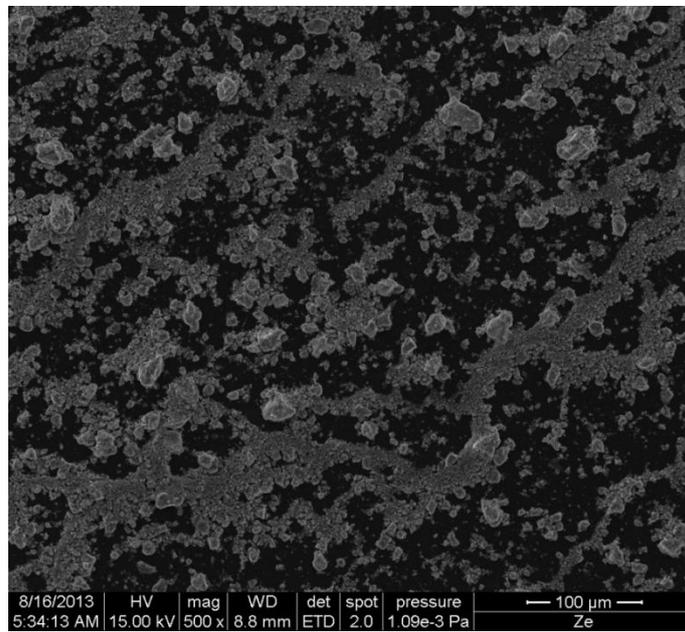


FIGURA D.6 IMAGEN DE LA MUESTRA CON ZEOLITA ECUATORIANA AMPLIFICADA A 500X

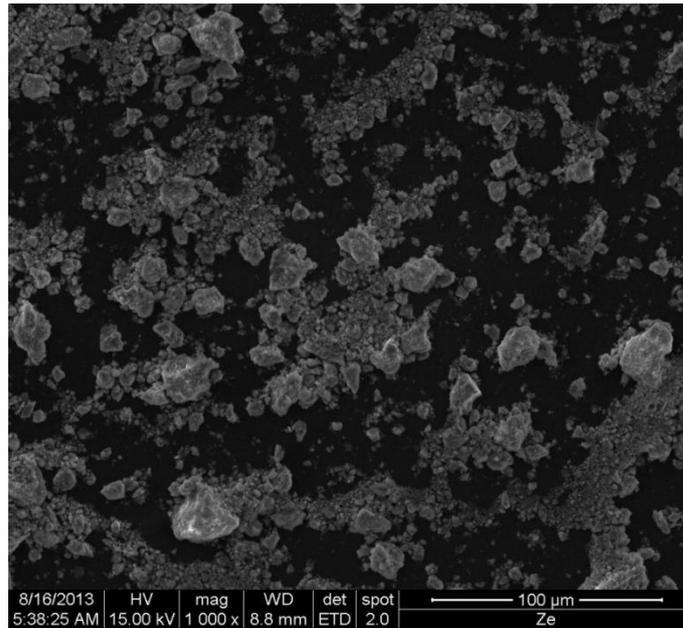


FIGURA D.7. IMAGEN DE LA MUESTRA CON ZEOLITA ECUATORIANA AMPLIFICADA A 1000X

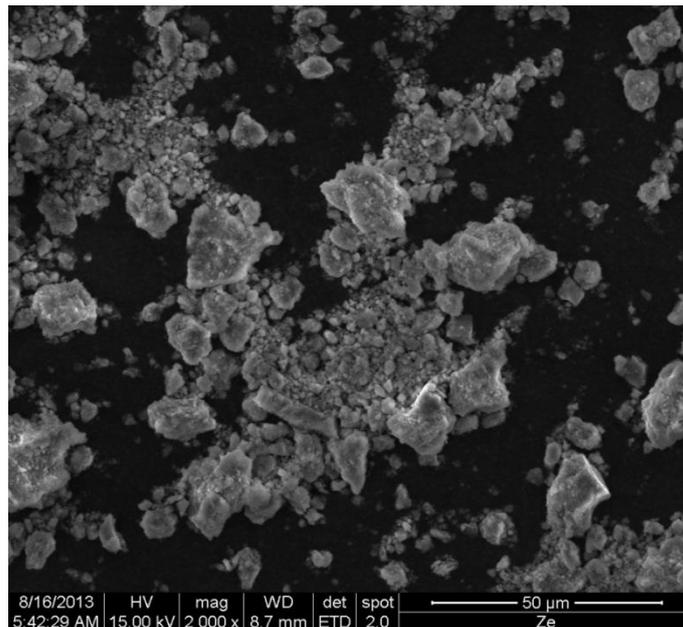


FIGURA D.8. IMAGEN DE LA MUESTRA CON ZEOLITA ECUATORIANA AMPLIFICADA A 2000X

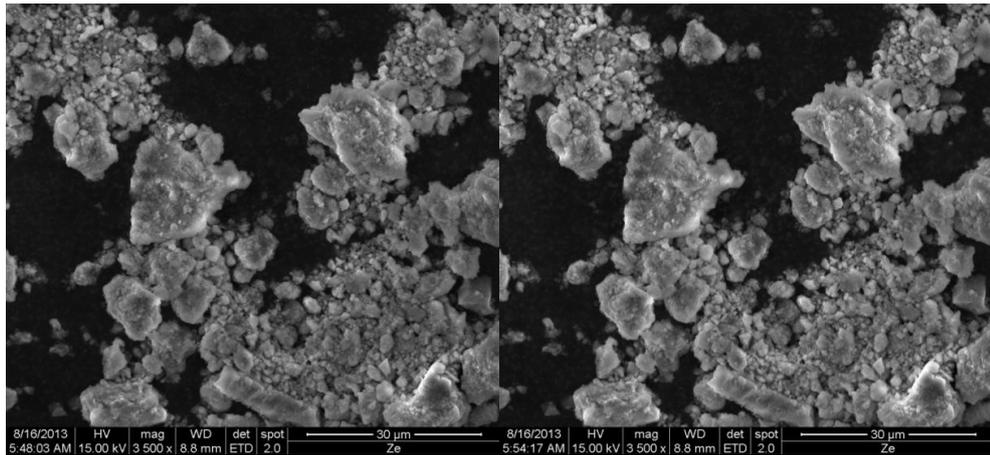


FIGURA D.9 IMAGEN DE LA MUESTRA CON ZEOLITA ECUATORIANA AMPLIFICADA A 3500X

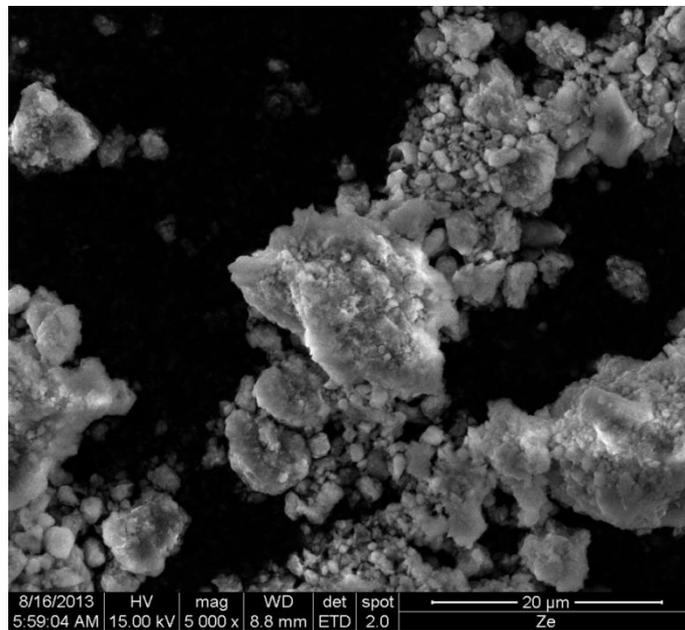


FIGURA D.10 IMAGEN DE LA MUESTRA CON ZEOLITA ECUATORIANA AMPLIFICADA A 5000X

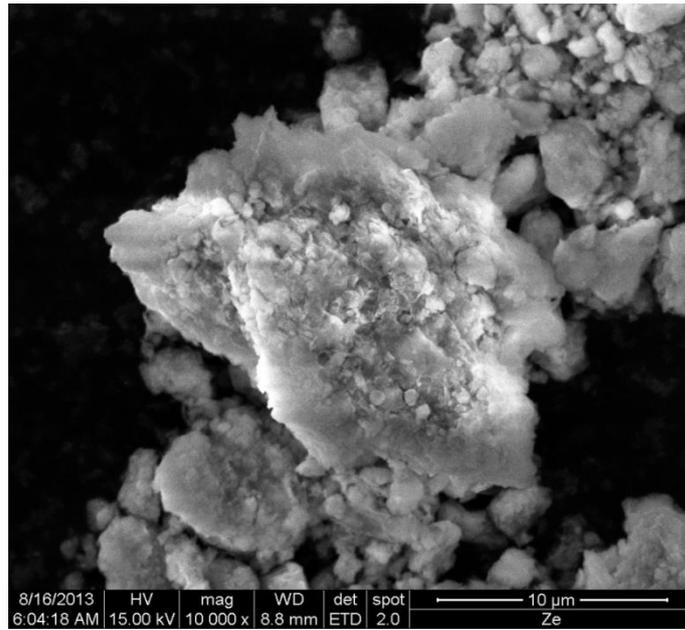


FIGURA D.11 IMAGEN DE LA MUESTRA CON ZEOLITA ECUATORIANA AMPLIFICADA A 10000X

GRAFICAS OBTENIDAS A TRAVÉS DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO CON PORCENTAJES DE ZEOLITA NATURAL ECUATORIANA Y POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE).

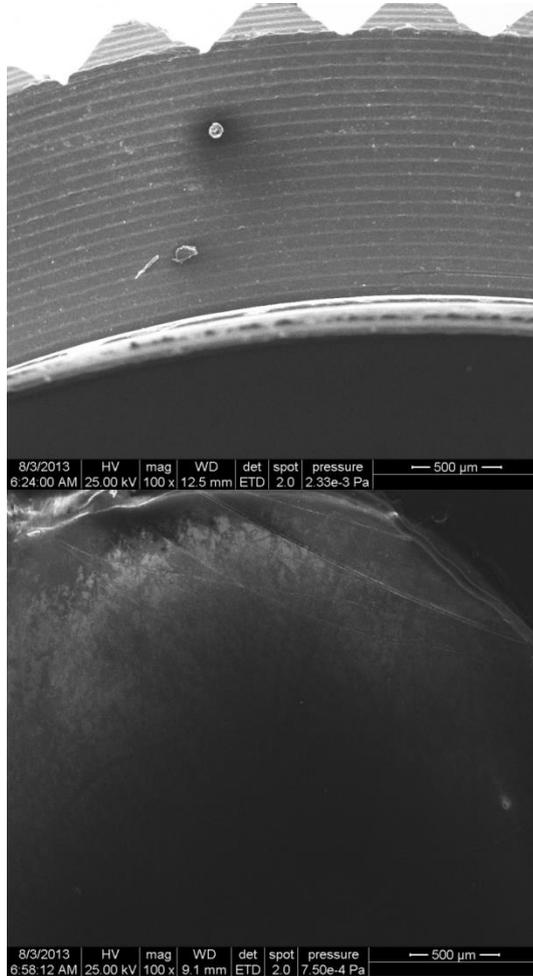


FIGURA D.12 IMAGEN DE LA MUESTRA CON 3% ZEOLITA NATURAL ECUATORIANA CON 97%POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE) AMPLIFICADA A 100X

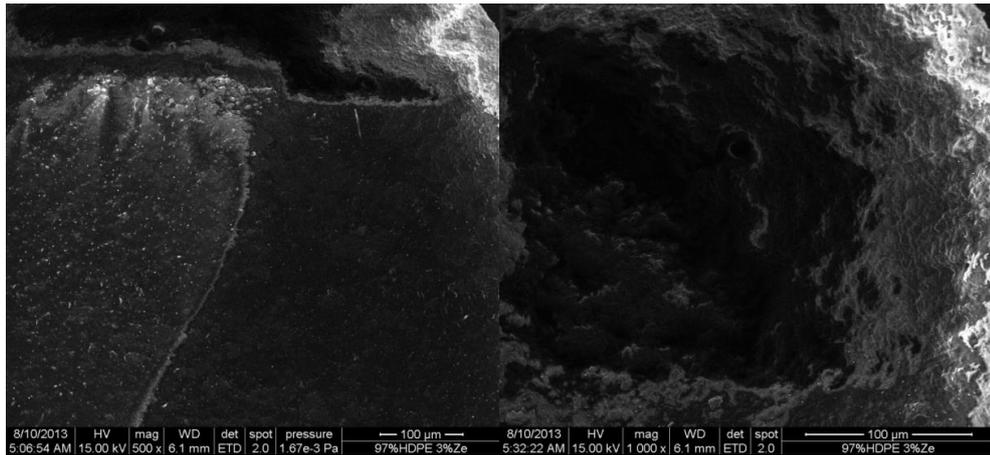


FIGURA D.13 IMAGEN DE LA MUESTRA CON 3% ZEOLITA NATURAL ECUATORIANA CON 97%POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE) AMPLIFICADA A 500X.

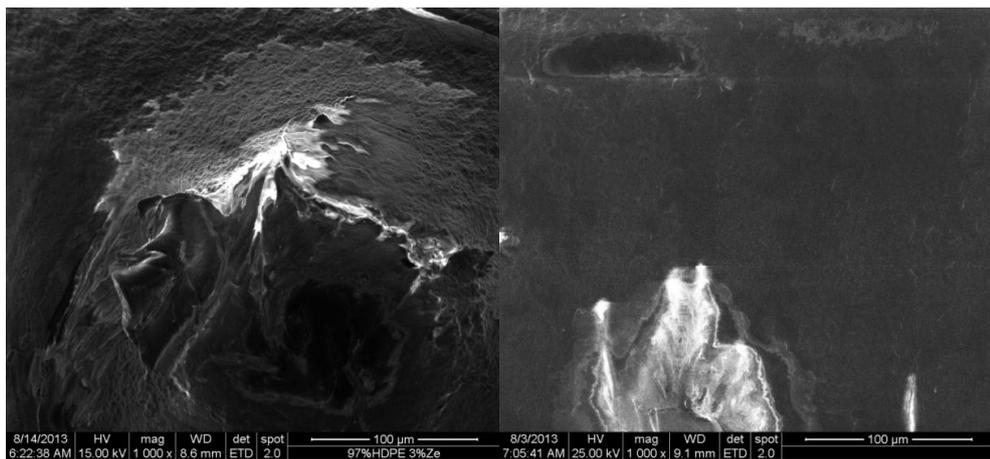


FIGURA D.14 IMAGEN DE LA MUESTRA CON 3% ZEOLITA NATURAL ECUATORIANA CON 97%POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE) AMPLIFICADA A 1000X.

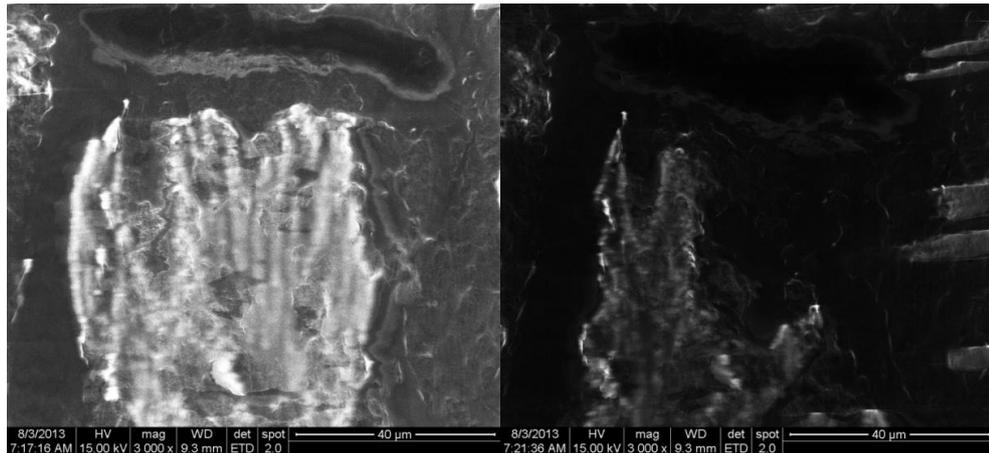


FIGURA D.15 IMAGEN DE LA MUESTRA CON 3% ZEOLITA NATURAL ECUATORIANA CON 97%POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE) AMPLIFICADA A 3000X.

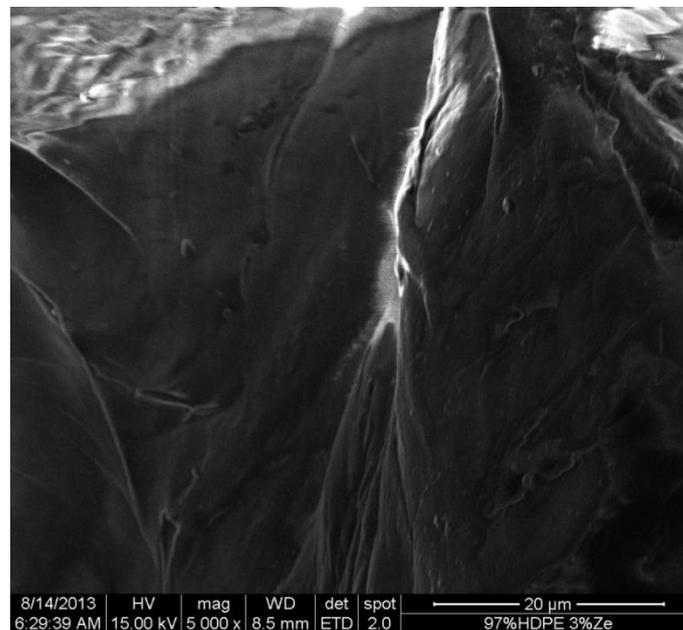


FIGURA D.16 IMAGEN DE LA MUESTRA CON 3% ZEOLITA NATURAL ECUATORIANA CON 97%POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE) AMPLIFICADA A 5000X.

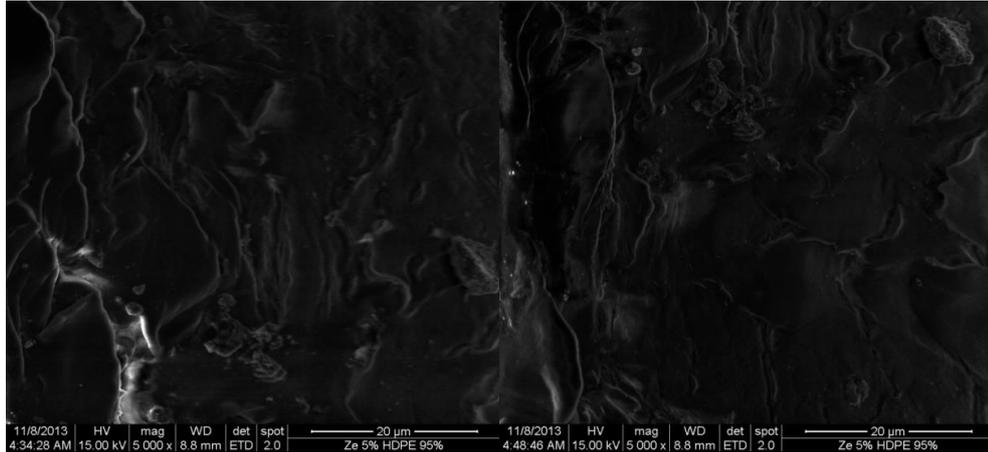


FIGURA D.17 IMAGEN DE LA MUESTRA CON 5% ZEOLITA NATURAL ECUATORIANA CON 95%POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE) AMPLIFICADA A 5000X.

APÉNDICE E

DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE LA ZEOLITA Y HDPE.

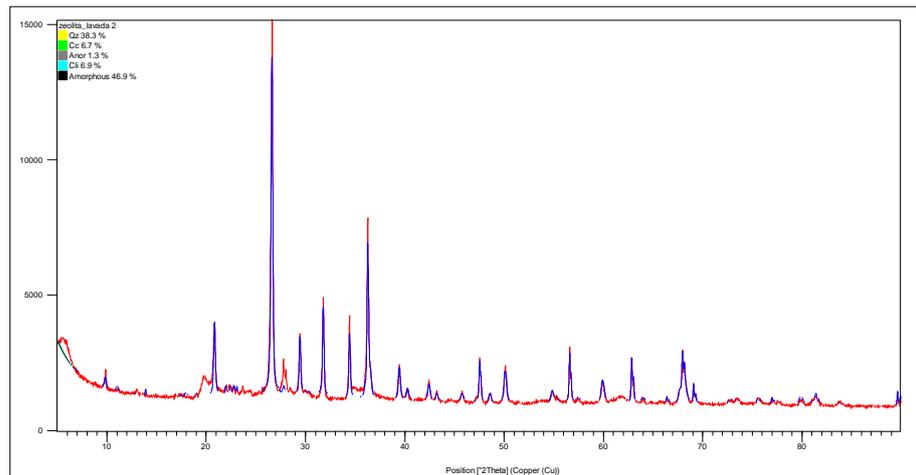


FIGURA E.1. DIFRACTOGRAMA DE ZEOLITA NATURAL ECUATORIANA

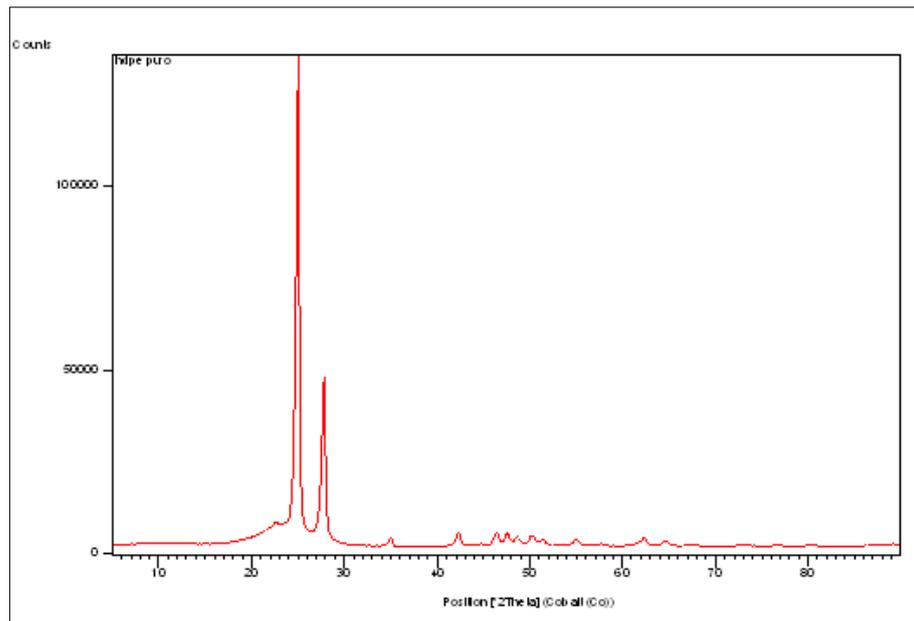


FIGURA E.2. DIFRACTOGRAMA DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD

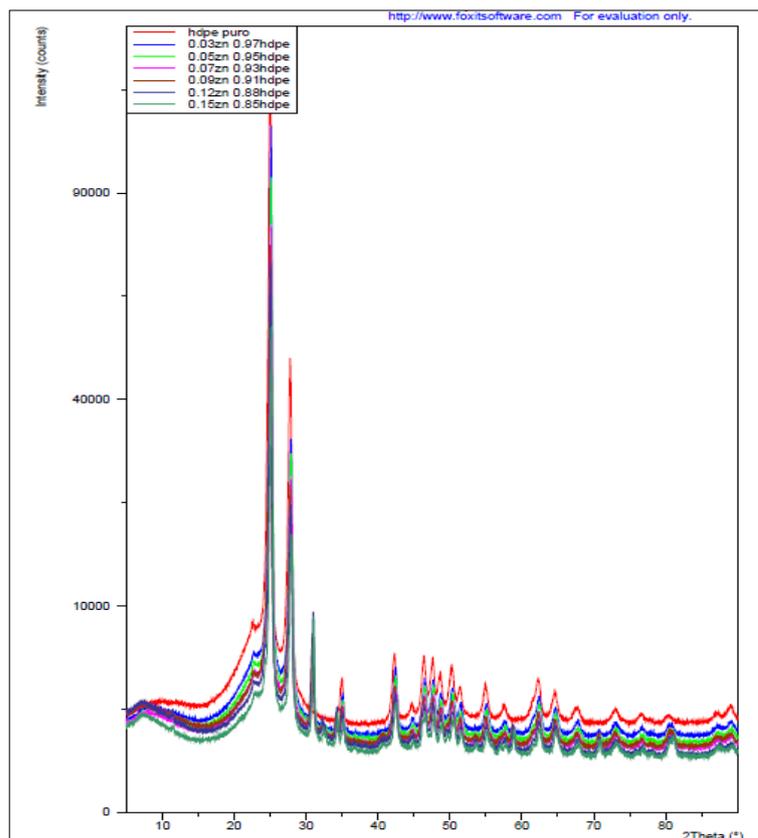


FIGURA E.3. SUPERPOSICIÓN DE DIFRACTOGRAMAS DE LAS MEZCLAS Y DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD

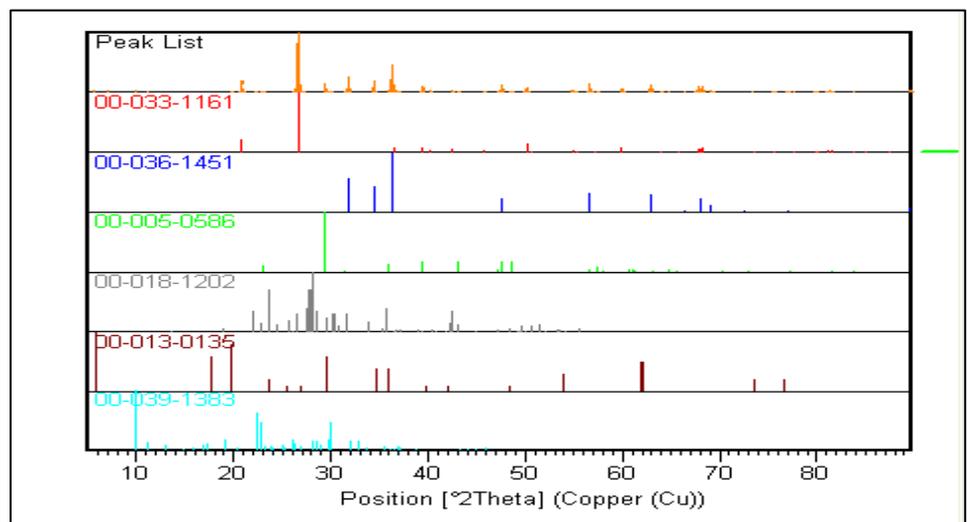
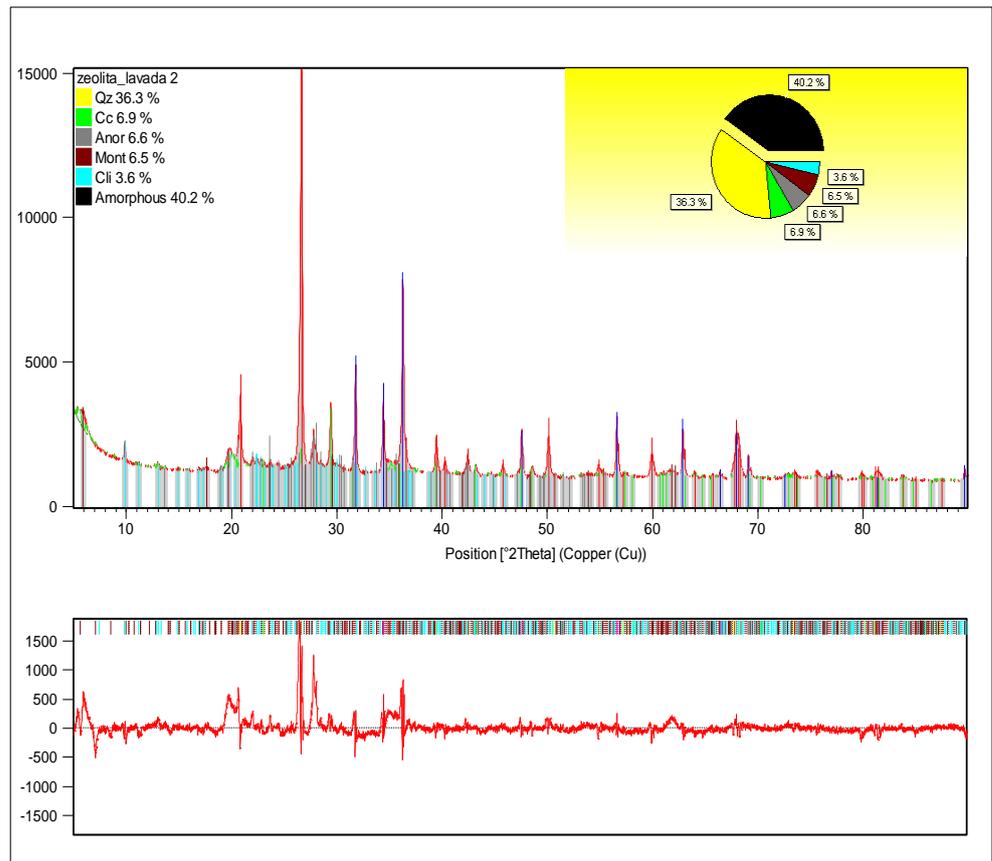


FIGURA E.5. DIFRACORGRAMA DE ZEOLITA NATURAL

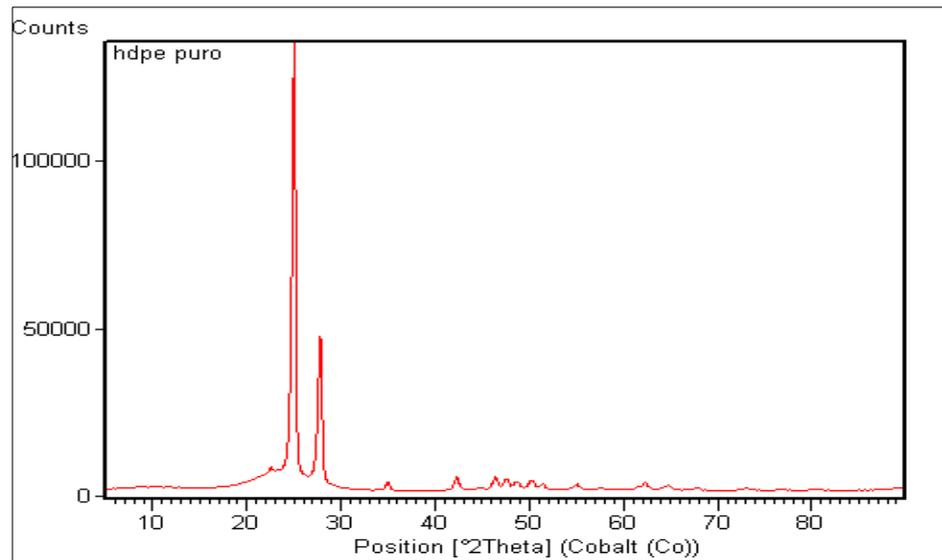


FIGURA E.6. DIFRACTOGRAMA DE HDPE PURO

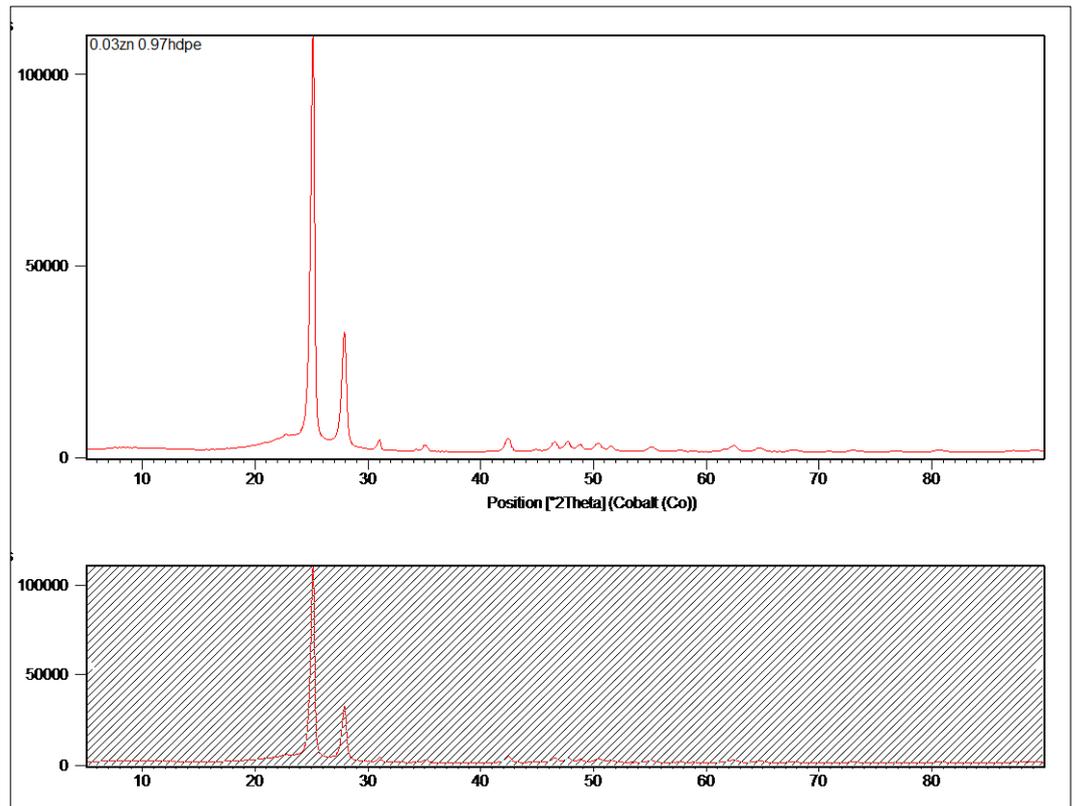


FIGURA E.7. DIFRACTOGRAMA DE 3%ZEO CON 97%HDPE.

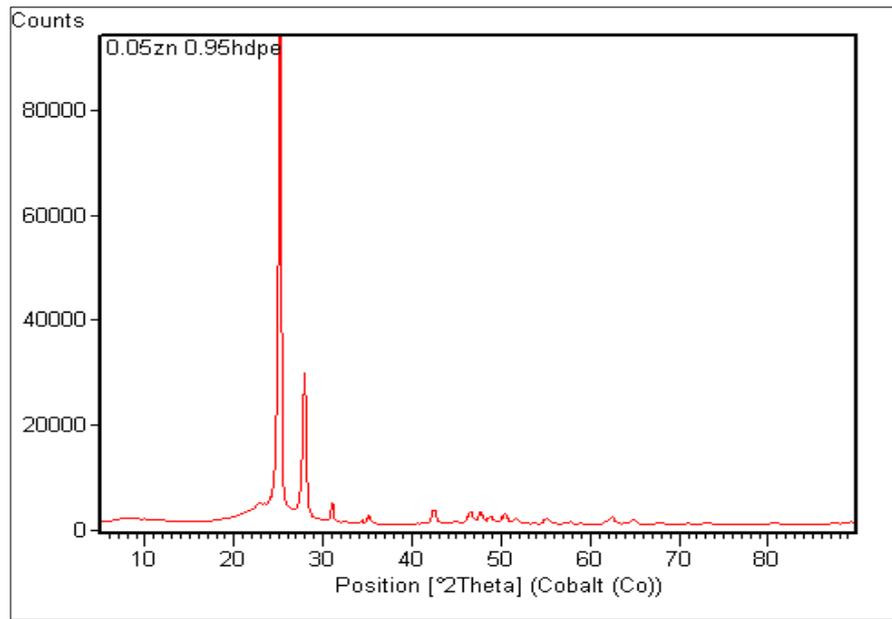


FIGURA E.8. DICFRACTOGRAMA 5%ZEO CON 95%HDPE.

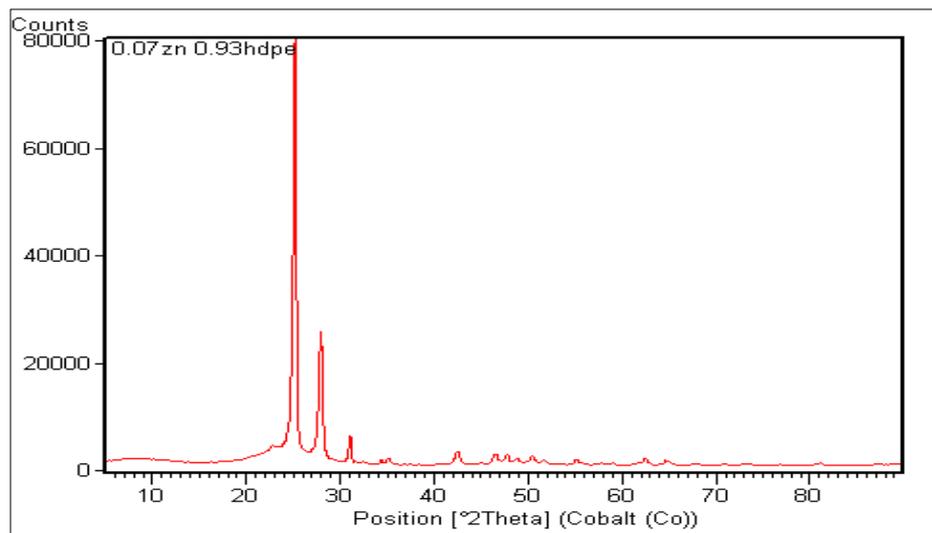


FIGURA E.9. DIFRACTOGRAMA 7%ZEO CON 93%HDPE.

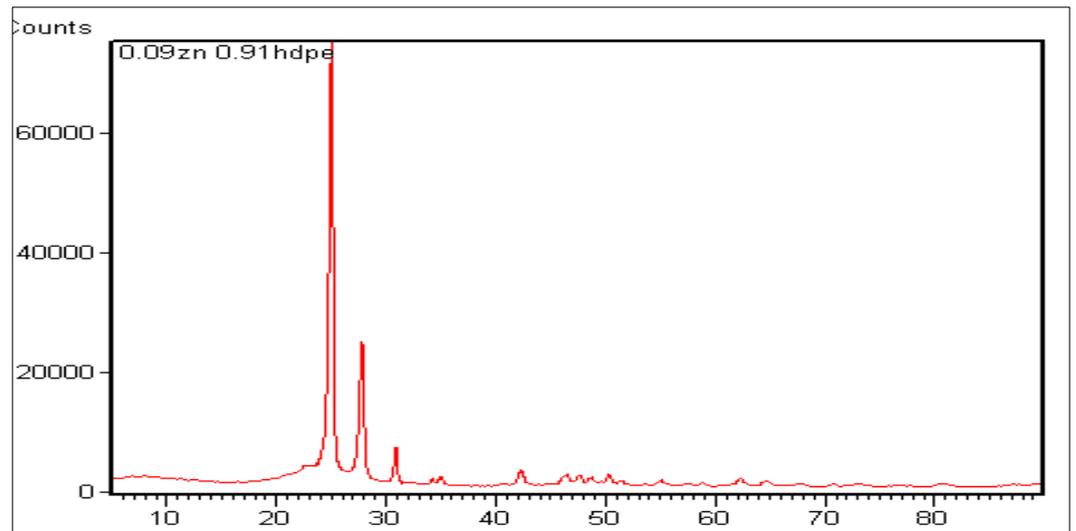


FIGURA E.10. DIFRACTOGRAMA 9%ZEO CON 91%HDPE.

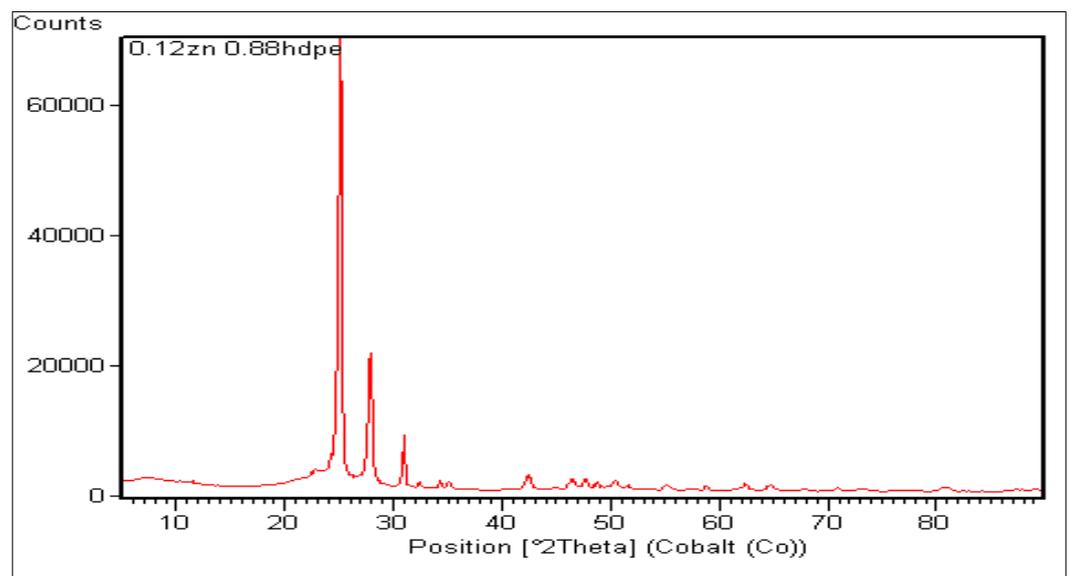


FIGURA E.11. DIFRACTOGRAMA 12%ZEO CON 88%HDPE.

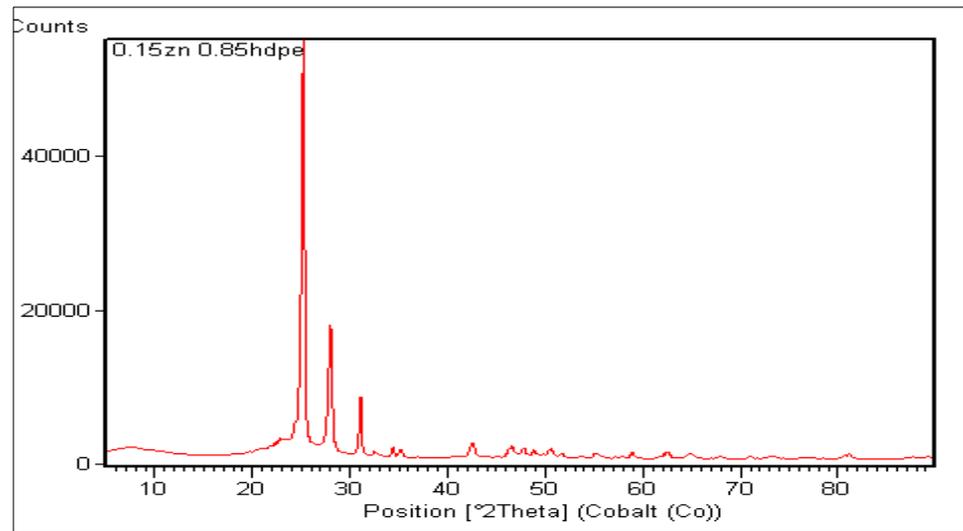


FIGURA E.12. DIFRACTOGRAMA 15%ZEN CON 85%HDPE.

APENDICE F

Gráficas obtenidas a través del Oxigen Transmission rate(OTR) y WVRT.

Test Report

Test Condition

Sample Type	Film
Material	HDPE
Test Number	OT-001-13
Sample Source	
Thickness	85.0um
Area	50.0cm2
Temp Setpoint/Actual	23.0/23.0 C
Relative Humidity	0.0 %RH
Start Time	2013-07-23 10:37
End Time	2013-07-24 06:37

Test Results

Trans. Rate	887.8448 cc/(m2.day)
Coefficient	1.547e-007 cm3.cm/cm2.s.cmHg

COMMENTS



FIGURA F.2. IMAGEN DE LA MUESTRA CON POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE) EN OTR (CAMARA 1).

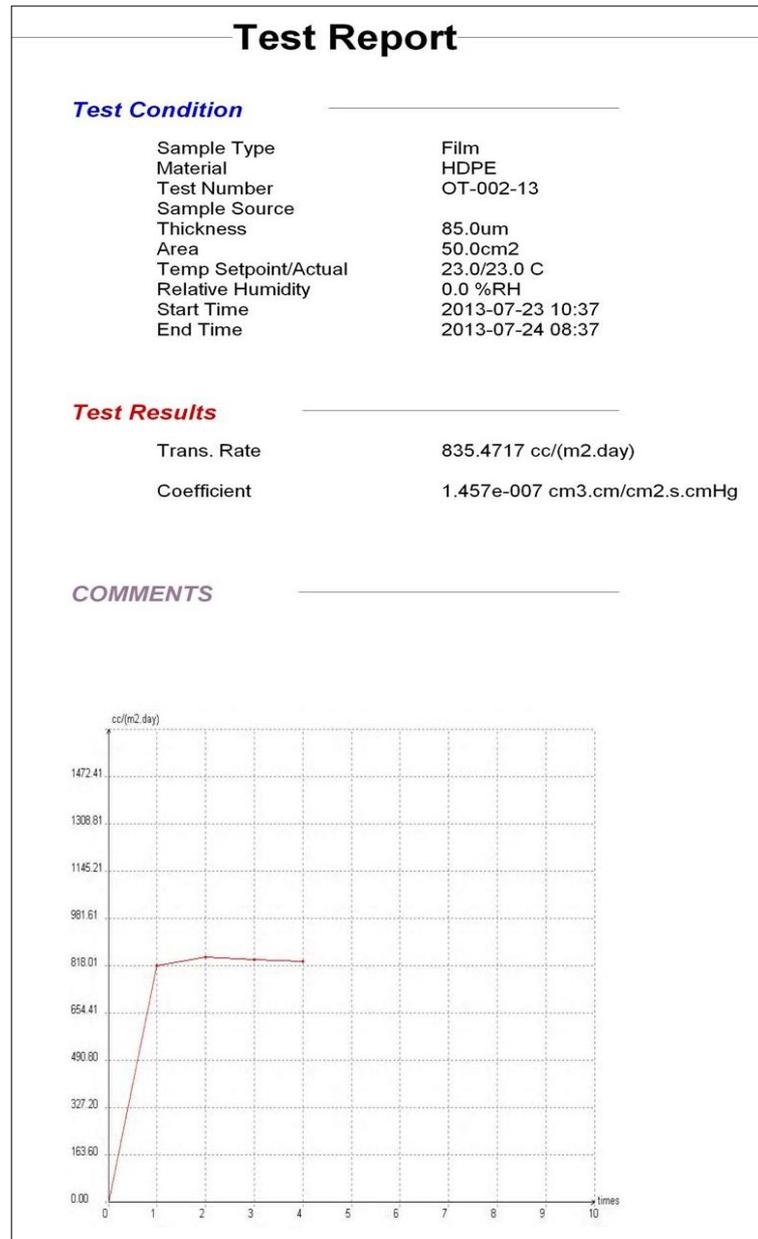


FIGURA F.3. IMAGEN DE LA MUESTRA CON POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE) EN OTR (CAMARA 2).

Test Report

Test Condition

Sample Type	Film
Material	HDPE
Test Number	OT-003-13
Sample Source	
Thickness	85.0um
Area	50.0cm ²
Temp Setpoint/Actual	23.0/23.0 C
Relative Humidity	0.0 %RH
Start Time	2013-07-23 10:37
End Time	2013-07-24 10:37

Test Results

Trans. Rate	1552.6704 cc/(m ² .day)
Coefficient	2.706e-007 cm ³ .cm/cm ² .s.cmHg

COMMENTS

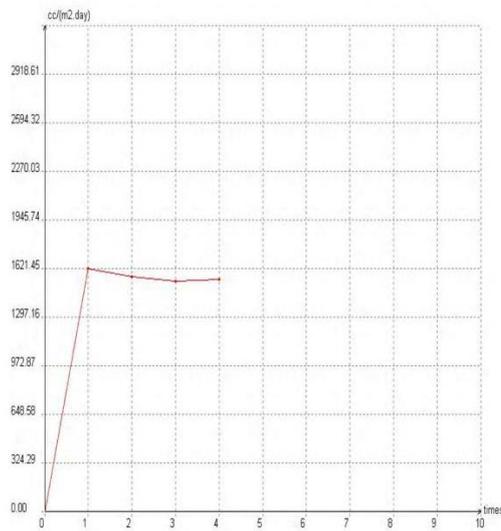
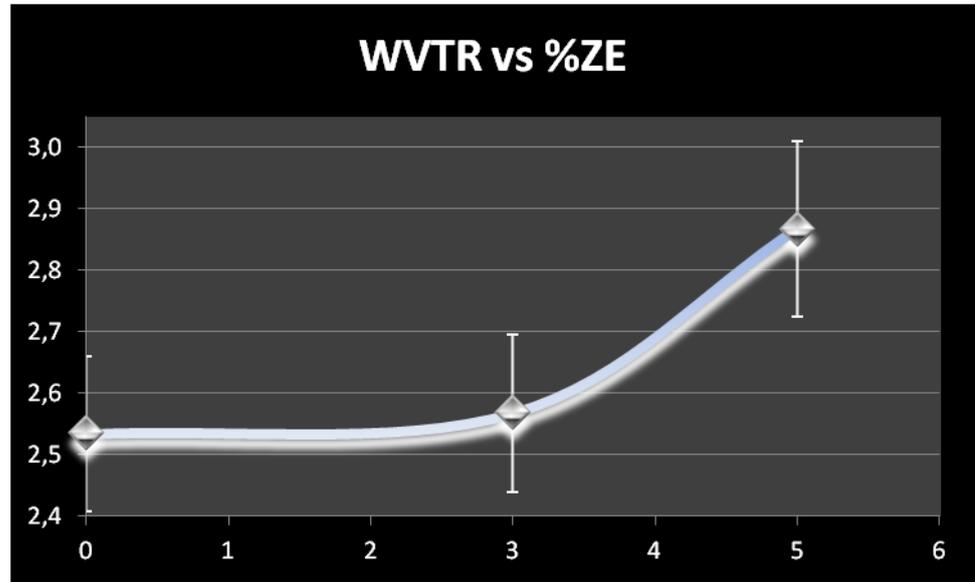


FIGURA F.4 IMAGEN DE LA MUESTRA CON POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE) EN OTR (CAMARA 3).

GRAFICAS OBTENIDAS A TRAVÉS DEL WATER VAPOR TRANSMISSION RATE (WVTR).



GRAFICA F.5. TAZAS DE TRANSMISIÓN DE VAPOR DE AGUA DE LAS PELÍCULAS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD Y MUESTRAS

Test Report

Test Condition

Sample Type	Film
Material	HDPE
Test Number	WVTR-001-13
Sample Source	
Thickness	85.0um
Area	50.0cm ²
Temp Setpoint/Actual	38.0/38.0 C
Relative Humidity	79.2 %RH
Start Time	2013-07-24 13:24
End Time	2013-07-24 18:24

Test Results

Trans. Rate	2.6391 g/(m ² .day)
Coefficient	3.915e-015 g.cm/cm ² .s.Pa

COMMENTS

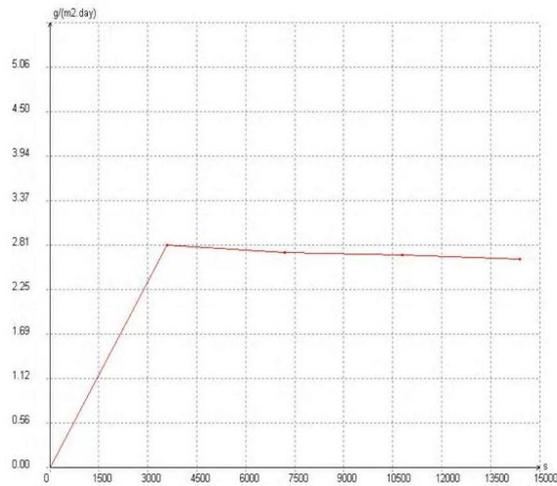


FIGURA F.6. IMAGEN DE LA MUESTRA CON POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE) EN WVTR (CAMARA 1).

Test Report

Test Condition

Sample Type	Film
Material	HDPE
Test Number	WVTR-002-13
Sample Source	
Thickness	85.0um
Area	50.0cm ²
Temp Setpoint/Actual	38.0/38.0 C
Relative Humidity	80.7 %RH
Start Time	2013-07-24 13:24
End Time	2013-07-24 23:24

Test Results

Trans. Rate	2.7210 g/(m ² .day)
Coefficient	4.036e-015 g.cm/cm ² .s.Pa

COMMENTS

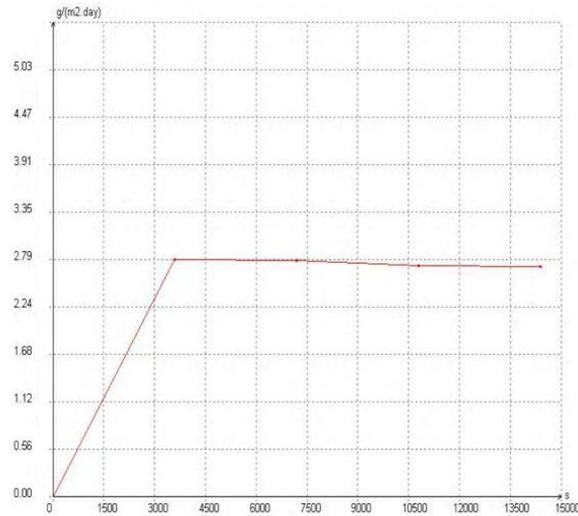


FIGURA F.7. IMAGEN DE LA MUESTRA CON POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE) EN WVTR (CAMARA 2).

Test Report

Test Condition

Sample Type	Film
Material	HDPE
Test Number	WVTR-003-13
Sample Source	
Thickness	85.0um
Area	50.0cm ²
Temp Setpoint/Actual	38.0/38.0 C
Relative Humidity	86.1 %RH
Start Time	2013-07-24 13:24
End Time	2013-07-25 04:24

Test Results

Trans. Rate	2.3195 g/(m ² .day)
Coefficient	3.441e-015 g.cm/cm ² .s.Pa

COMMENTS

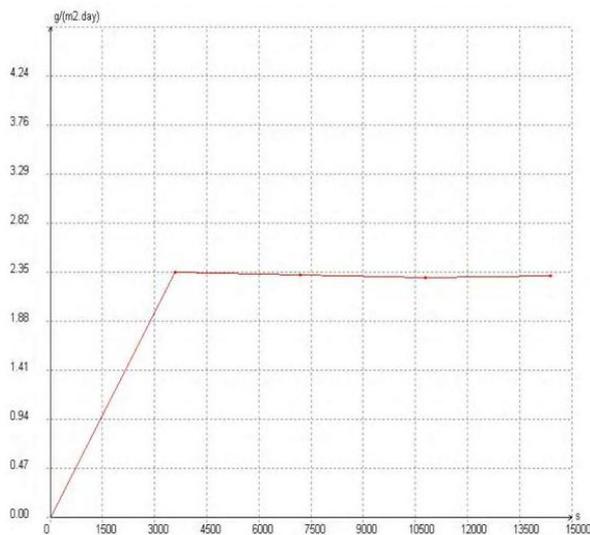


FIGURA F.8. IMAGEN DE LA MUESTRA CON POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE) EN WVTR (CAMARA 3).

Graficas obtenidas a través del Oxigen Transmission rate (OTR) con porcentajes de 3% Zeolita Natural Ecuatoriana y 97% Polietileno de Alta Densidad (HDPE).

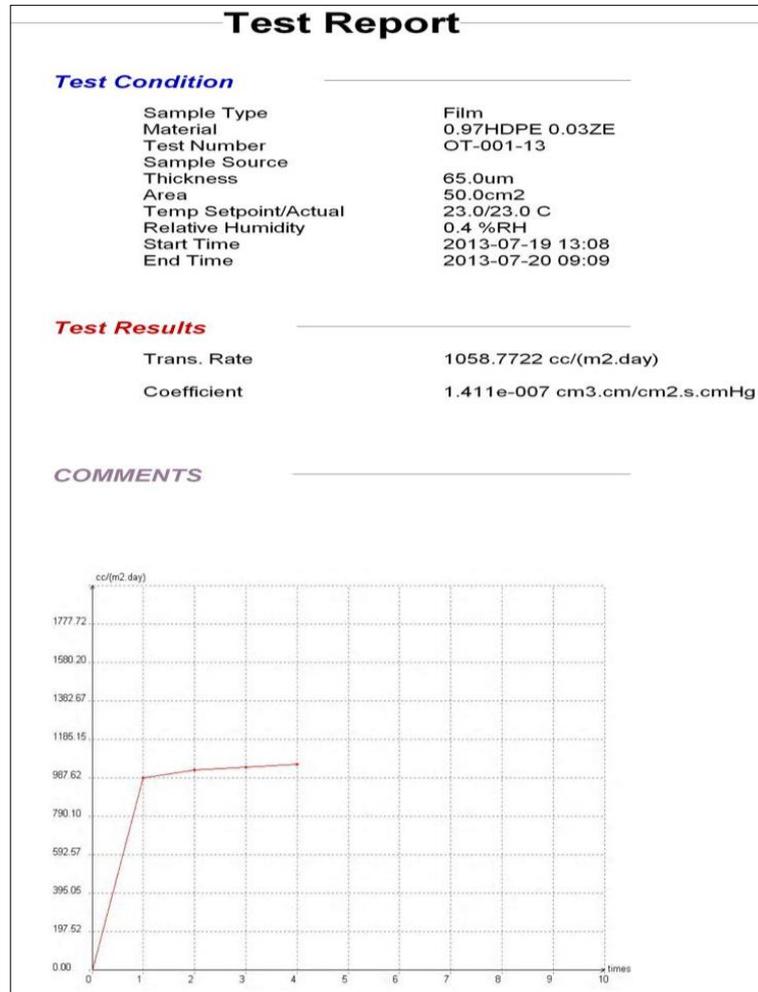


FIGURA F.9. IMAGEN DE LA MUESTRA CON 3% ZEOLITA NATURAL ECUATORIANA Y 97% POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE) EN OTR (CAMARA 1).

Test Report

Test Condition

Sample Type	Film
Material	0.97HDPE 0.03ZE
Test Number	OT-002-13
Sample Source	
Thickness	85.0um
Area	50.0cm ²
Temp Setpoint/Actual	23.0/23.1 C
Relative Humidity	0.3 %RH
Start Time	2013-07-19 13:08
End Time	2013-07-20 11:10

Test Results

Trans. Rate	952.5043 cc/(m ² .day)
Coefficient	1.660e-007 cm ³ .cm/cm ² .s.cmHg

COMMENTS

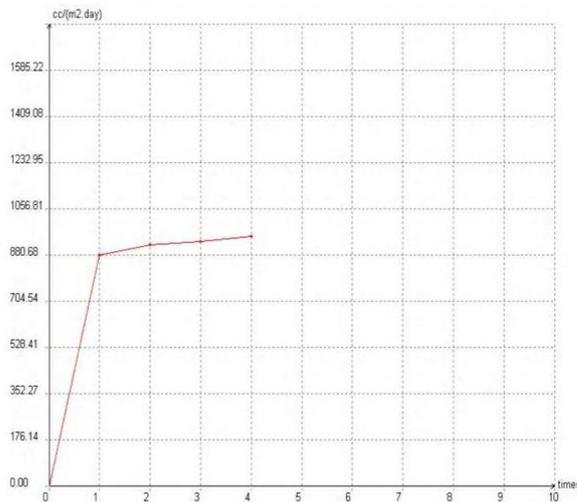


FIGURA F.10. IMAGEN DE LA MUESTRA CON 3% ZEOLITA NATURAL ECUATORIANA Y 97%POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE) EN OTR (CAMARA 2).

Test Report

Test Condition

Sample Type	Film
Material	0.97HDPE 0.03ZE
Test Number	OT-003-13
Sample Source	
Thickness	85.0um
Area	50.0cm2
Temp Setpoint/Actual	23.0/23.1 C
Relative Humidity	0.3 %RH
Start Time	2013-07-19 13:08
End Time	2013-07-20 13:10

Test Results

Trans. Rate	1069.1643 cc/(m2.day)
Coefficient	1.863e-007 cm3.cm/cm2.s.cmHg

COMMENTS

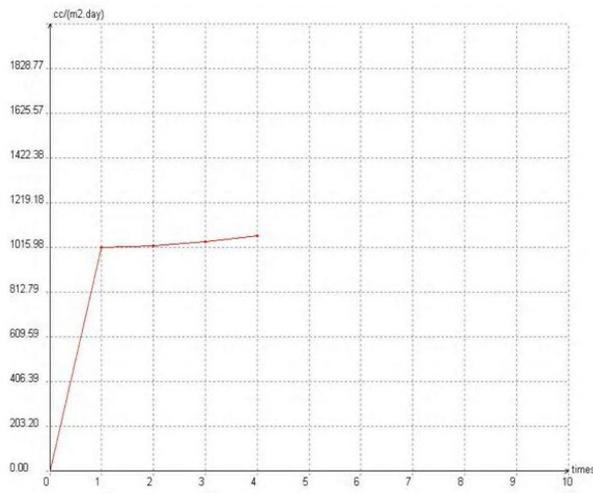


FIGURA F.11. IMAGEN DE LA MUESTRA CON 3% ZEOLITA NATURAL ECUATORIANA Y 97%POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE) EN OTR (CAMARA 3).

Test Report

Test Condition

Sample Type	Film
Material	HDPE
Test Number	WVTR-001-13
Sample Source	
Thickness	85.0um
Area	50.0cm2
Temp Setpoint/Actual	38.0/38.0 C
Relative Humidity	83.6 %RH
Start Time	2013-07-19 13:33
End Time	2013-07-19 18:33

Test Results

Trans. Rate	2.7077 g/(m2.day)
Coefficient	4.017e-015 g.cm/cm2.s.Pa

COMMENTS

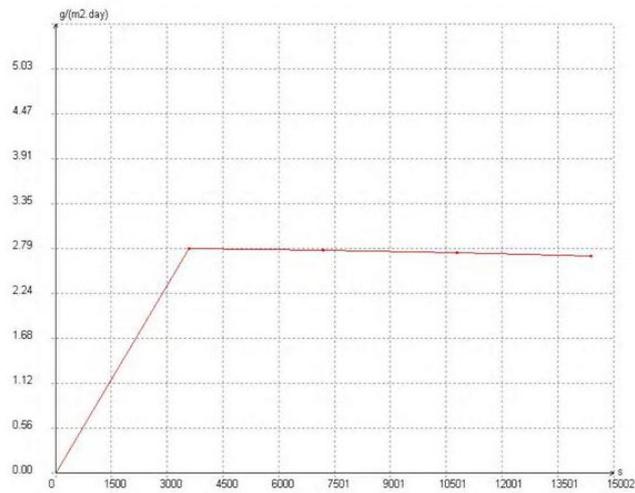


FIGURA F.12. IMAGEN DE LA MUESTRA CON 3% ZEOLITA NATURAL ECUATORIANA Y 97%POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE) EN WVTR (CAMARA 1).

Test Report

Test Condition

Sample Type	Film
Material	95%HDPE 5%ZE
Test Number	OT-001-13
Sample Source	
Thickness	85.0um
Area	50.0cm2
Temp Setpoint/Actual	23.0/23.1 C
Relative Humidity	0.1 %RH
Start Time	2013-07-21 17:40
End Time	2013-07-22 13:41

Test Results

Trans. Rate	1312.5587 cc/(m2.day)
Coefficient	2.287e-007 cm3.cm/cm2.s.cmHg

COMMENTS



FIGURA F.13. IMAGEN DE LA MUESTRA CON 5% ZEOLITA NATURAL ECUATORIANA Y 95%POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE) EN OTR (CAMARA 1).

Test Report

Test Condition

Sample Type	Film
Material	95%HDPE 5%ZE
Test Number	OT-002-13
Sample Source	
Thickness	85.0um
Area	50.0cm2
Temp Setpoint/Actual	23.0/23.7 C
Relative Humidity	0.1 %RH
Start Time	2013-07-21 17:40
End Time	2013-07-22 15:41

Test Results

Trans. Rate	1148.5038 cc/(m2.day)
Coefficient	2.001e-007 cm3.cm/cm2.s.cmHg

COMMENTS

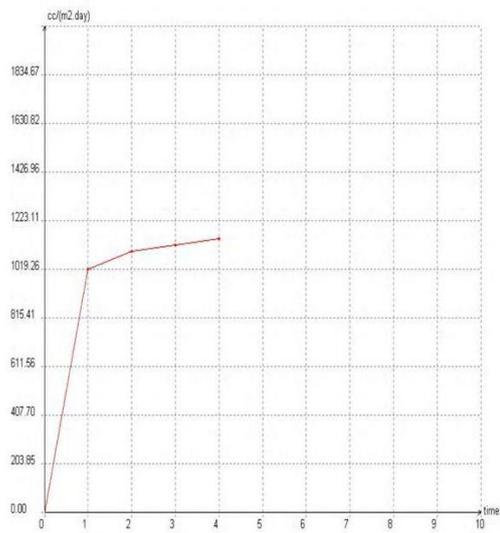


FIGURA F.14. IMAGEN DE LA MUESTRA CON 5% ZEOLITA NATURAL ECUATORIANA Y 95%POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE) EN OTR (CAMARA 2).

Test Report

Test Condition

Sample Type	Film
Material	95%HDPE, 5%ze
Test Number	OT-003-13
Sample Source	
Thickness	85.0um
Area	50.0cm ²
Temp Setpoint/Actual	23.0/24.0 C
Relative Humidity	0.0 %RH
Start Time	2013-07-21 17:40
End Time	2013-07-22 17:41

Test Results

Trans. Rate	1317.4049 cc/(m ² .day)
Coefficient	2.296e-007 cm ³ .cm/cm ² .s.cmHg

COMMENTS



FIGURA F. 15. IMAGEN DE LA MUESTRA CON 5% ZEOLITA NATURAL ECUATORIANA Y 95%POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE) EN OTR (CAMARA 3).

Test Report

Test Condition

Sample Type	Film
Material	95%HDPE5%ZE
Test Number	WVTR-001-13
Sample Source	
Thickness	85.0um
Area	50.0cm ²
Temp Setpoint/Actual	38.0/38.0 C
Relative Humidity	81.3 %RH
Start Time	2013-07-21 17:40
End Time	2013-07-21 22:40

Test Results

Trans. Rate	3.0645 g/(m ² .day)
Coefficient	4.546e-015 g.cm/cm ² .s.Pa

COMMENTS

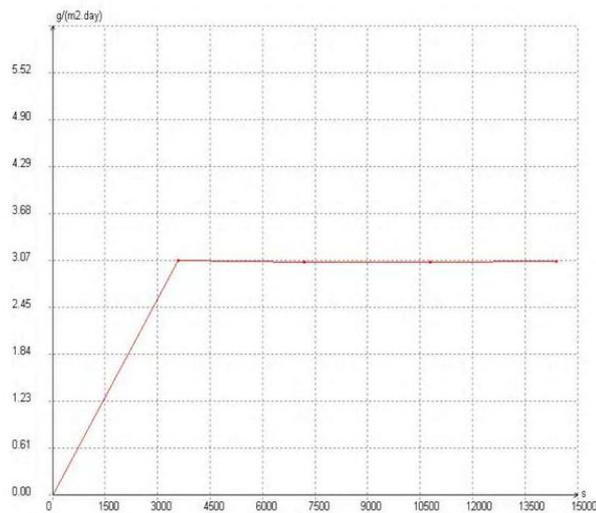


FIGURA F. 16. IMAGEN DE LA MUESTRA CON 5% ZEOLITA NATURAL ECUATORIANA Y 95%POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE) EN WVTR (CAMARA 1).

Test Report

Test Condition

Sample Type	Film
Material	95%HDPE5%ZE
Test Number	WVTR-002-13
Sample Source	
Thickness	85.0um
Area	50.0cm2
Temp Setpoint/Actual	38.0/38.0 C
Relative Humidity	83.9 %RH
Start Time	2013-07-21 17:40
End Time	2013-07-22 03:41

Test Results

Trans. Rate	2.7434 g/(m2.day)
Coefficient	4.070e-015 g.cm/cm2.s.Pa

COMMENTS

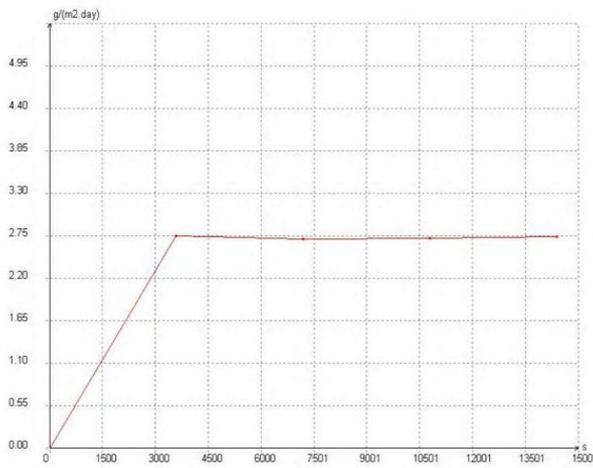


FIGURA F. 17. IMAGEN DE LA MUESTRA CON 5% ZEOLITA NATURAL ECUATORIANA Y 95%POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE) EN WVTR (CAMARA 2).

Test Report

Test Condition

Sample Type	Film
Material	95%HDPE 5%ZE
Test Number	WVTR-003-13
Sample Source	
Thickness	85.0um
Area	50.0cm ²
Temp Setpoint/Actual	38.0/38.0 C
Relative Humidity	83.9 %RH
Start Time	2013-07-21 17:40
End Time	2013-07-22 08:41

Test Results

Trans. Rate	2.8587 g/(m ² .day)
Coefficient	4.241e-015 g.cm/cm ² .s.Pa

COMMENTS

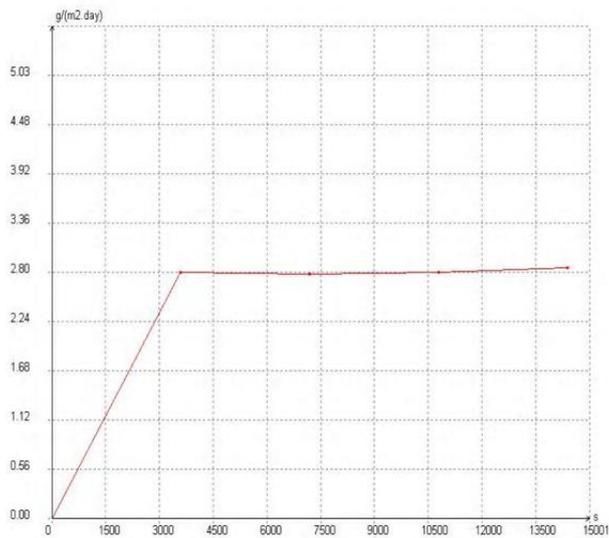
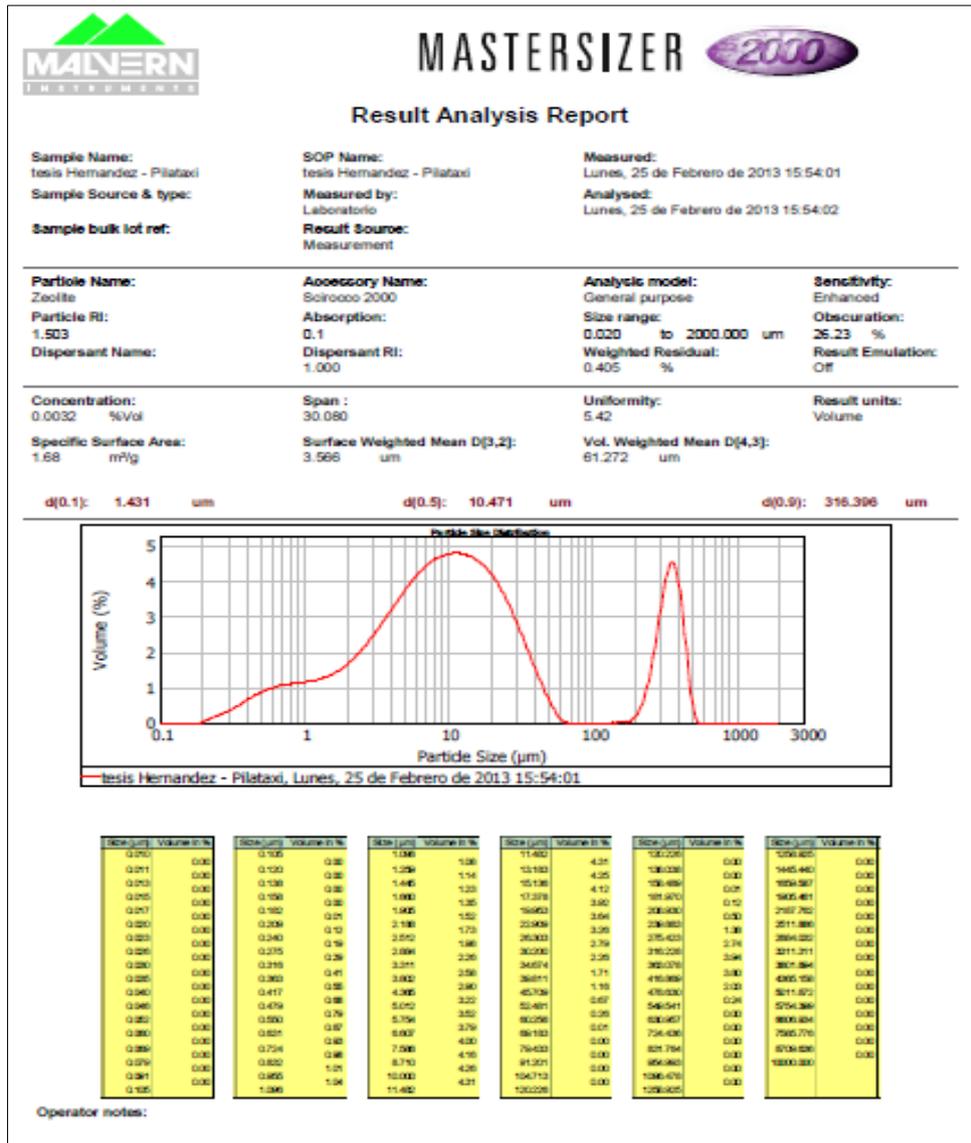


FIGURA F. 18. IMAGEN DE LA MUESTRA CON 5% ZEOLITA NATURAL ECUATORIANA Y 95%POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE) EN WVTR (CAMARA 3).

Apéndice G

Gráfica obtenida a través del MASTERSIZER.



BIBLIOGRAFÍA

- [1].Banco Central Del Ecuador, 2009, <http://http://www.bce.fin.ec/contenido.php?CNT=ARB0000203> [consulta: martes, 30 de abril de 2013]
- [2].Pat L. Mangonon, Ciencia De Materiales Selección Y Diseño, Prentice-Hall, Inc. ISBN 0-13-242595-5, MEXICO, 2001.
- [3].Asociación latinoamericana de la industria plástica, 2009, <http://http://www.aliplast.org/historia.htm> [consulta: jueves, 02 de mayo de 2013]
- [4].Trevor Llytd Williams, Historia De La Tecnología, Siglo XXI De España Editores, S. A., Calle Plaza, 5. 28043 Madrid, 1990
- [5].Esteban Sagel, polyethylene global overview, Information Handling Services, 2012 HIS. Inc.
- [6]Sergio Garcia, refenciashistoricas y evolucion de los plasticos, revista iberoamericana de polímeros, volumen 10, 2009
- [7] Observatorio Regional De Salud Colectiva, Desechos Alerta Naranja, Quito – Ecuador, 2011
- [8]Flexiplast,2013,<http://www.flexiplast.com/web/productos-2/empaques-plasticos-flexibles/peliculas-biodegradables/>, [Consulta: 20 de Abril de 2013]
- [9] Yisheng Chen, Yanxia Li, determination of wáter vapor transmission rate (WVTR) of HDPE bottles for pharmaceutical products, 2008
- [10].Zambrano, B., evaluacion de las propiedades de compuestos de polietileno y carbonato de calcio, 2007.
- [11].NurDirim, S.,Ozlem, O., modification of water vapour transfer rate of low density polyethylene films for food packaging, 2003 .

[12].Patit p. Kundu, Jagannath B., Hyun K., Sang Eun S., Soonja C., Effect of Calcite and Calcite/Zeolite Hybrid Fillers on LLDPE and PP Composites, 2004

[13].Hyun, K., Biswas, J., Hyang, H., Geon, K., Dai, S., Soonja, C., Preparation of a Novel Microporous HDPE/Zeolite Composite Film, 2003.

[14].S. Nur (AKTAS_) D_IR_IM, Ali ES_IN, Alev BAYINDIRLI, A New Protective Polyethylene Based Film Containing Zeolites for the Packaging of Fruits and Vegetables: Film Preparation, 2001

[15] ANTHONY L., ANDRADY., 2003. Plastics and the Environment, John Wiley & Sons, Inc, 2da edición, EE.UU, New Jersey, ISBN 0471-09520-6.

[16] George Odian; 2004, Principles of the Polymerization, John Wiley & Sons, Inc , fourth Edition, New York, ISBN: 978-0-471-27400-1.

[17] Kalpakjian, Serope., Schmid, Steven R.; 2002, Manufactura, ingeniería y tecnología, Pearson Educación, Cuarta Edición, México, ISBN 970-26-0137-1.

[18] Industrias Plassol S.A; 1990, Medellín/Colombia <http://www.plassol.com/altasoplado.htm>, [consulta, 5 de mayo de 2013].

[19] John McMurry, 2008, Química Orgánica, CengageLearning Editores S.A, 7a edición, México, ISBN: 0-495-11258-5.

[20] CALLISTER William. D., 1996; Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales, Editorial Reverté, Volumen 2, Barcelona- España, págs. 515 – 519, ISBN: 8429172548.

[21] GROOVER Mikell P., 1997, Fundamentos de manufactura moderna de materiales, procesos y sistemas., Primera Edición, México: Prentice Hall; ISBN: 968-880-846-6.

[22] FRED W. BILLMEYER. JR, 2004, Ciencia de los polímeros, Primera Edición, Barcelona, Editorial Reverté., ISBN: 84-291-7048-0

[23]S. NurDirim, Ali Esin, AlevBayindirli, 2003; A New Protective Polyethylene Based Film Containing Zeolites for the Packaging of Fruits and Vegetables: Film Preparation, Ankara-Turkey, Tubitak, V27,P 1-9.

[24] Carr, Donald.D. andHerz, Norman., 1989,Concise Encyclopedia Of Mineral Resources, V17,Paper.USA.

[25] P. Misaelides, F. Macasek, T.J.Pinnavaia and C. Colella, 1998, Natural Microporous Materials in Environmental Technology, Nato Science Series, Vol 362 Applied Sciences, Octubre Slovakia Smolenice Castle, ISBN: 0-7923-5888-0(HB)

[26] Introduction to Zeolite Science and Practice 2nd completely, revised and expanded edition; H Van Bekkum E.M. Flanigen P.A. Jacobs J.C Jasen (editors), Elsevier science B.V , 2001, ISBN: 0-444-B2421-9, Amsterdam, Studies in Surfaces Science and Catalysis.

[27] MUMPTON, F. A. (1984) Natural Zeolites: in Zeo-agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Acquaculture, W.G. Pond and F.A. Mumpton, eds., Westview Press, Boulder, Colorado, 33-43.

[28] Fernando Morante C. 2004, Caracterización y aplicaciones de las Zeolitas de la Costa Ecuador, Investigación Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, Guayaquil, Ecuador.

[29] Mumpton F.A. and Sand L.B., 1978, Natural Zeolites Occurrence, properties, Tucson, USA, Pergamon Press, 4ta edición, ISBN: 0080219225, p 441

[30] Richard L. Hay. & Richard A. Sheppard., 1984, Mineralogy and Geology Of Natural Zeolites, V4, Washington, USA. ISBN13 978-0-939950-04-1, P53 – 64

[31] González Javier Benito, Caracterización de materiales, Universidad Carlos III de Madrid, 2008, , http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/practicas-2/Practicas_de_DRX.pdf, http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/practicas-2/Practicas_de_SEM.pdf/view ,P 1-18, [consulta, 25 de mayo de 2013]

[32] Cullity B.D.; Elements of x-ray diffraction. Prentice Hall, USA, 3a Edición, 2001, ISBN: 978-0201610918, pág. 185-187.

[33] Malvern, 1983, <http://www.malvern.com/labeng/products/mastersizer/ms2000/scirocco.htm?howitworks>, [consulta, 25 de mayo de 2013].

[34] Perkin Elmer, Espectroscopia de Infrarrojo para cercano, medio y lejos, 1974, USA http://shop.perkinelmer.com/content/relatedmaterials/brochures/bro_spectrum_100_and_400_series_spanish.pdf, Walthman,, P1-16.

[35] Cordero S. Bernardo., Métodos Modernos de Análisis de Materiales, Quito – Ecuador, 2009, <http://www.slideshare.net/atahualpacordero/ftir->

politecnica-charla-de-espectroscopia-infrarroja-por-transformadas-de-fourier, , P 1-30,

[36] Garcia Hernandez Edwina, 1990, instituto Nacional de investigadores Nucleares,

<http://www.inin.gob.mx/publicaciones/documentospdf/52%20EL%20OIEA%20DONA.pdf>, P 1-17, [consulta, 26 de mayo de 2013]

[37] Memmert, Principios Básicos de Funcionamientos, 1989, https://extranet.fisher.co.uk/webfiles/fr/Pjointes/Mdemploi/MEM020_ES%20modop%20ES.pdf, P1-44, KG-Äußere Rittersbacher Straße 38.

[38] Fei company, Experimentos dinámicos de SEM, 1953, , <http://www.dental.umaryland.edu/Core-imaging/2010web/documents/quantainfo.pdf> , Dawson Creek hilsobor-USA, P1- 5.

[39] Brabender Instruments, Control de calidad y búsqueda de nuevos materiales, 1923, http://www.brabender.com/fileadmin/dateien/gb/download/kunststoff/download/broschueren/alle%20englisch/25055_E_Original_Brabender.pdf, Duisburg- Alemania, P 1-20.

[40]. White Gregory D. Knowlton and Ted R.;“THERMAL STUDY OF TYPES OF WATER ASSOCIATED”; Arizona State University, Tempe, Arizona 85281; 1981.

[41] V.S. Ramachandran, Ralph M. Paroli, James J. Beaudoin, and Ana H. Delgado “HANDBOOK OF THERMAL ANALYSIS OF CONSTRUCTION MATERIALS”; Noyes Publications; ISBN: 0-8155-1487-5; Norwich, NY 13815 United States of America; 2002.

[42]. Rawlinson Clare Differential Scanning Calorimetry "COOKING WITH CHEMICALS"; School of Pharmacy University of Bradford; 2006.

[43]. Abdulsalam A. Shyaa a, Omar A. Hasan a,* , Ahmed M. Abbas b;“Synthesis and characterization of polyaniline/zeolite nanocomposite for the removal of chromium(VI) from aqueous solution”; Journal of Saudi Chemical Society; January 2012.

[44]. Pradeep R. Shukla, Shaobin Wang*, H.M. Ang, Moses O. Tadé; “Synthesis, characterisation, and adsorption evaluation of carbon-natural-zeolite composites”; Department of Chemical Engineering and Cooperative Research Centre for Contamination Assessment and Remediation of the Environment (CRC-CARE), Curtin University of Technology, GPO Box U1987, Perth WA 6845, Australia; 2009.pdf

[45]. Barbara Stuart; "Infrared Spectroscopy – Fundamentals and Applications"; Analytical Techniques in the Sciences; Wiley;

[46]. Zeolite-based composite PEEK-WC membranes: Gas transport and surface properties G. Clarizia a, C. Algieri a,* , A. Regina b, E. Driolia,bDepartment of Chemical and Materials Engineering, University of Calabria, Via P. Bucci, I-87030 Rende, Italy February 2008

[47] Ganpat J. Dahe, Rohit S. Teotia, Jayesh R. Bellare; " The role of zeolite nanoparticles additive on morphology, mechanical properties and performance of polysulfone hollow fiber membranes";/ Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology Bombay, Powai, Mumbai 400 076, India; 11 May 2012.