



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Ingeniería

Tesis

Efecto de las condiciones de reprocesamiento termomecánico en piezas de residuos de automóviles basadas en compuestos de polipropileno

Que como parte de los requisitos para obtener el título de

INGENIERO FÍSICO

Presenta:

Héctor David García Vázquez

Dirigida por:

Director:

Dr. Mario Enrique Rodríguez García

Co directora:

Dra. María Lucero Gómez Herrera

Fecha:

03 de febrero de 2023



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales de
Información



Efecto de las condiciones de reprocesamiento
termomecánico en piezas de residuos de automóviles
basadas en compuestos de polipropileno

por

Héctor David García Vázquez

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional](#).

Clave RI: IGLIC-235724-0223-223



Universidad Autónoma de Querétaro Facultad de
Ingeniería

Efecto de las condiciones de reprocesamiento termo mecánico en
piezas de residuos de automóviles basadas en compuestos de
polipropileno

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de

INGENIERO FÍSICO

Presenta:

Héctor David García Vázquez

Dirigido por:

Dr. Mario Enrique Rodríguez García

Co directora:

Dra. María Lucero Gómez Herrera

SINODALES

Dr. Mario Enrique Rodríguez García
Presidente

Dra. María Lucero Gómez Herrera
Secretario

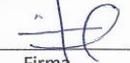
Dr. Juvenal Rodríguez Reséndiz
Vocal

Dra. Margarita Contreras Padilla
Sinodal

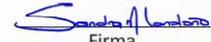
Dra. Sandra Milena Londoño Restrepo
Sinodal


Firma


Firma


Firma


Firma


Firma

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
Febrero 2023
México

“Quiero dedicar esta tesis a mis abuelas, Aurora y Lidia, las estaré recordando por siempre que ustedes no se han ido”.

*"In the presence of total Darkness, the mind finds it absolutely necessary to create
light."*

-Isaac Asimov

"Ten fe ciega no en tu capacidad para el triunfo, sino en el ardor con que lo deseas."

-Horacio Quiroga

"Whether you think you can, or you think you can't, you're right".

-Henry Ford

Agradecimientos

Al Dr. Mario Rodríguez por darme un espacio en su grupo de investigación y apoyarme en todo momento

Al maestro Porfirio Esaú Martínez Muñoz por sus comentarios y aportaciones a este trabajo.

A la Dra. Sandra Londoño, al M.C. Harol David Martínez Hernández, y a la M. C. Angélica Castillo Paz por dedicar tiempo para transmitir sus conocimientos para la culminación exitosa de este trabajo.

A la Dra. Magdalena Trujillo por el conocimiento y los experimentos que brindó para la realización de este trabajo

A los académicos y técnicos por el apoyo para caracterizar las muestras que se presentan en este documento: Dra. Beatriz Millán Malo y la Dra. Carmen L. Peza Ledesma del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la Universidad Nacional Autónoma de México; al Dr. Jhon A. Villada Villalobos del Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Querétaro; y a Aurum ATC por las pruebas de DSC.

A mis padres por su esfuerzo, su entrega y su amor.

A mi hermano, mis primos y mis tíos por siempre cuidar de mí.

A mis amigos los "Húsares alados" por todos los años de amistad.

Al grupo de investigadores del laboratorio A4 del Centro de Física y Tecnología Avanzada de la Universidad Nacional Autónoma de México, a quienes considero amigos y colegas, por todo su apoyo durante mi estancia en el laboratorio.

Y a los héroes y heroínas que nos dieron patria

Índice

1.	Introducción	1
1.1.	Planteamiento del problema	2
1.2.	Justificación.....	2
2.	Antecedentes	4
2.1.	Polipropileno.....	4
2.2.	Uso de piezas automotrices con base de polipropileno	7
2.3.	Reciclaje de piezas de plástico.....	8
2.4.	Economía circular.....	11
2.5.	Difracción de Rayos X.....	11
2.6.	Análisis térmico DSC y TGA	16
2.7.	Pruebas mecánicas; Ensayos de tensión y flexión.....	24
2.8.	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	34
2.9.	Análisis morfológico: Microscopía electrónica de barrido	40
3.	Hipótesis.....	44
4.	Objetivos	45
4.1.	Objetivo principal.....	45
4.2.	Objetivos particulares	45
5.	Materiales y metodología	46
5.1.	Muestras.....	46
5.2.	Análisis por difracción de Rayos X.....	48
5.3.	Análisis térmico.....	49
5.4.	Análisis mecánico.....	50
5.5.	Análisis vibracional.....	51
5.6.	Microscopía electrónica de barrido	52
6.	Resultados y discusiones.....	54
6.1.	Análisis por Difracción de Rayos X.....	54
6.2.	Análisis térmico.....	55
6.3.	Análisis mecánico.....	57
6.4.	Análisis vibracional.....	59
6.5.	Análisis por microscopía electrónica de barrido.....	61
7.	Conclusiones	64
8.	Referencias.....	65

Índice de Tablas

Tabla 6-1:	61
------------------	----

Índice de figuras

Figura 2.1. Monómero del polipropileno. (Strobl, G y Strobl, G., 1997).	5
Figura 2.2. Cadena del polipropileno. (Strobl, y Strobl., 1997). (Vol. 2, p. 83).....	6
Figura 2.3 Radiación continua y radiación característica de rayos X. (Cullity, 1956).	13
Figura 2.4 Diagrama de difracción de Bragg. (Bunaciu, 2015).....	14
Figura 2.5 Patrones de difracción de Rayos X de nanocompuestos con PP-g-Ma. (Chaoui et al., 2009)	16
Figura 2.6 Representación del sistema DSC. (Schick, C., 2009).....	19
Figura 2.7 Representación de la identificación de los cambios del Flujo de calor vs Temperatura/Tiempo (Ehrenstein et al., 2012).	20
Figura 2.8 (a) Principio de la técnica DSC, (b) Equipo que se usa para realizar DSC y (c) Ejemplo de gráfica DSC y TGA (de Blasio., 2019)	21
Figura 2.9 DSC y TGA de nano compuestos de polipropileno según Golebiewski, y Galeski., 2007.	23
Figura 2.10 DSC de i-PP puro e i-PP con aditivos. (Mucha y Królikowski., 2003).	24
Figura 2.11 Módulo de Young en función a la cristalinidad para i-PP a diferentes temperaturas. (Li, J et al., 2020).....	26
Figura 2.12 Región de baja deformación de la curva de esfuerzo-deformación de ingeniería para el cobre policristalino, esta curva es típica de los metales dúctiles. (Roylance.,2001).	27
Figura 2.13 Comparación de las curvas de esfuerzo-deformación verdaderas e ingenieril. (Roylance, 2001).	29
Figura 2.14 Diagrama del ensayo de flexión donde se representa la longitud de la muestra como L, la longitud entre puntos S, la carga P y la altura del ancho de la muestra h. (Hodgkinson., 2000).	30
Figura 2.15 Diagrama de dimensiones de Probeta según la norma D638-03. (ASTM D638–00).	32
Figura 2.16. Curvas de esfuerzo-deformación de compuestos de PP con diferentes grados de relleno de microesferas de vidrio y poliamida 6. (Meddad, A y Fisa., 1997).....	33
Figura 2.17. Curvas representativas de deformación de un material del PP compuesto. Reis, et al., 2019).....	34
Figura 2.18 Diagrama del espectro electromagnético con énfasis en el rango del infrarrojo. (Thompson., 2018).....	35
Figura 2.19 Diagrama de diferentes modos de vibración. a) Modo de vibración de tijera o scissoring, b) modo de vibración de balanceo o rocking, c) modo de vibración de cabeceo o wagging y d) modo de vibración de torsión o Twisting. (Dutta., 2017).....	37
Figura 2.20 Diagrama de FTIR. (Dutta., 2017).....	38
Figura 2.21 FTIR de compuestos de polietileno. (Elaboración propia)	39
Figura 2.22 Diagrama de microscopio electrónico de barrido. (Ul-Hamid., 2018).....	41
Figura 2.23 Compuestos del PP, realizados a partir de a) cáscara de nuez y del PP y (b) superficie de fractura con 3% de OMMT (Zahedi, et al., 2013).	43
Figura 5.1(a) PP probeta para ensayo de flexión, (b) TPO-E-I probeta para ensayo de flexión, (c) PP probeta para ensayo de tensión, (d) TPO-E-I probeta para ensayo de tensión, (e) TPO-CWP probeta para ensayo de flexión ya utilizada y (f) TPO-CWP muestra cortada sin triturar.	

(Elaboración propia).	47
Figura 5.2. Diagrama del experimento basado en la norma ASTM D2000. (Elaboración propia)	48
Figura 5.3 Difractómetro de rayos X Rigaku Ultima IV. Obtenida de CFATA-UNAM	49
Figura 5.4 DSC Mettler Todelo JSM-6610LV. Obtenida de Aurum Chemicals S.A. de C.V.	50
Figura 5.5 Equipos para pruebas mecánicas, a) Zwick/Roell modelo Z005, b) TA-XT2Ò. Obtenido de CFATA UNAM.....	51
Figura 5.6 Espectrofotómetro FTIR Perkin Elmer Spectrum Two. Obtenido de CFATA-UNAM	52
Figura 5.7 Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6060. Obtenido de CFATA-UNAM ...	53
Figura 6.1 Patrones de difracción de rayos X de (a) PP, (b) TPO-CWP y TPO-E-I, y (c) Comparación en la posición de pico (040) y FWHM de las tres muestras estudiadas	55
Figura 6.2 Comportamiento térmico de las muestras estudiadas. (a) la pérdida de masa del PP, TPO-CWP, y TPO-E-I, (b) termogramas DSC de PP, TPO-CWP, y TPO-E-I, y (c) Comportamientos de cristalización de PP, TPO-CWP y TPO-E-I.....	57
Figura 6.3 Diagramas de los ensayos de pruebas mecánicas (a) Curva de tensión-flexión de las muestras PP, TPO-CWP y TPO-E-I, (b) Ensayo de flexión de las muestras PP, TPO-CWP, TPO-E-I.....	59
Figura 6.4 Espectro FTIR de las muestras PP, TPO-CWP y TPO-E-I en el rango de (a) 3800-2550 cm ⁻¹ , (b) 1750-1225 cm ⁻¹ , (c) 1400-1050 cm ⁻¹ y (d) 1100-600 cm ⁻¹ . Las letras corresponden a la identificación de cada banda para los grupos funcionales del polipropileno.	60
Figura 6.5 Micrografías SEM de la superficie de fractura después de los ensayos de tensión y flexión de las muestras (a) PP a 50x y (b) a 500x, (c) TPO-CWP a 50x y (d) 500x, (e) TPO-E-I a 50x y (f) a 500x.....	63

Resumen

Este trabajo se centra en el estudio fisicoquímico de muestras desechadas de automóviles específicamente de las fascias, las cuales se sometieron a transformación por re-extrusión y re-inyección. Es sabido que las fascias automotrices están formadas por fases cristalinas de polipropileno (PP), talco y el monómero de etileno propileno dieno (EPDM), además de pintura. Se analizó la estructura cristalina de tres muestras PP, Elastómeros termoplásticos de olefinas (TPO) con pintura y TPO extruido e inyectado mediante Difracción de rayos X estudiando el fenómeno de recristalización en el PP, lo cual se correlacionó por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), obteniendo las temperaturas de recristalización y a las que el material presenta un daño significativo.

Mediante microscopia electrónica de barrido se pudo observar micropartículas de pintura que pueden ser procedentes de los parachoques de automóviles, las cuales intervienen en el proceso de extrusión-inyección. Mediante Espectroscopia IR se identificó la presencia de PP aun cuando el material fue mezclado con talcos y paso por procesos de inyección y extrusión. Se utilizaron pruebas mecánicas para hacer un estudio comparativo entre las muestras de desecho TPO-CWP, las muestras de reciclaje TPO-E-I y la muestra control PP, con el fin de determinar la capacidad de reciclaje del material.

La eliminación de las micropartículas de pintura podría mejorar las propiedades mecánicas del PP reciclado, ya que estas interfieren en las fibras poliméricas que las componen y le dan sus propiedades al material. Las piezas de automóvil basadas en el PP pueden reciclarse para la industria automotriz mediante la producción del mismo tipo de productos ya que como se encontró en este trabajo sus propiedades son similares. Se propone una metodología y metrología para conocer la composición química exacta y su relación con las propiedades de los materiales basados en el PP para encontrar aplicaciones en diferentes campos que permiten desarrollar un marco de economía circular.

Abstract

This paper is focused on the study of the waste car bumper samples and their transformation by re-extrusion-injection. It is well known that automotive bumpers are formed by crystalline phases of polypropylene (PP), talc, and ethylene propylene diene monomer (EPDM), in addition to paint. The crystalline structure of three samples PP, Thermoplastic olefin (TPO), with paint and TPO extruded and injected was analysed by X-ray diffraction studying the recrystallization phenomenon in PP, which was correlated by Differential Scanning Calorimetry (DSC), obtaining the recrystallization temperatures and those at which the material shows significant damage.

Through scanning electron microscopy (SEM) it was possible to observe paint microparticles that may come from automobile bumpers, which are involved in the extrusion-injection process. IR spectroscopy identified the presence of PP even when the material was mixed with talc and went through injection and extrusion processes. Tensile testing were used to make a comparative study between the TPO-CWP waste samples, the TPO-E-I recycling samples, and the PP control sample, to determine the recyclability of the material.

The elimination of paint microparticles could improve the mechanical properties of recycled PP since they interfere with the polymeric fibres that compose them and give the material its properties. Automotive parts based on PP can be recycled for the automotive industry by producing the same type of products since as found in this work their properties are similar. A methodology and metrology are proposed to know the exact chemical composition and its relationship with the properties of PP-based materials to find applications in different fields that allow developing a circular economy framework

1. Introducción

Hoy en día, en muchos países de todo el mundo, hay una alta producción de piezas de plástico para automóviles (Szeteiova, 2010). En las últimas tres décadas, debido al alto costo de estas piezas, algunas fueron reutilizadas y reparadas. Sin embargo, la expansión de las empresas en diferentes países dio como resultado una reducción de costos y un aumento en la producción de piezas plásticas, lo que representó un gran problema debido a la larga vida útil del compuesto de polipropileno que es el polímero más utilizado en la industria del plástico. La regulación de la Comisión Europea sobre vehículos al final de su vida útil (Directive on end-of-life vehicles (ELV Directive) por sus siglas en inglés) propuso establecer objetivos sobre el porcentaje de reciclabilidad o reutilización de un automóvil para el año 2015 (Bellmann y Khare, 1999). Estos objetivos dieron lugar a directivas para que los fabricantes de automóviles aumentaran los componentes reciclables y/o reutilizables de sus productos. La tendencia o regulación obligatoria para el siglo 21 se centra en el reciclaje al 100 %. Los directivos ELV propusieron que las empresas que producen automóviles en masa, en lugar de pagar multas, pagaran a los grupos que desmantelan y reprocesan. Sin embargo, el reciclaje de plásticos estaba determinado por la capacidad de reciclaje del material ya que los procesos de fabricación por los cuales pasa el material le brindan dicha propiedad (Ferrao *et al.*, 2008). Este hecho hace que el plástico de los vehículos sea difícil de reutilizar. Durante años, estos plásticos no utilizados se han abandonado en vertederos masivos presentes en todo el mundo, y cada día se llenan aún más. Hoy en día, encontrar una manera de reutilizar todo el plástico es esencial y relevante desde el punto de vista económico (Kanari *et al.*, 2003). Sin embargo, a medida que los residuos plásticos se reciclan, sus propiedades podrían degradarse hasta el punto de que se vuelvan inútiles, a pesar de que esta es una consecuencia bien conocida. Es casi imposible saber el punto en el que el plástico se vuelve inutilizable (Gerrard y Kandlikar, 2007). En este trabajo se propuso estudiar las propiedades

fisicoquímicas de piezas de automóviles desechadas para determinar su viabilidad de reciclaje en un marco de la economía de la economía circular.

1.1. Planteamiento del problema

El PP es el polímero más utilizado y convertido, pero también es el menos reciclado, ya que sólo se recicla aproximadamente el 1 % debido a su rigidez, ya que esta propiedad hace al polipropileno menos versátil en comparación a otros polímeros, y a los diferentes compuestos que se utilizan en él (Juvinville *et al*, 2021). En el año 2014 se registró que México sólo recicló el 11 % del total de los residuos automotrices, para el año 2017 había 41.8 millones de vehículos y el porcentaje de reciclaje en comparación al año 2014 no cambió (Álvarez y Suárez, 2020). En 2018, en Europa, sólo se reciclaron 29.1 millones de toneladas de plásticos y se espera que para 2030 la cantidad de plásticos que circulará en el mundo incrementará de 234 millones de toneladas a 417 millones (Schyns y Shaver., 2020). Estos plásticos al final de su vida útil ocuparán un espacio en vertederos del país y la mayoría quedarán en el mismo lugar por años y aunque estos sean desmantelados para el reciclaje, sólo será de las piezas más fáciles de reciclar dejando una gran cantidad de basura.

Piezas formadas por PP, por ejemplo, al estar expuestas a la radiación UV, comienzan a degradarse en partículas que viajan a través del aire y se asientan en ríos o entran en los organismos por la respiración de estos (Álvarez y Suárez., 2020). Dejar que estos residuos se descompongan con el tiempo puede representar un problema en el medio ambiente y la salud de los seres vivos que habitan en las zonas cercanas a los vertederos, debido a que el contacto directo de las células con el PP puede tener el potencial de causar problemas graves de salud al inducir la producción de citoquinas a partir de células inmunes (Hwang *et al.*, 2019).

1.2. Justificación

El creciente número de producción automotriz representa un alto número de desperdicios, reutilizar la mayor cantidad de partes posible tendría un impacto en el medio ambiente y en los seres vivos que habitan en donde se almacenan estos desperdicios.

El PP, debido a sus características, es empleado por las empresas automotrices en una mezcla con aditivos y pinturas, que le brindan al polímero una mayor durabilidad. Sin embargo, esta mezcla aumenta el tiempo de descomposición, lo que significa un obstáculo para su reciclaje, si no se conocen los límites que la mezcla tiene en comparación a una pieza de polipropileno puro.

El reciclaje de partes con base de PP es un campo difícil de estudiar debido a los aditivos y químicos que, según la empresa de producción, tiene un tratamiento diferente, por lo que se recomienda estudiar los efectos del reciclaje en estas piezas para poder identificar en que parte del proceso se pierden las características que permitirían a esa piezas volver a ser útiles para lo que fueron diseñadas, además de conocer cuáles son sus características y en que otros productos es posible reusar sin tener un gasto significativo de dinero.

2. Antecedentes

2.1. Polipropileno

Un material es todo aquello que el ser humano necesita para construir cosas (González-Viñas, y Mancini., 2003) esto incluye tanto gases, como líquidos y sólidos. Es el elemento o compuesto químico clasificado como metal, cerámico o polímero que debe elaborarse sistemáticamente y diseñado con características específicas para cumplir cualquier función específica identificada por el ser humano (Amado, M., 2018), por ejemplo, los polímeros que se diseñan para que tengan una resistencia que ayude en el uso de un material, ya sea aumentando o reduciendo flexibilidad, rigidez, entre otras. Como en el caso de los polímeros creados a partir de sulfuro, que se obtienen al calentar el sulfuro elemental por encima de la temperatura de 159 °C para general radicales de tilo, posteriormente, la polimerización se propaga mediante la apertura repetida del anillo y la creación de enlaces S-S. Sin embargo, el proceso es reversible y los radicales tilos, terminales del polisulfuro, pueden despolimerizarse. Los radicales tilos deben suprimirse antes de la despolimerización para producir polímeros de polisulfuro estables y así atrapar los radicales tilos con polienos puede dar como resultado un polímero estable compuesto completamente de azufre elemental (Worthington *et al.*, 2017).

Los polímeros son conocidos como macromoléculas, ya que están constituidos de un largo número de unidades moleculares que están unidas por enlaces covalentes, de forma repetitiva como si fueran una cadena con eslabones (Strobl, 1997). Las moléculas que se combinan para formar polímeros se llaman monómeros y las reacciones a través de las cuales estos se obtienen se conocen como reacciones de polimerización, como se mencionó anteriormente (Gomis, 2012). Como ejemplo, la molécula de polipropileno contiene de 10,000 a 20,000 unidades de monómeros que están organizados como se puede ver en la Figura 2.1. El monómero de polipropileno tiene una estructura flexible basada en átomos de carbono. Si en la cadena del polipropileno los monómeros solo contienen monómeros de

polipropileno se le conoce como homopolímero de polipropileno (HPP), si el monómero contiene etileno como comonómero se le llama copolímero aleatorio (RCP), y por último si un HPP contiene una fase de RCP que tiene etileno se le llama copolímero de impacto (ICP) (Maddah., 2016).

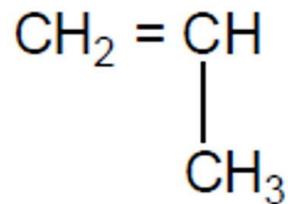


Figura 2.1. Monómero del polipropileno. (Strobl, G y Strobl, G., 1997).

La ciencia de las macromoléculas se divide en biológicos y no biológicos. Los biológicos contienen átomos de carbón juntos con hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y halógenos y forman la base misma de la vida y la inteligencia (Bilmeyer, 2004). Mientras que los no biológicos son materiales sintéticos usados para plásticos, fibras y elastómeros, Por ejemplo, para la fabricación de parachoques de automóviles, los elastómeros como el caucho de etileno-propileno (EPR) y el monómero de etileno propileno dieno (EPDM) se mezclan con frecuencia con PP para aumentar la baja tenacidad inherente del PP a baja temperatura (Bahlouli *et al.*, 2006). Los elastómeros son materiales que tienen propiedades elásticas o parecidas al caucho, estas propiedades elásticas se deben a que consisten en grandes cadenas poliméricas teniendo un alto grado de movilidad, esto unido a una estructura de redes hace que tenga una gran capacidad de deformación (Drobny, 2014). Debido a estas propiedades los elastómeros han tenido un gran éxito en la industria automotriz.

El PP es un termoplástico semicristalinos que se representa como una macromolécula que contiene grupos metilos ordenados, como se muestra en la (Figura 2.1.), si todos los grupos metilos se encuentran organizados del mismo modo a lo largo de la molécula entonces se llama polipropileno isostático (i-PP) (Figura 2.2.)

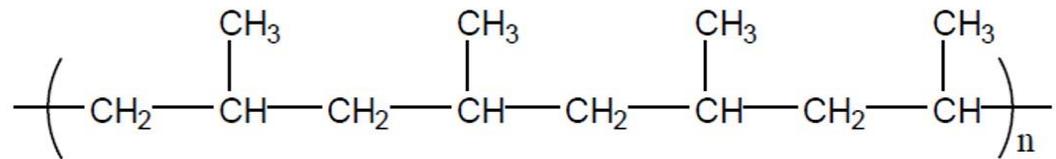


Figura 2.2. Cadena del polipropileno. (Strobl, y Strobl., 1997). (Vol. 2, p. 83).

Sí en la molécula los grupos metilos están ordenados de manera alterna, se le llama polipropileno sindiotáctico y si están ordenados de manera aleatoria se le llama atáctico.

El PP tiene la densidad más baja entre los termoplásticos semicristalinos, y tiene una excelente resistencia química a diluyentes y alcoholes, una buena resistencia a aldehídos y una resistencia limitada a hidrocarburos aromáticos y halogenados. El PP se suaviza cuando se calienta y se endurece cuando se enfría, permitiendo resistir procesos de inyección y extrusión, además carece de color. Debido a su estructura semicristalina tiene un alto nivel de rigidez y punto de fusión. El PP es uno de los materiales más solicitados a nivel industria, por su bajo costo de producción, alto punto de fusión, maleabilidad, su alta rigidez y largo tiempo de vida útil (Strobl., 1997)

El material de PP más utilizado en la industria es el homopolímero PP (HPP). HPP es un sistema bifásico que tiene áreas cristalinas y no cristalinas. Tanto el PP isotáctica como el atáctica se pueden encontrar en áreas no cristalinas (amorfos). El PP isotáctico es cristalizabile en áreas amorfas y cristaliza lentamente con el tiempo. En otras palabras, HPP se compone de una sola unidad de propileno por cadena, con unidades de PP predominantemente isotácticas, lo que le da al polímero una estructura cristalina. Como resultado, HPP tiene una gran rigidez a temperatura ambiente y un alto punto de fusión, pero una transparencia y resistencia al impacto más pobres. El PP tiene una mala resistencia al oxígeno y también tiene el inconveniente de ser relativamente frágil a temperatura ambiente y tener una baja resistencia a la propagación de grietas (Tarapow *et al.*, 2009).

La cristalización en polímeros ha sido extensamente estudiada debido a la

importancia comercial que tiene en el avance en el desarrollo de la ciencia polimérica. La cristalización en PP afecta y cambia su estructura. Este cambio es de importancia ya que con la modificación de la estructura del PP cambian las propiedades mecánicas, estos cambios pueden ser ventajas o desventajas dependiendo lo que se busca comercialmente (Zhang, *et al.*, 2016). La cristalización es la transición de fase de determinados precursores que dan una transformación física para formar un sólido con una disposición ordenada y regular de átomos, iones o moléculas. Se obtiene una única unidad llamada cristal que se repite en el espacio y se aplica el teorema de Bloch (Yu y Reutzel-Edens., 2003, Meldrum y O'Shaughnessy., 2020). La cristalización está determinada por el crecimiento de los cristales según las propiedades de transporte de los precursores y es un fenómeno dinámico (Johnes., 2002). La recristalización es el proceso de cristalización a partir de un sólido cristalino.

2.2. Uso de piezas automotrices con base de polipropileno

Conforme la industria automotriz fue creciendo, las legislaciones relacionadas con la seguridad, emisiones y capacidad de reciclaje fueron cambiando, hasta el punto de parecer contradictorias, un ejemplo de esto se observa en las regulaciones de seguridad, donde se solicitó agregar equipo de seguridad que aumentaba el peso del vehículo, es sabido que alrededor del 50 % del consumo de combustible de un automóvil depende la masa (Lewis *et al.*, 2019). En la Unión Europea, también se hicieron legislaciones sobre la cantidad de vehículos que pueden estar en los vertederos y que se debe de recuperar y reusar el 95 % de un vehículo (the European Parliament, 2000).

Por esta razón se buscó un material que pudiera reemplazar al acero como aluminio, magnesio, polímeros como la poliolefina, o compuestos formados de fibra de vidrio o polipropileno, debido a que son más ligeros y tienen mejores propiedades específicas que el acero (Delgado-Aguilar *et al.*, 2019).

Hoy en día piezas como los parachoques, paneles de carrocería, los tableros y revestimientos de las puertas están hechas con materiales avanzados de PP. Las

mezclas hetero-fásicas se componen del PP, como fase continua, y un copolímero de etileno-propileno (EP), como fase dispersa (Grestenberger, *et al.*, 2013).

Los porcentajes de los polímeros más usados en la industria automotriz son 44 % PP, 4 % PBT y PET, 5 % ABS, 7 % PE, 8 % PA, 9 % PUR, y 23 % otros (Emilsson *et al.*, 2019). Actualmente hay 39 tipos diferentes de plásticos usados en la industria automotriz, sin embargo 72 kilogramos de cada 158 kilogramos de plástico usado es PP (Ladhari *et al.*, 2021). Los polímeros son usados para la seguridad del automóvil, por ejemplo, las fascias que sirven como escudos, asistiendo en la prevención y en la mitigación de daño causado al cuerpo del automóvil en caso de una colisión a grandes velocidades (Pradeep *et al.*, 2017).

2.3. Reciclaje de piezas de plástico.

Para reciclar plásticos existen principalmente cuatro formas, que son el reciclado primario, el secundario, el terciario y el cuaternario. El reciclaje primario es la re-extrusión del material, y se utiliza para producir materiales similares al que se está reciclando. El secundario es el reciclaje mecánico donde, por medios mecánicos se recuperan los plásticos para la industria, esta técnica sólo se puede utilizar en plásticos de un solo polímero porque es más complejo de reciclar cuantos más compuestos tenga el plástico. El terciario es el reciclaje químico, empleado para la producción de nuevos plásticos petroquímicos. El último o el cuaternario es la recuperación de energía y consiste en quemar los plásticos para producir energía, aprovechando los valores caloríficos del plástico (Ho Ha Moon *et al.*, 2011).

Las piezas de plástico de los vehículos necesitan diferentes procesos de reciclaje, como la molienda y la re-extrusión y re-inyección, lo que puede afectar sus propiedades fisicoquímicas originales debido a los procesos térmicos (Wang *et al.*, 2012). La calidad de los productos reciclados depende de las condiciones de operación del proceso y del conocimiento de las propiedades fisicoquímicas de la pieza automotriz original que, en la mayoría de los casos, no está disponible porque cada empresa hace su propia formulación. Antes de cualquier intervención de

reciclaje, es necesario realizar trabajo científico para conocer las propiedades térmicas, estructurales, mecánicas, entre otras de la pieza original. Muchos problemas que surgen para el reciclaje de polímeros están relacionados con la pureza del componente automotriz que puede verse afectado no solo por la tecnología de clasificación, sino también por los elementos adheridos, como pinturas y pastas que se utilizan con frecuencia para fijar la pieza y las fórmulas utilizadas (Jaziri *et al.*, 2007). Uno de los principales problemas para el reciclaje de piezas de automóviles es que sus componentes (PP, EPR, EPDM o talco) no se pueden separar durante los procesos de reciclaje (Wang *et al.*, 2014).

Debido a la larga vida útil de los productos basados en el PP y la creciente preocupación por los problemas ecológicos en diferentes países del mundo, ha surgido la intervención de organizaciones nacionales e internacionales para buscar soluciones que reduzcan el impacto ambiental de los artículos al final de su vida útil (Luda *et al.*, 2013). Es necesario contar con una respuesta rápida de organismos locales e internacionales para reciclar productos como piezas automotrices.

Los parachoques de piezas a base del PP tienen un proceso diferente de almacenamiento respecto a los mencionados anteriormente y durante su vida útil se genera la oxidación de los componentes y la pérdida de compatibilidad en la interfase además del deterioro progresivo de las propiedades de amortiguación, lo que significa que es necesario trabajar en los procesos de almacenamiento (Luda *et al.*, 2002, Mnif *et al.*, 2010). Un estudio de las modificaciones ocurridas durante el envejecimiento ambiental de láminas gruesas de este copolímero se llevó a cabo mediante el uso de diferentes técnicas como el análisis térmico en un rango de 20 a 800 °C, análisis mecánico dinámico, Microscopía Electrónica de Barrido (*Scanning Electron Microscope*, SEM por sus siglas en inglés), pruebas mecánicas y espectroscopía de vida útil de aniquilación de positrones. Se encontró que la degradación del material se produce por variación morfológica, originada por la separación de copolímeros oxidados amorfos inicialmente dispersos en la mayor parte del material. El proceso de meteorización tiene lugar con un aumento de la

densidad volumétrica (Gallo *et al.*, 2005). El proceso de meteorización ocurre cuando un material es expuesto a las condiciones climatológicas o del exterior y se determina la modificación de sus características (Davis, A., *et al.* 1983). El grado de degradación depende de la naturaleza del material, para algunos materiales inorgánicos pueden ser millones de años, mientras que algunos polímeros pueden presentar modificaciones en cuestión de días (Feldman, D., 2002).

Los diferentes procesos durante el reciclaje deben ser beneficiosos en términos de recuperar las propiedades originales (recristalización), restablecer la compatibilización de fase y difundir los componentes oxidados en toda la masa (Luda *et al.*, 2013). Sin embargo, la mejora de sus propiedades está directamente relacionada con cada paso durante el reciclaje.

Durante el proceso de reciclaje de polímeros, uno de los parámetros más críticos es la cristalización o recristalización, que es de gran interés porque es un fenómeno complejo (Di Lorenzo *et al.*, 1999). En el caso del polímero semicristalinos, sus propiedades físico-químicas se rigen por la morfología, influenciadas por su cristalización y por parámetros intrínsecos como las características moleculares, la distribución de masa molecular, la estéreo-regularidad del polímero cristalizante y los parámetros extrínsecos como las condiciones de procesamiento que implican la velocidad de enfriamiento, la presencia de orientación en la masa fundida y la temperatura de fusión (Thanomkiat *et al.*, 2004). La cristalización de i-PP se estudió mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) por Raka y Bogoeva-Gaceva, 2008, quienes mencionan la posibilidad de que el polipropileno recristaliza después de procesos de calentado específicos. El grado de cristalinidad y morfología de la matriz pueden afectar las propiedades mecánicas del material compuesto (Hoecker *et al.*, 1995). Sin embargo, se ha reportado poca información sobre el estudio de este fenómeno mediante el uso de otras técnicas como la Difracción de rayos X. Wang *et al.*, 2012, estudiaron el impacto del reciclaje por molienda y re-extrusión en las propiedades físicas y mecánicas de las mezclas de copolímero del PP/etileno octano (EOC) para diferentes procesos de reciclaje y encontraron que la

cristalinidad del PP aumenta. Sin embargo, no se ha realizado ninguna explicación sobre el aumento de la cristalinidad.

2.4. Economía circular

La economía circular ha emergido como un principio clave para las políticas industriales y económicas, en países como China, África, la Unión Europea y los Estados Unidos. Se plantea como un “*sistema regenerativo en el que la entrada de los residuos, las emisiones y las fugas de energía se minimizan al ralentizar, cerrar y reducir los ciclos de materiales y energía gracias al diseño duradero, el mantenimiento, la reparación, la reutilización, la re-fabricación, el reacondicionamiento y el reciclaje*” (Covellec, et al. 2022). Una economía circular que es recuperativa o regenerativa desde la planeación del diseño reemplaza los conceptos de vida útil de un material con el concepto de restauración, inclinado hacia el uso de energías renovables, eliminando el uso de químicos tóxicos que puedan evitar la reutilización de un material, y apunta a la eliminación del desperdicio a través de nuevos diseños de materiales, productos, sistemas y junto con estos, nuevos modelos de negocios (MacArthur., 2013). Los modelos de la economía circular se dividen en dos grupos, aquellos que fomentan la reutilización y la extensión de la utilidad a través de la reparación, remanufactura, mejoras y adaptaciones; y aquellos que transforman los bienes viejos en recursos para que queden “como nuevos” por medio del reciclado de materiales (Stahel., 2016).

2.5. Difracción de Rayos X

WC. Röntgen, un científico alemán, descubrió los rayos X en 1895 y los nombró así ya que no entendía la naturaleza de la radiación; por este descubrimiento obtuvo el Premio Nobel en 1901. Röntgen no patentó su descubrimiento, esto facilitó que se hicieran una infinidad de pruebas, aplicaciones y técnicas. Pero no fue hasta 1912 que Von Laue, un científico alemán, vio la Difracción de rayos X (DRX) en un experimento usando cristales de sulfato de cobre, demostrando el carácter ondulatorio de los rayos X, que luego se incluyeron en el espectro electromagnético.

Los Rayos X se producen cuando un haz de partículas cargadas eléctricamente (electrones) con suficiente energía cinética, de alrededor de 1 keV, impactan con un blanco o ánodo. Se produce un espectro continuo ya que está formado por una variedad de longitudes de onda que son generadas de la energía a la que se emiten los electrones, a esto se le conoce como radiación continua; también se generan un espectro característico que depende del material que se usó como ánodo y se conoce como línea de emisión característica (Figura 2.3).

En la DRX los electrones se producen en un tubo que contiene dos electrodos metálicos y una fuente, y estos apuntan a un ánodo. En un tubo de voltaje de 30 kV menos del 1% de la energía se transforma en rayos X, mientras que lo demás se disipa en forma de calor al inducir un alto voltaje entre los electrodos, estos impactan a altas velocidades en el ánodo generando una radiación de rayos X en varias direcciones. El angstrom (\AA), equivalente a 10^{-10} m, es la unidad de medida en el área de rayos X, y los rayos X empleados en la difracción tienen longitudes de onda en el rango de 0,5-2,5 \AA , mientras que la longitud de onda del visible la luz es del orden de 6000 \AA (Cullity, 1956).

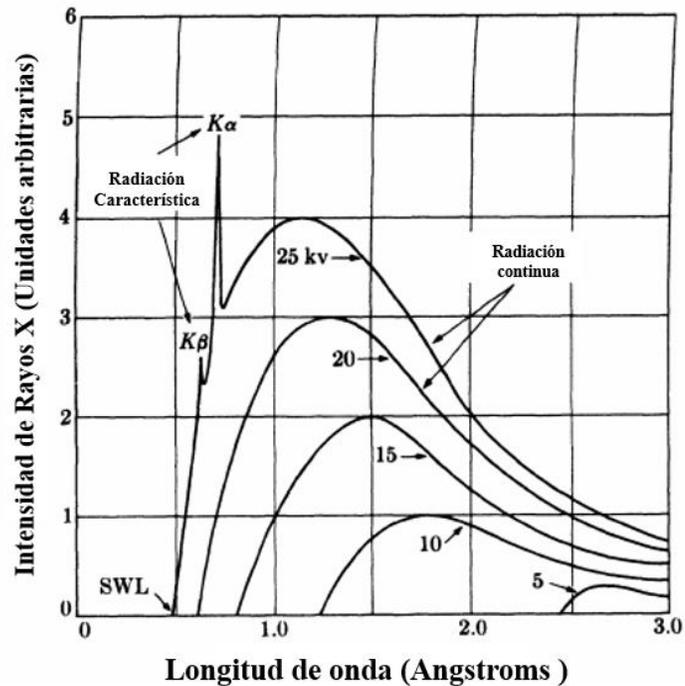


Figura 2.3 Radiación continua y radiación característica de rayos X. (Cullity, 1956).

Las líneas de emisión, del espectro característico, se agrupan en conjuntos formados por diferentes niveles de capas de electrones desde el núcleo hacia el exterior, que se denominan K, L, M, etc., por lo que cuando la radiación golpea y libera un electrón de la capa K, un electrón de la capa L lo reemplaza, provocando una transición de nivel de energía menor a mayor y esto permite la producción de rayos X característicos K_{α} . De manera similar, si el haz entrante libera un electrón de la capa L, un electrón de la siguiente capa, en este caso la capa M, realiza una transferencia de nivel de energía para ocupar el espacio vacante. En esta situación, se crean rayos X distintivos L, lo que nos permite adquirir varias líneas de emisión características.

Una vez generados los rayos X, la radiación interactúa con la muestra a estudiar. Esta interacción de la radiación con la materia fue establecida principalmente por la ley de Bragg. Cuando dos rayos S_{01} y S_{02} inciden con un ángulo θ sobre un conjunto

de planos paralelos que están separados por una distancia d_{hkl} . Los electrones de los átomos en las posiciones S_{01} y S_{02} vibran debido al campo oscilante del haz incidente e irradian en todas direcciones. Cuando el haz difractado se dispersa en un ángulo θ se obtiene el máximo de intensidad si las ondas están en fase. Como se puede ver en la Figura 2.4 las perpendiculares A_1B y A_1C podemos deducir la ecuación (1) (Tolosa., 2014).:

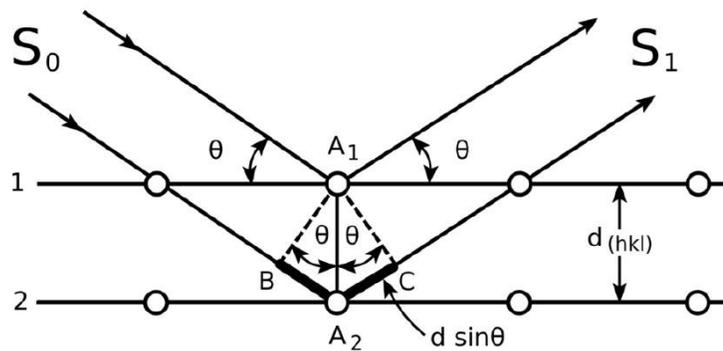


Figura 2.4 Diagrama de difracción de Bragg. (Bunaciu, 2015)

$$A_1B(A_2) = A_1C(A_2) = \theta \rightarrow BA_2 = CA_2 \quad (1)$$

S_{11} y S_{12} están en fase si la distancia extra que el rayo S_{02} debe recorrer excede a la que debe recorrer el rayo S_{01} en un número enteros de longitud de onda como se muestra en la ecuación (2) (Tolosa., 2014).:

$$2BA_2 = n\lambda \quad (2)$$

Como $\sin \theta = 2BA_2/d$ queda entonces que $n\lambda = 2d \sin \theta$, donde n es un número entero, λ (Å) es la longitud de onda de los rayos X que depende del ánodo usado, d es la distancia interplanar que causa la difracción y θ es el ángulo de difracción cuando la geometría de los rayos X incidentes en la muestra.

Se produce una interferencia constructiva, lo que da como resultado un pico de intensidad. Esta radiación de Rayos X es registrada y procesada por un detector,

que la transforma en una tasa de conteo, que luego se envía a un dispositivo. La geometría de un difractómetro de Rayos X es tal que la muestra gira en un ángulo θ en la dirección del haz de Rayos X colimado, mientras que el detector de Rayos X se coloca en un brazo para recoger los Rayos X difractados y gira en un ángulo de 2θ (Tolosa., 2014).

Esta técnica se ha utilizado para observar los diferentes materiales que se mezclan con el PP como talcos o arcillas y así determinar sus propiedades reológicas y mecánicas, así como la caracterización de los materiales que se usan en mezclas con base del PP que no se conocen, esto se hace a partir del uso de programas como PDF-4+, el cual tiene una base de datos para cartas ó PDF (*Powder Diffraction File*) que es un tipo de archivo que contiene información de la ICDD (*International Center for Diffraction Data*) que puede dar información similar del material medido. En la base de datos de las cartas se tiene información de las condiciones de medida de la muestra a la que corresponde el PDF como son las características del equipo con el que se realizó la medición, las distancias Interplanares y los índices de Miller para determinar los planos de difracción. JADE que es otro programa que se usa para la indexación y refinamiento de datos de un patrón de difracción (Tarapow *et al.*, 2009). También se usa para la identificación de fases cristalinas que se forman en el PP y su interacción con los otros componentes en la mezcla (Sánchez *et al.*, 2018). En este trabajo el programa que se utilizó fue PDF-4+ para identificar las muestras usadas.

La cristalografía describe la manera en la que los átomos están acomodados en los cristales y el tamaño de rango de este acomodo. Muchas propiedades físicas, químicas y bioquímicas de los materiales dependen de su estructura de cristal (Tilley., 2020).

En la Figura 2.5 se observa el difractograma de nanocompuestos del PP obtenidos mezclando g-MA. Se presentan 2 picos característicos de difracción indicando dos estados de dispersión de la arcilla, la primera localizada hacia los ángulos más bajos que 3° y la otra a ángulos que 5° . En la Figura 2.5, se observa como la distancia interplanar del PP va decreciendo conforme se va mezclando, pero en esta imagen

no se puede observar todos los cambios ya que la escala sólo precisa un rango pequeño. De igual manera los picos que se alcanzan a ver no son suficientes para asociar a familias, además de que no hay una caracterización de estos picos. Se puede observar también que el pico es ancho, pero al no apreciarse los demás picos, no se puede saber la calidad del cristal que se produce en este material (Chaoui et al., 2009).

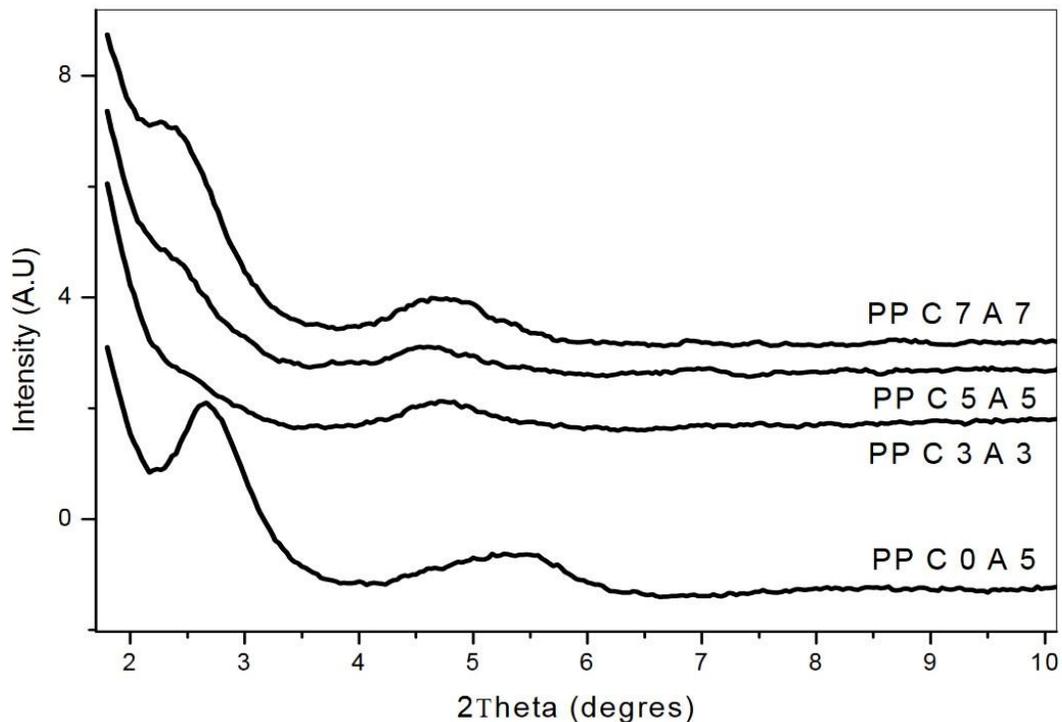


Figura 2.5 Patrones de difracción de Rayos X de nanocompuestos con PP-g-Ma. (Chaoui et al., 2009)

2.6. Análisis térmico DSC y TGA

El calor es un mecanismo de transferencia de energía que se da a través de las vibraciones de la red producidas por procesos de des excitación. Algunas propiedades térmicas proceden de fenómenos difusivos en los que las vibraciones de la red y el movimiento de los electrones realizan el transporte de energía en forma de calor (Hernández, 2021). Este es el caso de la capacidad térmica; tiene

dos contribuciones: la capacidad térmica vibracional y la capacidad térmica electrónica. En la mayoría de los sólidos, aumentar la energía de la red es el mecanismo de absorción de energía térmica, estas vibraciones son coordenadas de tal forma que se generan ondas que viajan a través del sólido. Estas ondas se consideran ondas elásticas con pequeñas longitudes de onda y altas frecuencias. La energía térmica vibracional de un material está cuantizada y un cuanto de energía térmica es un fotón. La ecuación (3) describe el calor específico a volumen constante es:

$$c_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V \quad (3)$$

La temperatura es una medida de la capacidad de un sistema físico para transmitir energía térmica a otro sistema físico. En este sentido, las leyes de la termodinámica cobran importancia porque controlan estos procesos de intercambio de energía en forma de calor en los sistemas físicos. Por ejemplo, si dos elementos, o un sistema y su entorno, tienen temperaturas diferentes, su capacidad para transportar calor es diferente. Con el tiempo, habrá un flujo de energía del objeto más caliente al objeto más frío, lo que se conoce como la ley cero de la termodinámica que anuncia el equilibrio térmico.

Esto nos dice que cuando un material es sometido a un proceso de calentamiento en el que interviene la temperatura, experimentará eventos térmicos dependientes de su naturaleza y generalmente cuando esto ocurre induce al material a tener mayor energía cinética, provocando mayor movimiento en su interior, se produce un cambio en su estructura o que se reduce su cantidad de masa, convirtiéndose en diferentes componentes por la ruptura de los enlaces químicos.

La técnica de DSC permite identificar el punto de la fusión, cristalización, los cambios en la entalpía y la entropía, caracterización de la transición vítrea y otros efectos que muestran cambios en la capacidad calórica o de calor latente (Shick,

2009). La calorimetría es una técnica para determinar la cantidad de calor absorbida o liberada por una sustancia que está pasando por un cambio químico (Ehrenstein *et al.*, 2012). De esto se puede calcular la capacidad calorífica a presión constante (C_p). La capacidad calorífica se expresa en la ecuación (4).

$$C_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p \quad (4)$$

Donde T es la temperatura y q es la entrada de calor (Dmetzos, 2008).

El cambio de la entalpia entre dos estados está definido por la ecuación (5):

$$\Delta H = \int C_p \cdot dT \quad (5)$$

El cambio en la entalpia se mide con la ayuda de un calorímetro que registra el desplazamiento del flujo de calor (\dot{Q}) de una línea base. La línea base es una sección lineal de curva que representa las condiciones en las que no ocurre reacción o transición. Se asume que el calor de la transición o de la reacción es igual a cero en la línea base (Ehrenstein *et al.*, 2012).

El DSC tiene dos cámaras con hornos separados que funcionan independientemente como se muestra en la Figura 2.6. Al haber una reacción exotérmica o endotérmica en la cámara de la muestra, se genera una diferencia de temperatura ΔT entre los dos hornos, para compensar esta diferencia de temperatura se le aplica o remueve energía a la cámara de la muestra. Este sistema idealmente se debe mantener en un estado “térmicamente nulo” todo el tiempo (Ehrenstein *et al.*, 2012).

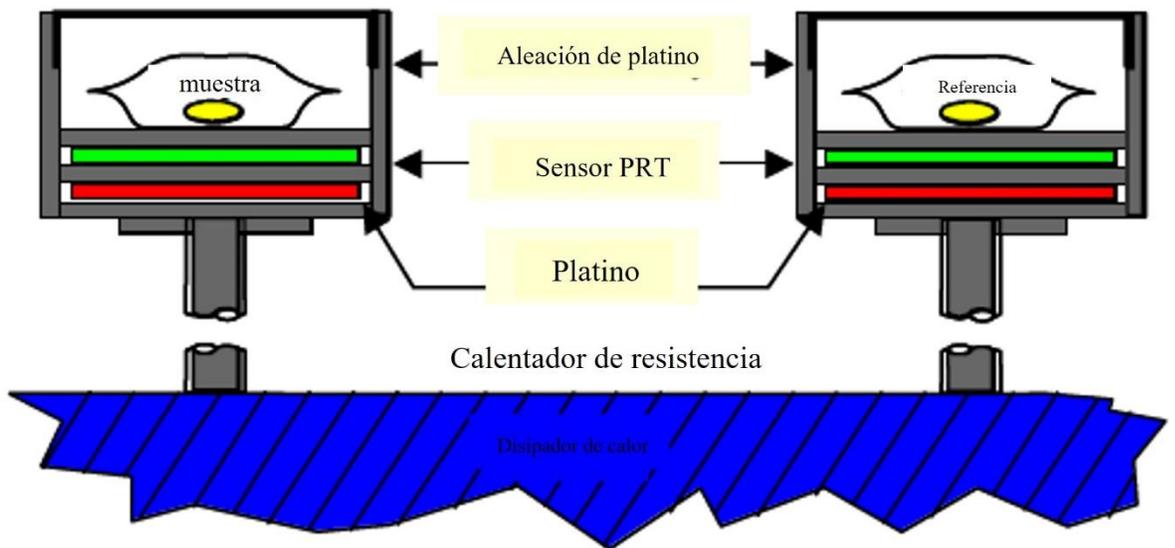


Figura 2.6 Representación del sistema DSC. (Schick, C., 2009).

Durante estos cambios en la entalpía se puede detectar el punto de fusión, la transición vítrea, o la evaporación de la muestra. Y los cambios exotérmicos que se pueden detectar son la cristalización y descomposición de la muestra cómo se indica en la Figura 2.7.

La transición vítrea de los polímeros amorfos y de termoplásticos semicristalinos marca el cambio de un estado vítreo o “inelástico” a uno más elástico similar al del caucho o “estado elástico de entropía” (Ehrenstein *et al.*, 2012).

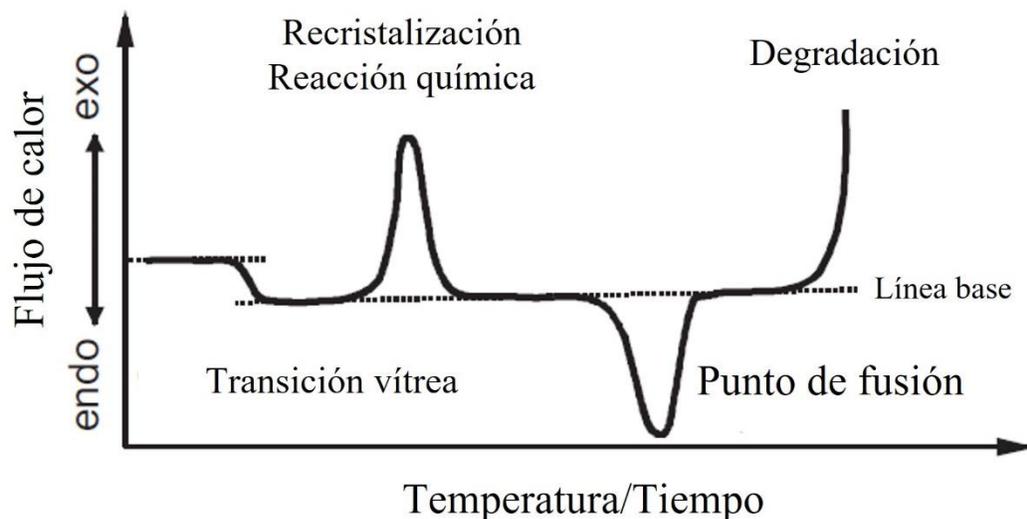


Figura 2.7 Representación de la identificación de los cambios del Flujo de calor vs Temperatura/Tiempo (Ehrenstein *et al.*, 2012).

Como se menciona anteriormente, uno de los factores más esenciales en el análisis térmico de materiales es la masa del material, ya que este tipo de análisis se realizan con respecto a la diferencia en pérdida de masa (TGA *Thermogravimetric Analysis*) y las distintas transiciones de liberación y absorción de calor mediante DSC. TGA es una técnica comúnmente empleada en investigaciones de descomposición térmica de biomasa. Podemos, por ejemplo, utilizar este enfoque para investigar el pirólisis de compuestos en diversas circunstancias y velocidades de calentamiento. En determinadas situaciones, la medición instrumental puede dar como resultado un termograma, a partir del cual resulta la termogravimetría diferencial (DTG *Difference Thermogravimetric ratio*), a partir de la cual se forman suposiciones sobre las velocidades de reacción y las diversas fases del tratamiento térmico en términos de pérdida de masa (Ehrenstein *et al.*, 2012).

La motivación para este tipo de evaluación es la fluctuación en el peso de la muestra causada por el tratamiento térmico. Se perderá masa como resultado del procedimiento de calentamiento por la presencia de volátiles o la descomposición y esta pérdida de peso generalmente se evalúa utilizando una micro balanza; este

concepto puede verse en la Figura 2.8a donde se representan esquemáticamente los componentes clave del análisis TGA. El análisis TGA también se puede combinar con el análisis de calorimetría DSC para proporcionar un análisis térmico más completo ya que permite mostrar las transiciones endotérmicas y exotérmicas del material con respecto al aumento de temperatura. En ambos casos, el análisis se realiza con una muestra a la que se le aplicará el tratamiento térmico y una muestra de referencia (de Blasio, 2019). Como se mencionó, estas dos técnicas se pueden hacer simultáneamente, es por eso por lo que hoy en día se utilizan equipos en los que podemos realizar esta técnica al mismo tiempo, un ejemplo de este equipo se puede ver en la Figura 2.8 b que es un TGA/DSC de Mettler Toledo. En la Figura 2.8c podemos ver un termograma de ejemplo en el que se representa la curva TGA (negro) y DSC (azul) de una muestra respecto a la temperatura.

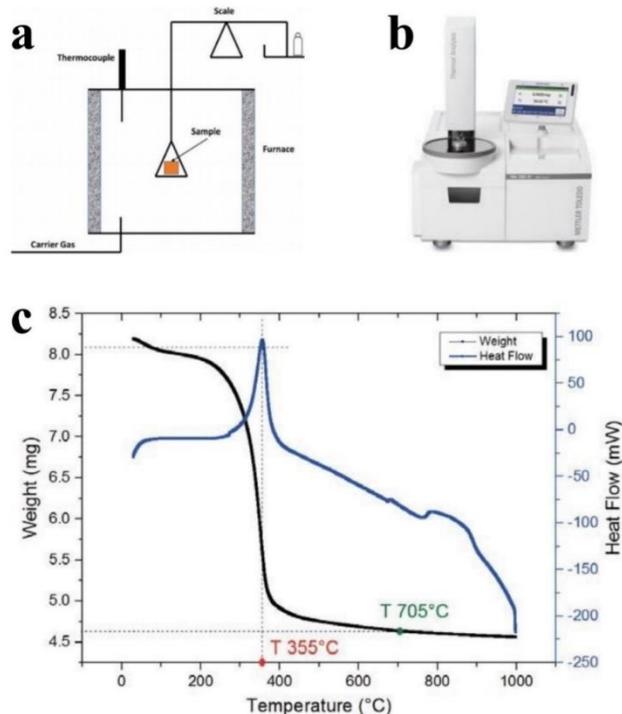


Figura 2.8 (a) Principio de la técnica DSC, (b) Equipo que se usa para realizar DSC y (c) Ejemplo de gráfica DSC y TGA (de Blasio., 2019)

La movilidad de las cadenas es más grande arriba de la transición vítrea, y debido a este cambio se puede observar como si se diera un paso en la capacidad

calorífica. Por convención la temperatura de la transición vítrea T_g ocurre a la mitad del cambio en el calor específico. Los termoplásticos amorfos pasan a través de varios cambios de propiedades en el rango de la transición vítrea, pero en los termoplásticos semicristalinos estos cambios no son tan notorios debido a la presencia de fases cristalinas sin derretir y éstas dependen de la cristalinidad, esa es la proporción de la fase cristalina.

El punto de fusión ocurre cuando un sólido o un estado cristalino cambian a un estado líquido, durante este proceso no hay pérdida de masa ni existe un cambio químico. Se acompaña de un cambio endotérmico de la entalpía, como se puede ver en la Figura 2.8. En los polímeros el rango del punto de fusión es determinado por su estructura y las características dependen en su mayoría de la historia térmica y mecánica de la muestra.

Esta técnica se ha usado para la identificación de reacciones endotérmicas para la caracterización de los polímeros conforme a sus propiedades. Las temperaturas de transición de fases características pueden ser afectadas por el grado de polimerización o por los aditivos e impurezas, así como el tamaño de partícula (Majewsky, *et al* 2016).

La técnica de DSC también se usa para determinar las propiedades térmicas de las mezclas basadas en el PP y polietileno con el fin de revelar los rangos de los comportamientos de la cristalinidad de los componentes a diferentes temperaturas, mientras que el TGA se encarga de determinar las características de degradación de la mezcla en términos de la inducción (Wong, Lam, 2002).

Las cinéticas de la cristalización isotérmica y exotérmica también se determinan por DSC (Mucha, y Królikowski, 2003). Con el DSC se puede determinar la temperatura a que el PP empieza a perder masa para así determinar el grado de degradación que presenta el material a temperaturas más altas de su punto de fusión (Golebiewski, y Galeski, 2007). En la Figura 2.9 se puede observar un DSC y un TGA para nano compuestos del PP bajo flujo de aire. Se puede ver un efecto

exotérmico muy pronunciado en los 215 °C, en este pico aún no hay pérdida de masa y es típico en polipropileno con un estabilizador débil. Ya arriba de los 245 °C se puede observar el pico de reacciones exotérmicas relacionadas a la pérdida de masa, en este caso la pérdida de masa se debe a la termo oxidación (Golebiewski, y Galeski, 2007).

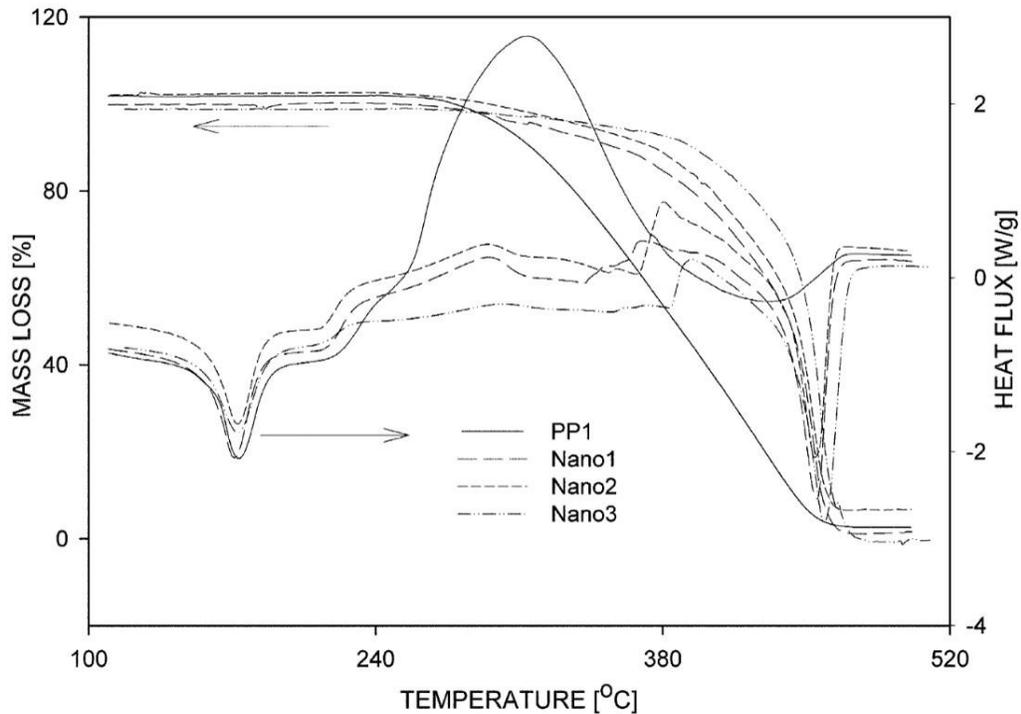


Figura 2.9 DSC y TGA de nano compuestos de polipropileno según Golebiewski, y Galeski., 2007.

En la Figura 2.10 se muestran diferentes curvas de DSC para i-PP puro e i-PP con varios rellenos previamente cristalizados a una temperatura de 128 °C. A los 164-167 °C las curvas que aparecen son de fusión haciendo que los valores del grado de cristalinidad se encontraban en el estrecho rango de 35 a 45% (Mucha., 2003). Los principales usos del DSC y TGA en PP es para identificar las temperaturas en las que se produce una transición ya sea de pérdida de masa o de cristalización, en este trabajo se usa DSC y TGA para observar los cambios físicos y térmicos del material.

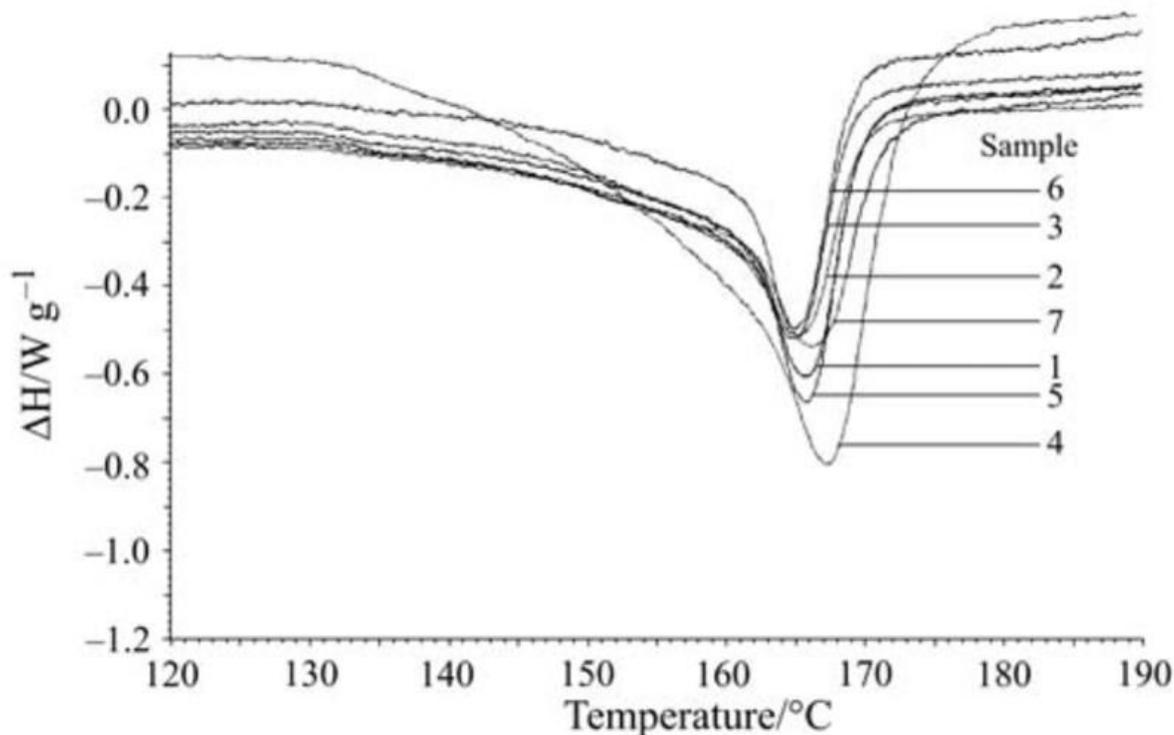


Figura 2.10 DSC de i-PP puro e i-PP con aditivos. (Mucha y Królikowski., 2003).

2.7. Pruebas mecánicas; Ensayos de tensión y flexión.

Las pruebas mecánicas son utilizadas para la selección de materiales en aplicaciones de ingeniería, las propiedades mecánicas son frecuentemente incluidas en las especificaciones de los materiales para garantizar su calidad, estas características usualmente se miden durante el desarrollo de nuevos materiales y procesos para poder compararse con materiales y procesos diferentes y antiguos (Gianola, y Eberl., 2009). Estas técnicas son usadas generalmente para conocer la resistencia mecánica y la elasticidad de un material. La fuerza se mide en términos de la tensión necesaria para causar una deformación plástica apreciable o la tensión máxima que un material pueda soportar. También se puede medir la ductilidad del material, que es una medida de la deformidad de un material antes de que se fracture.

La elasticidad es una propiedad de completa e inmediata recuperación desde un desplazamiento impuesto al liberar una carga previamente aplicada. También se le conoce como la ley de Hooke, la cual se expresa como (6):

$$\delta = \kappa P \quad (6)$$

Donde κ es la constante de proporcionalidad (expresada en Newtons sobre metro N/m) entre la carga P (en pascuales) y δ es el desplazamiento que esta produce.

El módulo de Young es la relación entre la tensión principal (σ) en una dirección (en este caso x) y la deformación correspondiente en el rango elástico en la misma dirección (ϵ_x); se llama así por Thomas Young quien la identificó como una propiedad importante de los materiales, también conocida como el módulo elástico (Keaton., 2011). Para i-PP el módulo de Young depende de la cristalinidad y la temperatura, como se puede observar en la Figura 2.11 (Li, *et al.*, 2020).

El ensayo de tensión consiste en que el extremo de una probeta es sujetado en un marco de carga mientras que el otro extremo es sometido a un desplazamiento δ . Un transductor conectado en serie con la probeta proporciona una lectura electrónica de la carga $P(\delta)$ correspondiente al desplazamiento. Algunos equipos utilizan la carga en vez del desplazamiento como variable controlada en cuyo caso el desplazamiento $\delta(P)$ se monitoriza en función de la carga (Li, *et al.*, 2020)..

Las medidas de ingeniería de esfuerzo-deformación se escriben como σ_e y ϵ_e respectivamente y están determinados por las medidas de carga y la deflexión utilizando el área A_0 de la sección transversal del espécimen original y la longitud L_0 , de la manera de (7) (Li, *et al.*, 2020):

$$\sigma_e = \frac{P}{A_0}, \quad \epsilon_e = \frac{\delta}{L_0} \quad (7)$$

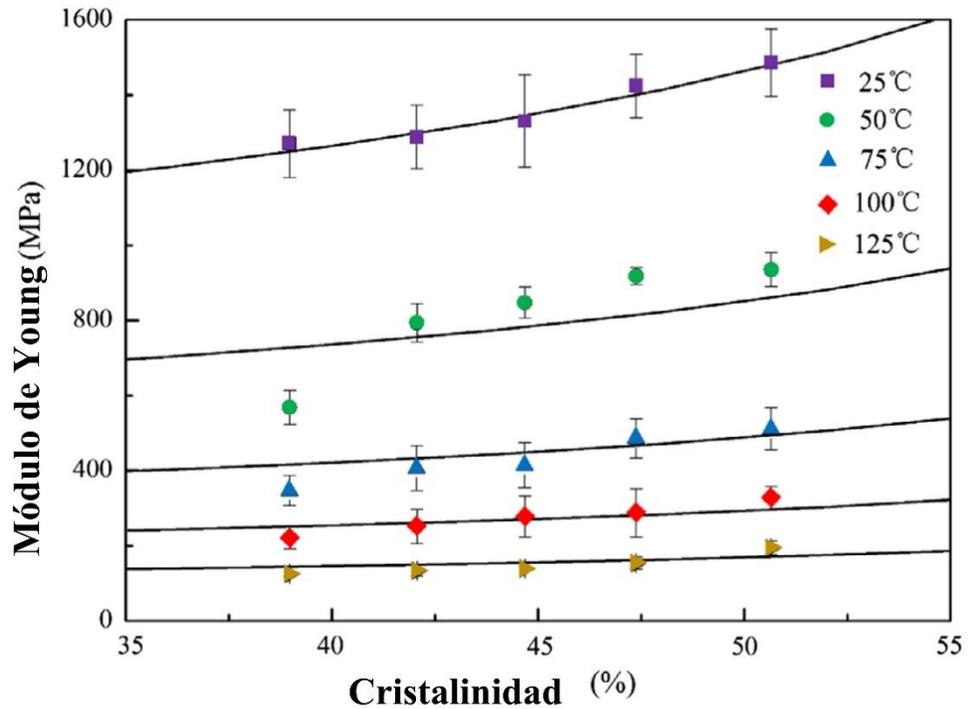


Figura 2.11 Módulo de Young en función a la cristalinidad para i-PP a diferentes temperaturas. (Li, J *et al.*, 2020).

El esfuerzo σ_e se grafica contra la deformación (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). La curva de esfuerzo-deformación en la parte de abajo obedece la ley de Hooke de tal manera que la tensión es proporcional a la deformación siendo la constante de proporcionalidad el módulo de Young que se denota como E . Quedando la tensión $\sigma_e = E\epsilon_e$. (Li, *et al.*, 2020).

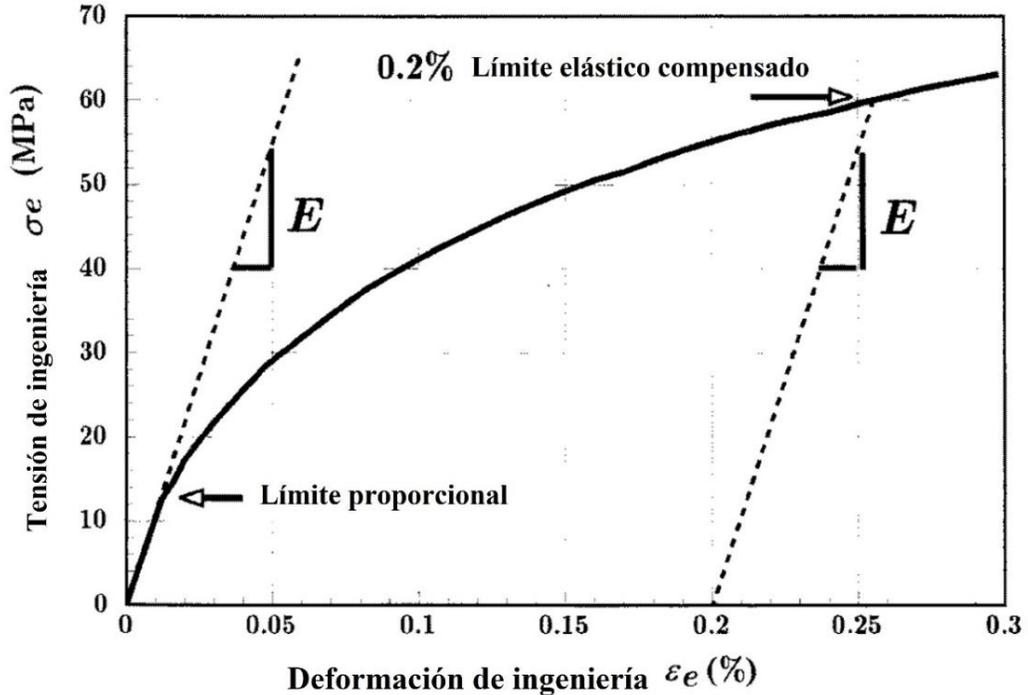


Figura 2.12 Región de baja deformación de la curva de esfuerzo-deformación de ingeniería para el cobre policristalino, esta curva es típica de los metales dúctiles. (Roylance.,2001).

Conforme se aplica una fuerza sobre un material, la reacción después de pasar el límite de elástico es desviarse de esta línea de proporcionalidad pasando al límite plástico, en esta etapa el material tiene un reajuste de su estructura molecular que consiste en el movimiento estructural a una nueva posición de equilibrio. Esta plasticidad requiere que las moléculas tengan alta movilidad, los materiales que carecen de esta movilidad suelen ser frágiles y no dúctiles. La curva de esfuerzo-deformación de los materiales frágiles es lineal a lo largo de su rango de deformación terminando finalmente en una fractura (Roylance.,2001).

En este caso el límite elástico es el valor del esfuerzo a la cual el material experimenta una deformación residual permanente que no se pierde al momento de la liberación de la carga. Esta deformación cuando es inducida por una carga conocida puede ser determinada trazando una línea de descarga desde el punto

más alto alcanzado en la curva en esa tensión hasta el eje de deformación, trazada con una pendiente igual a la de la línea de carga elástica inicial ya que el material se descarga elásticamente sin ninguna fuerza que mueva la estructura molecular a su posición original. La curva de esfuerzo-deformación ingenieril debe de interpretarse con precaución al pasar el límite elástico ya que se está usando un área de la sección transversal, al pasar el límite plástico se pueden sufrir deformaciones irreversibles por lo que el área de la sección transversal podría no ser la misma. Un mejor acercamiento en el que se use un área A que abarque toda el área del material tendría una tensión verdadera $\sigma_t = \frac{P}{A}$. Lo que nos permitiría tener una medida más directa de la respuesta del material. Al cambiar el área por un área total, también se debe aplicar el mismo cambio en la deformación y este cambio en la longitud se puede ver como un dL que se divide por la L actual (ecuación 8) (Roylance.,2001).

$$d\epsilon_t = \frac{dL}{l} \rightarrow \epsilon_t = \int_{l_0}^L \frac{1}{L} dL = \ln \frac{L}{L_0} \quad (8)$$

Esto se llama la tensión "verdadera" o "logarítmica". Después del límite plástico el material que fluye con un cambio insignificante de volumen y el aumento de longitud se compensa con la disminución de la sección transversal y esta restricción de volumen puede escribirse de la manera (Roylance.,2001):

$$dV = 0 \rightarrow AL = A_0L_0 \rightarrow \frac{L}{L_0} = \frac{A_0}{A} \quad (9)$$

La relación L/L_0 es la relación de extensión y se denota como λ . Usando esta relación se puede desarrollar la relación entre las medidas de esfuerzo y deformación ingenieril y las medidas verdaderas (Roylance.,2001).

$$\sigma_t = \sigma_e(1 + \epsilon_e) = \sigma_e\lambda, \quad \epsilon_t = \ln(1 + \epsilon_e) = \ln \lambda \quad (10)$$

Estas ecuaciones sirven para generar la curva de esfuerzo-deformación verdadera

que se muestra en la Figura 2.13. Posterior del límite elástico la curva, en materiales dúctiles, carecería de sentido, debido al crecimiento exponencial. Sin embargo, para el caso del PP no será necesaria la curva verdadera (Roylance.,2001).

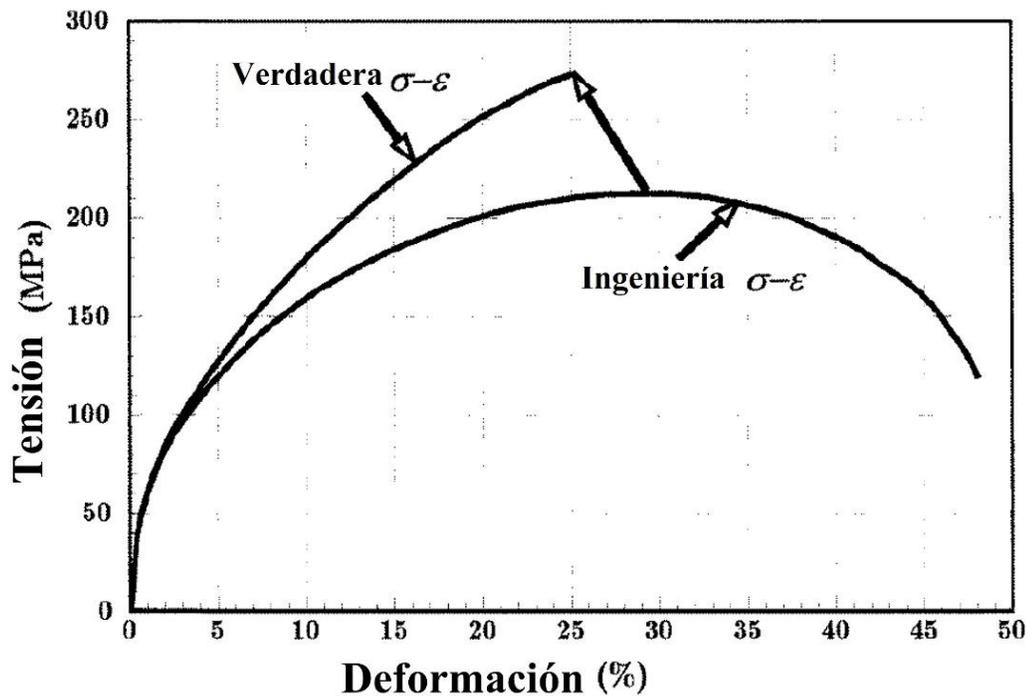


Figura 2.13 Comparación de las curvas de esfuerzo-deformación verdaderas e ingenieril. (Roylance, 2001).

El ensayo de flexión se utiliza para determinar la flexión o plegado de un material. Consiste en colocar una muestra entre dos puntos o soportes e iniciar una carga mediante un tercer punto (Figura 2.14) o con dos puntos, lo que se denomina respectivamente ensayo de flexión de 3 y de 4 puntos (Roylance.,2001).

El esfuerzo y la deformación máximas se calculan mientras se incrementa la carga aplicada. Los resultados se presentan en un formato gráfico con resultados expresados en tablas, que para las muestras que se fracturan incluyen la resistencia a la flexión y para las muestras que no fracturadas, incluyen el límite elástico (Flexural Strength Testing, n.d.).

Se asume que el material es uniforme a lo largo del espesor porque se trata de materiales compuestos unidireccionales o materiales isotrópicos. En estas circunstancias, la tensión normal varía linealmente desde un máximo en compresión en una superficie hasta un máximo igual en tensión en la otra superficie, pasando por cero en el plano medio, que suele llamarse eje neutro. Esta tensión máxima está dada por la siguiente ecuación (Roylance.,2001):

$$\sigma = \frac{6M}{bh^2} \quad (11)$$

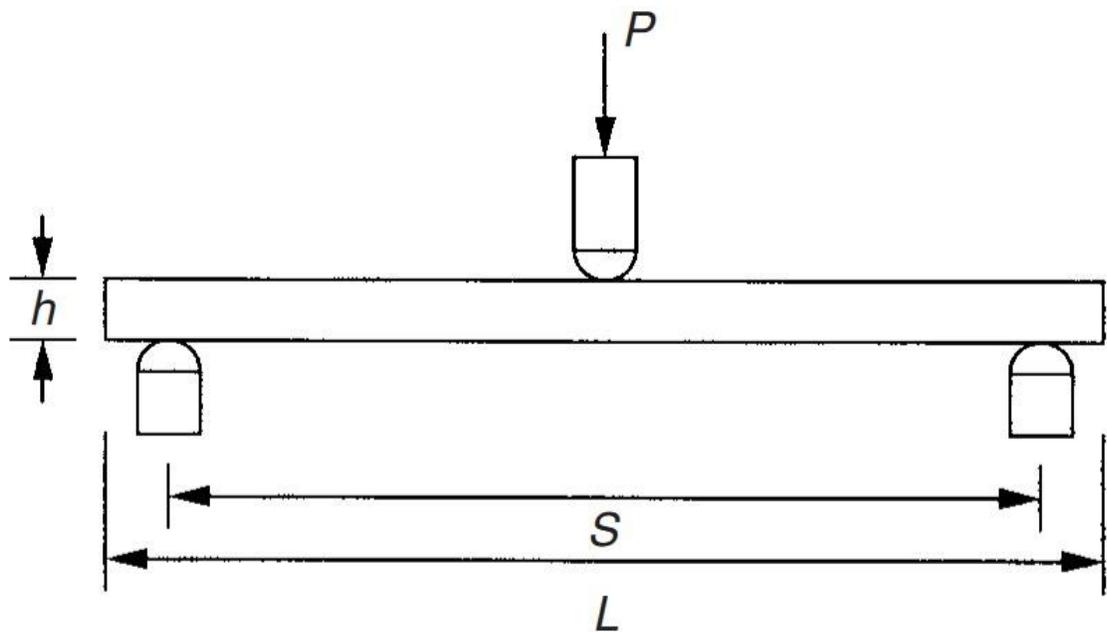


Figura 2.14 Diagrama del ensayo de flexión donde se representa la longitud de la muestra como L, la longitud entre puntos S, la carga P y la altura del ancho de la muestra h. (Hodgkinson., 2000).

Donde M es la magnitud del momento flector siendo b y h la anchura y el espesor de la muestra respectivamente. La distribución del esfuerzo cortante es parabólica con máximo en el eje neutro y con cero en las superficies exteriores de la muestra,

el valor máximo viene dado por la ecuación (Hodgkinson., 2000).

$$\tau = \frac{3F_s}{2bh} \quad (12)$$

Siendo F_s el esfuerzo cortante en la sección transversal de la muestra. La resistencia a la flexión es la tensión en la superficie de la probeta en el momento del fallo, que es acompañada de la rotura de las fibras. La resistencia a la flexión se calcula empleando el momento de flexión máximo correspondiente a la carga de rotura (Hodakison., 2000).

La norma D638-03 está diseñada para las características mecánicas de los plásticos reforzados y no reforzados en la forma de probetas estándares con forma de mancuerno. La probeta debe tener las dimensiones que se muestran en la Figura 2.15, en esta norma se encuentran las condiciones de trabajo de los equipos para realizar las pruebas de tensión y flexión que se pide en la industria automotriz, así como otras (Hodgkinson., 2000)..

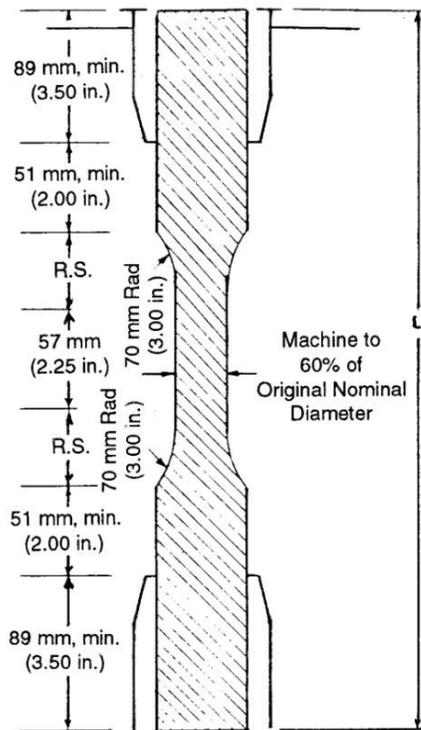


Figura 2.15 Diagrama de dimensiones de Probeta según la norma D638-03. (ASTM D638-00).

Los ensayos de tensión y flexión son comúnmente utilizados en la industria automotriz para desarrollar materiales que cumplan especificaciones para el ensamblado o estándares de calidad. También se usa, por ejemplo, para describir el comportamiento de flexión de materiales con base PP al que se le han agregado compuestos y se desea conocer las propiedades mecánicas de este compuesto del PP relleno de microesferas de vidrio y la Poliamida 6, como se muestra en la Figura 2.16.. Se puede observar el ensayo de tensión de 4 materiales los cuales varían en el porcentaje de relleno, todos los materiales presentan un módulo elástico inicial similar, que incrementa en función de la cantidad de relleno (Meddad, A y Fisa., 1997).

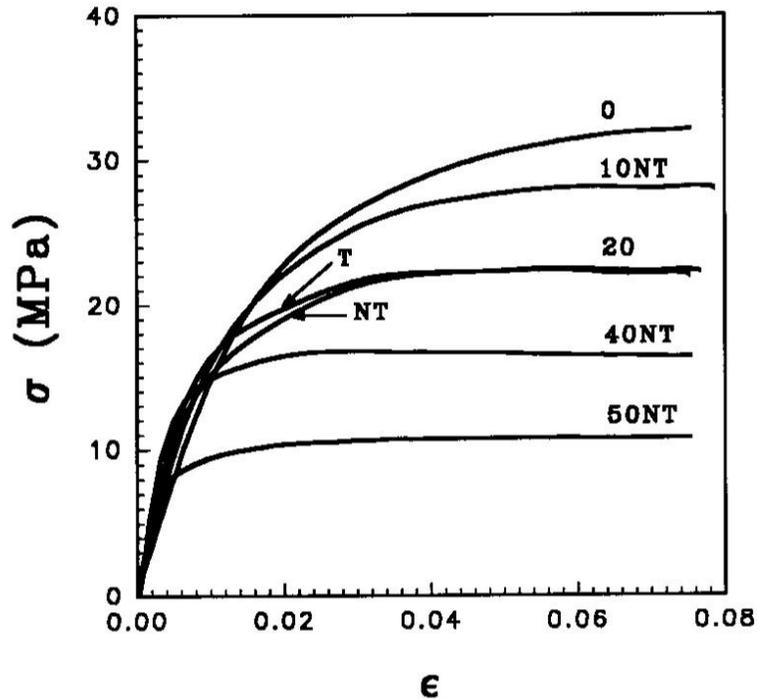


Figura 2.16. Curvas de esfuerzo-deformación de compuestos de PP con diferentes grados de relleno de microesferas de vidrio y poliamida 6. (Meddad, A y Fisa., 1997).

El límite elástico decae si el relleno aumenta y tanto la tensión como la deformación en la que el material deja de ser elástico decae cuando aumenta el relleno. De manera similar en este trabajo se compara los límites elásticos y plásticos en correlación con la adición de compuestos y cambios térmicos, con la función de determinar la pérdida de compuestos en el material por efecto de la temperatura (Meddad, A y Fisa., 1997).

En la Figura 2.17. se puede observar un ejemplo de ensayo de flexión, esta corresponde al PP híbrido auto reforzado, se pueden ver las curvas representativas de deformación del material. Todas exhiben dos regímenes diferentes, una cuasi lineal seguida de una región no lineal debido al daño homogéneo. A la tensión máxima le sigue una disminución de la tensión con la deformación, donde es evidente que a más tensión los regímenes cuasi lineales son más largos y afectan

considerablemente las propiedades de flexión. En este trabajo se seguirá una metodología similar para observar los límites plásticos del material.

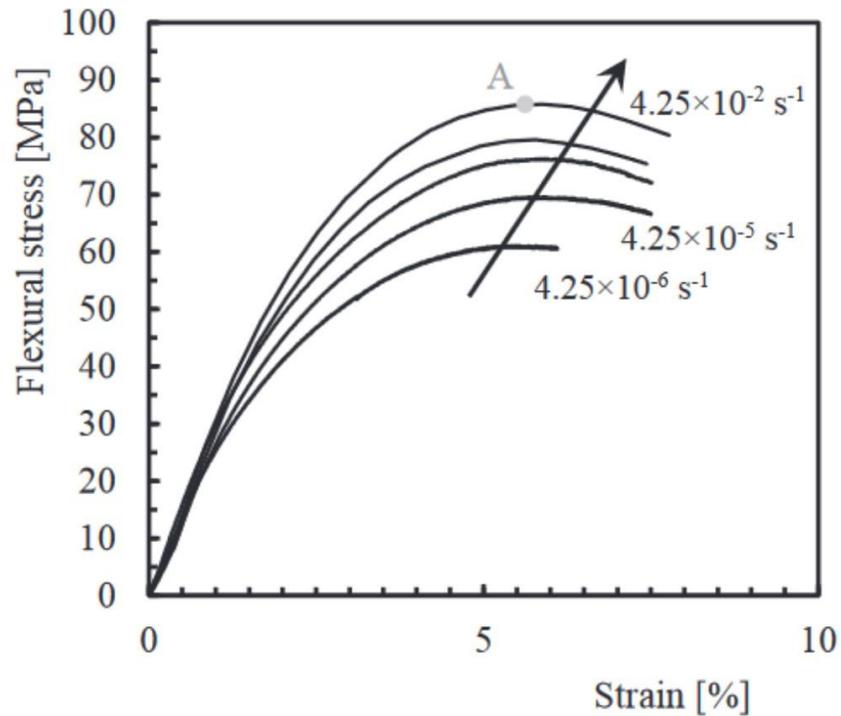


Figura 2.17. Curvas representativas de deformación de un material del PP compuesto. Reis, *et al.*, 2019).

2.8. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

La región infrarroja ocupa una pequeña parte del espectro de radiación electromagnético, entre la región ultravioleta y la región de radiofrecuencias de baja energía como se puede observar en la Figura 2.18.

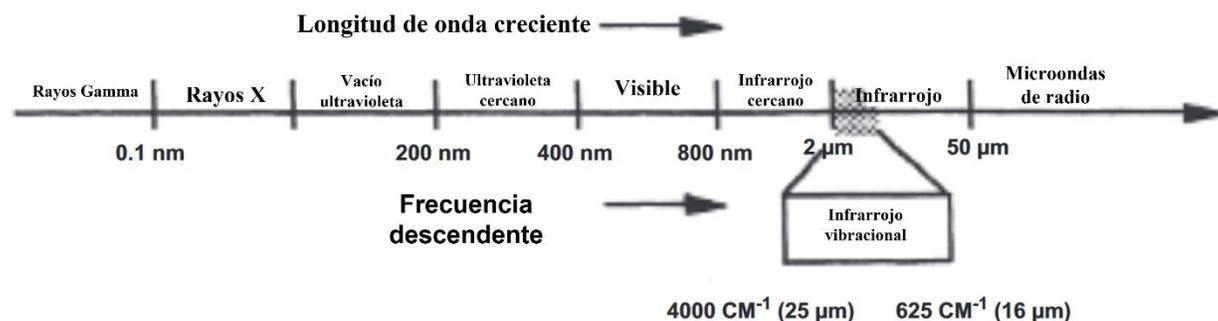


Figura 2.18 Diagrama del espectro electromagnético con énfasis en el rango del infrarrojo. (Thompson., 2018).

En el análisis del espectro infrarrojo se reportan bandas de absorción tanto en unidades de frecuencia como en unidades de longitud de onda, expresadas en cm^{-1} que equivalen a ciclos por centímetro. Mientras que la longitud de onda se expresa en micrómetros (μm) (Thompson., 2018).

La energía de la radiación electromagnética es inversamente proporcional a la longitud de onda y directamente proporcional a la frecuencia, entonces la frecuencia aumenta a medida que la longitud de onda disminuye (ecuación 13). Entre más grande sea la frecuencia, más energética es la radiación (Thompson., 2018).

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad (13)$$

Donde $\nu = \frac{c}{\lambda}$, λ es la longitud de onda, c es la velocidad de la luz ($3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$), h es la constante de Planck ($6.63 \times 10^{-27} \text{ erg s}$) y ν es la frecuencia en Hz (Thompson., 2018).

El espectro infrarrojo de los compuestos orgánicos, también conocido como la región del medio infrarrojo identifica bandas de absorción con diferentes intensidades y formas, en el rango de los 4000 cm^{-1} y los 625 cm^{-1} . Cada compuesto orgánico tiene su propio espectro infrarrojo y se le puede considerar como una huella digital de la molécula. Sin embargo, para que la coincidencia entre dos

espectros sea válida, los compuestos tienen que ser de pureza y condiciones experimentales similares (Urbaniak-Domagala., 2012).

Los enlaces químicos no son entidades rígidas, se encuentran en constante vibración, comúnmente las moléculas son representadas como pelotas conectadas por resortes, donde las pelotas son los átomos y los resortes son los enlaces químicos. Estas vibraciones se consideran movimientos simétricos o antisimétricos, que pueden presentarse dentro y fuera del plano de la molécula. En la práctica la mayoría de las moléculas tienen estructuras no lineales, excepto donde un grupo funcional específico genera un arreglo lineal predominante a los átomos que lo componen. Los modelos se describen en función de un número mínimo de vibraciones fundamentales basados en un conjunto de ejes de tres coordenadas a las que se conoce como modos normales de vibración (Chércoles, *et al.*, 2009). Todas las posibles variables de los movimientos vibracionales de la molécula se pueden reducir a un mínimo que se puede expresar en este conjunto de tres ejes de la forma de la ecuación (14).

$$\begin{aligned} \text{Número de modos normales} &= 3N - 6 \text{ (no lineal)} \\ \text{Número de modos normales} &= 3N - 5 \text{ (lineal)} \end{aligned} \tag{14}$$

Donde N es el número de componentes en la molécula (Coates., 2000).

Las vibraciones pueden involucrar un cambio en la longitud del enlace que es a lo que llamamos tensión o vibración de tensión (*stretching* en inglés) y si presentan este cambio en el ángulo se llaman vibración de flexión (*bending* en inglés), estas vibraciones de flexión son subdivididas en modo de tijera o scissoring (Figura 2.19 a), modo de balanceo o rocking (Figura 2.19 b), modo de cabeceo, cabeceo fuera del plano o *wagging* (Figura 2.19 c) y torsión, torsión fuera del plano o *twisting* (Figura 2.19 d). El modo de tijera (*scissoring* en inglés) se produce cuando los enlaces se mueven con dirección al frente y posterior, deformando el ángulo de valencia, manteniendo el átomo central de la molécula en la misma posición. El movimiento de balanceo o *rocking* consiste en movimientos de balanceo lateral,

mientras que los átomos se quedan en el mismo plano. Para el movimiento de torsión o *twisting*, los enlaces giran lejos del plano, pero alrededor de un átomo común. Y para el movimiento de cabeceo o *wagging* los enlaces se balancean adelante y atrás al unísono y fuera del plano del enlace (Thompson., 2018).

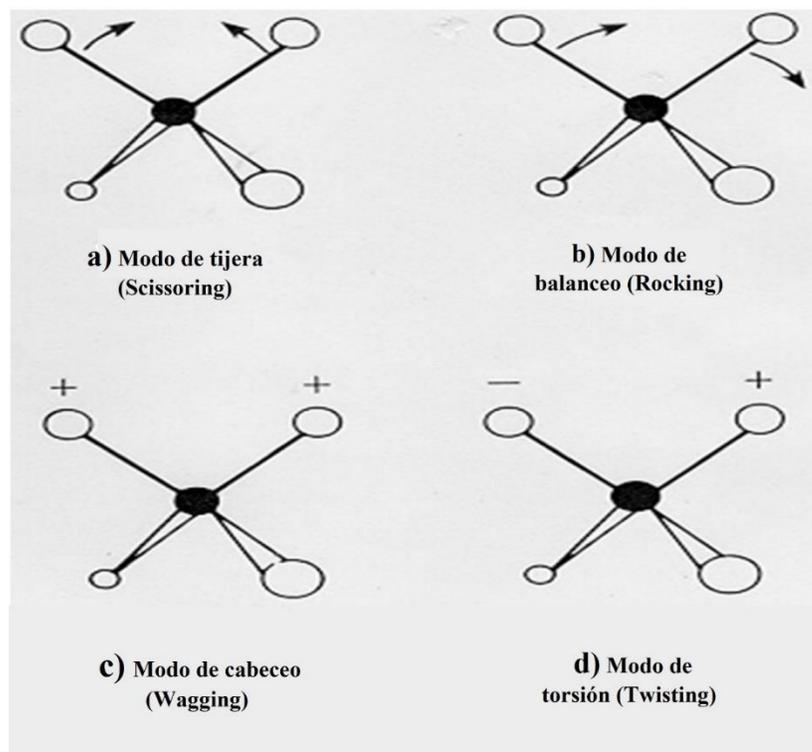


Figura 2.19 Diagrama de diferentes modos de vibración. a) Modo de vibración de tijera o scissoring, b) modo de vibración de balanceo o rocking, c) modo de vibración de cabeceo o wagging y d) modo de vibración de torsión o Twisting. (Dutta., 2017).

Un equipo de FTIR se compone, de manera general, de tres componentes básicos, la fuente de radiación, un interferómetro y un detector como se puede ver en la Figura 2.20. La fuente emite energía IR de un cuerpo negro brillante, el haz es dirigido a una apertura que controla la cantidad de energía que incide en la muestra. El interferómetro divide los haces radiantes, genera una diferencia de recorrido óptico entre los haces y genera señales de interferencia medidas como una función de la diferencia de recorridos ópticos por el detector. El interferómetro genera

señales de interferencia que llevan información espectral después de pasar a través de la muestra. En la muestra el rayo entra en el compartimiento donde esta se encuentra y el rayo se transmite o se refleja en la superficie de la muestra, dependiendo del tipo de análisis que se esté realizando (Dutta., 2017).

Los espejos se utilizan para enfocar y colimar la radiación IR, usualmente están hechos de Pyrex o algún otro material con bajos coeficientes de expansión térmica, las superficies frontales están revestidas con una delgada película de Al, Ag o Au (Dutta., 2017).

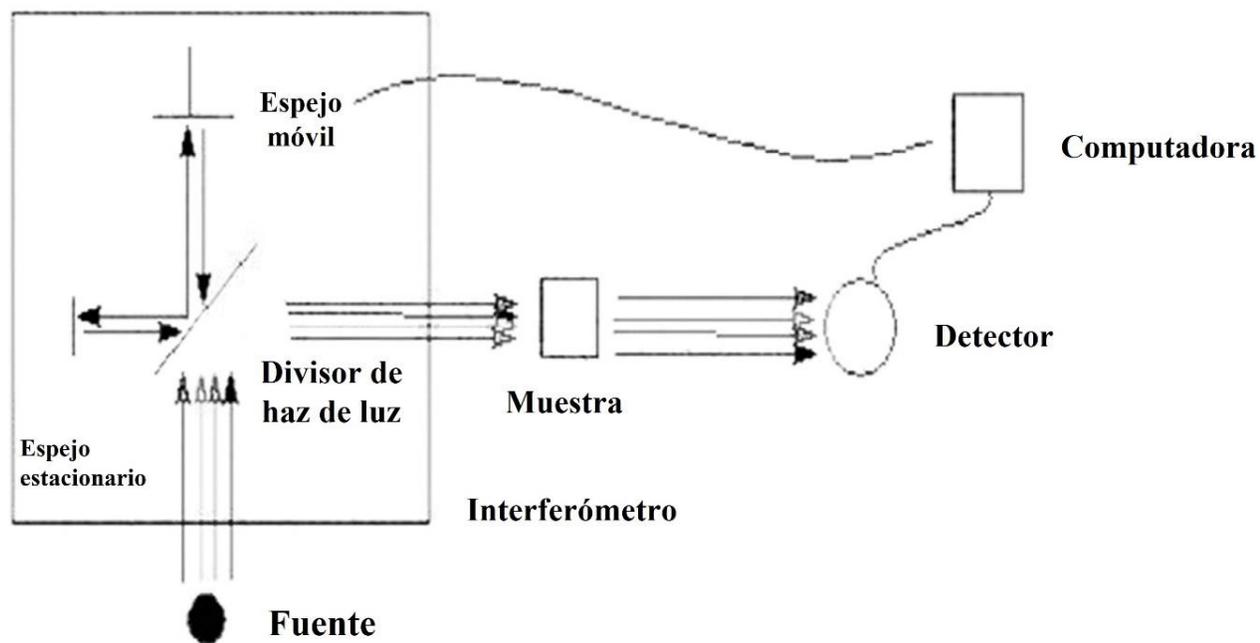


Figura 2.20 Diagrama de FTIR. (Dutta., 2017).

La caracterización de FTIR varía según la extensión de la información que se requiera, en algunos casos simplemente se requiere encontrar un grupo funcional específico, en otros casos, puede ser importante investigar la progresión de una respuesta mediante el seguimiento de la eliminación o reaparición de una absorción específica (Dutta., 2017).

La Figura 2.21 es un ejemplo de un espectro de FTIR, en el cual se caracterizó un

compuesto de polietileno de uso automotriz, del cual no había información sobre sus componentes. La muestra estudiada era un compuesto limpio que se coló previamente de suciedad y compuestos que no eran relevantes para el estudio y por el lado del que no había pintura. Se puede observar de color azul y de color negro el espectro de FTIR de los compuestos de polietileno, así como líneas rojas que identifican las bandas del compuesto, cada banda corresponde a un modo de vibración característico de un grupo funcional.

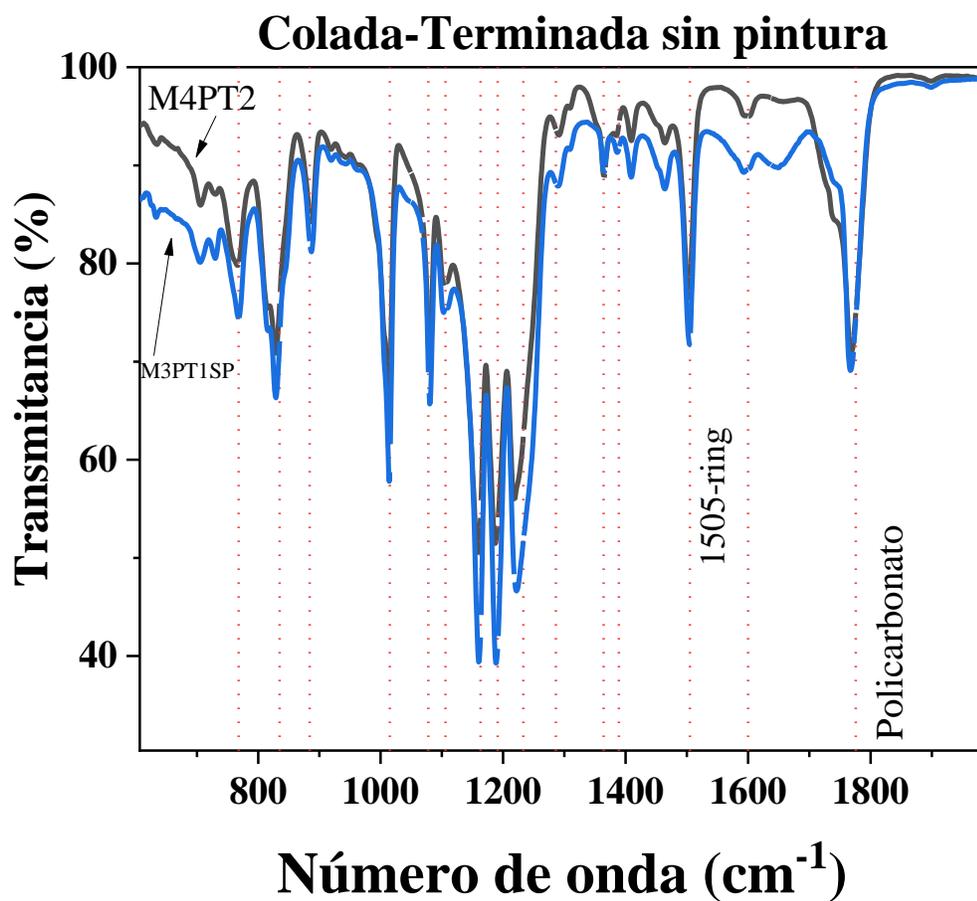


Figura 2.21 FTIR de compuestos de polietileno. (Elaboración propia)

En este trabajo se tomará una metodología similar, pero como se mencionó antes, también se observará el cambio del material al pasar por reacciones químicas y pruebas mecánicas, con el fin de observar cambios en las bandas de absorción

características de cada enlace.

2.9. Análisis morfológico: Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM *Scanning Electron Microscopy*) es una de las herramientas más flexibles para examinar y analizar la morfología de microestructuras y las caracterizaciones de composición química. Los electrones secundarios, que tienen una energía de menos de 50 eV y son producidos por interacciones inelásticas, se utilizan en la generación de imágenes. Los electrones retro dispersados se forman por dispersión elástica y responden a la composición elemental de la muestra, lo que da como resultado una diferencia de número atómico (las áreas con un número atómico más bajo serán más oscuras). En SEM se produce una imagen digital con una resolución de hasta 5 nm dependiendo de la tecnología utilizada, como con microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HR-SEM) (Renau *et al.*, 1994).

Para ser estudiadas, las muestras deben ser conductoras; de no ser así, se deben recubrir con una sustancia eléctricamente conductora. En algunas situaciones, y dependiendo de la tecnología, las muestras deben estar desprovistas de humedad, por lo que puede ser necesario un paso de deshidratación (Ul-Hamid, 2018).

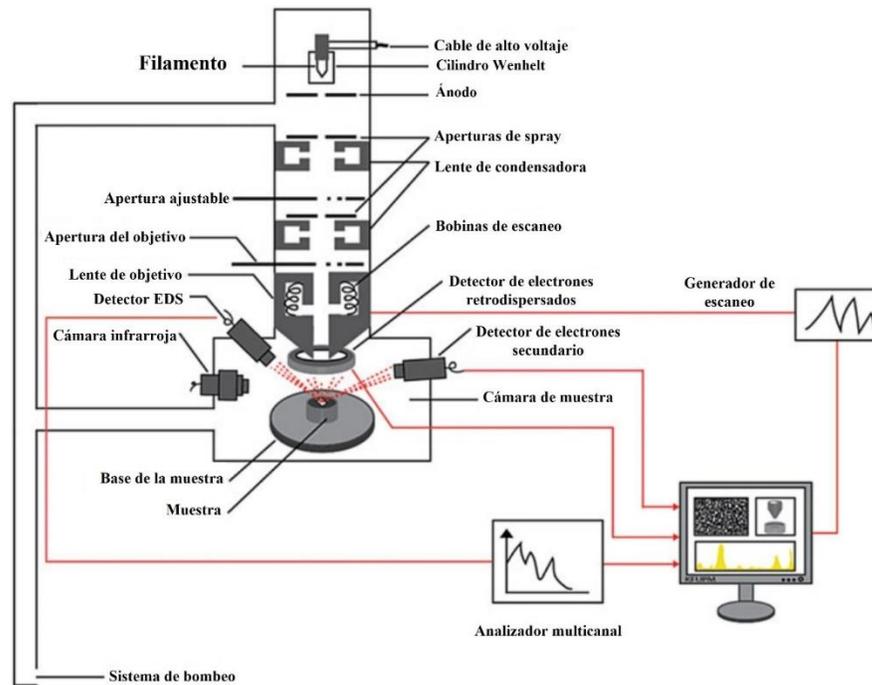


Figura 2.22 Diagrama de microscopio electrónico de barrido. (Ul-Hamid., 2018).

Los microscopios electrónicos de barrido son utilizados en el PP y en materiales con base de este polímero para identificar compuestos incluidos en las mezclas, en SEM el PP se ve con una morfología fibrosa, por lo que es fácil identificar otros materiales en mezclas con base del PP. Wang y Sheng., 2005, observó la morfología de diversos aditivos como ATP (*Advanced Thermoplastic Polymer*) en un material con base de polipropileno y los describió como estructuras fibrosas que cambian de diámetro conforme la polimerización del material. En el trabajo de Perrin-Sarazin *et al.*, 2005, se reportó un material de base PP mezclado con partículas de arcilla, se utilizó un equipo con una magnificación de 80000 x. Las partículas de arcilla que se podían observar eran escasas sólo se contaron tres y el autor especifica que las partículas de este material son semi cuantitativas. En el trabajo de Zhang *et al.*, 2010, se observó un copolímero mezclado con aditivos, en el cual se cree que la matriz de dicho copolímero es de i-PP. Además, el comportamiento de la cristalización de las mezclas reveló que para las mezclas aditivo/i-PP, en solución,

había co-cristalización entre las cadenas de polipropileno en la fracción aditivo y la fracción i-PP.

En este trabajo se utiliza el SEM para identificar los componentes de las mezclas. La figura 2.23 (a) (Zahedi *et al.*, 2013) es un ejemplo de una imagen tomada por SEM de compuestos de PP, realizados a partir de cáscara de nuez y de PP, a partir de harina de madera mezclados con organo-montmorillonitas (OMMT, 0, 3 y 5 wt. %) como agente reforzador y polipropileno maleado (MAPP, 4 y 6 wt. %) como agente de acoplamiento. En este caso la imagen de SEM se toma posterior de las pruebas mecánicas para estudiar la superficie de fractura y determinar si los compuestos agregados para que se produjera una adhesión fueron exitosos. En la Figura 2.23a se puede observar la estructura fibrosa de la base de polipropileno y partículas que no están acopladas o que están separadas de esta estructura, también hay un número contable de agujeros, éstos son pruebas de que la adhesión es poca por parte del PP con la harina de madera. La Figura 2.23 (b) también es de una superficie de fractura con 3% de OMMT, los agujeros se redujeron y esto indica una buena adhesión entre PP y harina de madera, también demuestra la efectividad del OMMT al mejorar la interacción entre estos materiales, pero la adición de OMMT altera los modos de fractura. No se muestra una imagen del material antes de las pruebas mecánicas ni una figura del material control, esto no permite hacer una comparación sobre las mejoras o los cambios en la estructura del material y el único resultado que buscan es la efectividad del OMMT, sin embargo hacer SEM para determinar esta efectividad no da un panorama amplio, ya que estos cambios se podrían observar con otros métodos y como no hay un material de control no se puede comparar si esta efectividad es útil para un cierto uso o un uso en general.

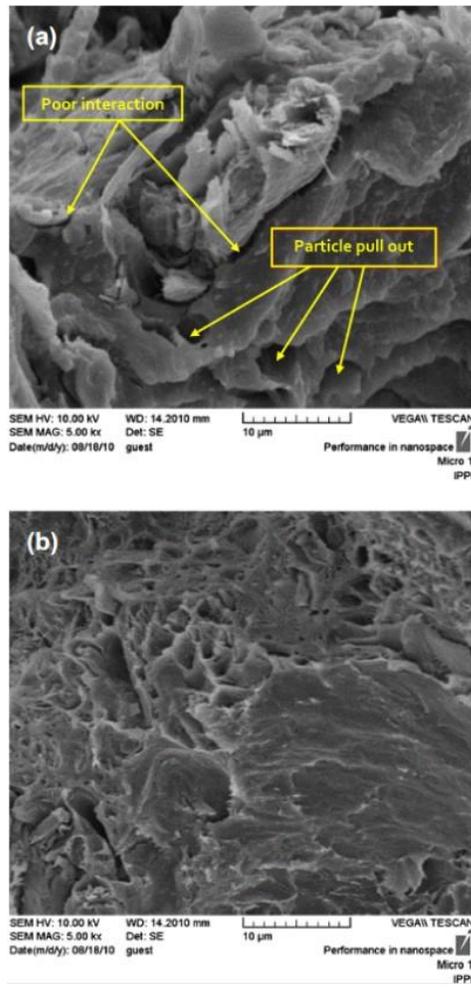


Figura 2.23 Compuestos del PP, realizados a partir de a) cáscara de nuez y del PP y (b) superficie de fractura con 3% de OMMT (Zahedi, et al., 2013).

3. Hipótesis

A través del análisis de las propiedades térmicas, mecánicas y estructurales de una pieza de desecho de automóvil que previamente fue molida, re-extruida y re-inyectada, se podrá determinar la capacidad de reciclaje y la pérdida de propiedades del material, debido a estos procesos.

4. Objetivos

4.1. Objetivo principal

Estudiar las propiedades fisicoquímicas del reciclaje de piezas de automóviles al someterse a los procesos de re-extrusión y re-inyección a través de pruebas térmicas, mecánicas y estructurales con el fin de determinar su potencialidad para el proceso de reciclaje.

4.2. Objetivos particulares

- a) Caracterizar la muestra obtenida de reciclaje por medio de la técnica de difracción de rayos X para determinar su estructura cristalina.
- b) Obtener las propiedades térmicas de las muestras por medio de la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA), para determinar las temperaturas de procesamiento y reprocesamiento.
- c) Obtener las propiedades mecánicas de las muestras fascia, PP y reprocesada utilizando los métodos de tensión y flexión.
- d) Obtener los grupos funcionales de las muestras fascia, PP y reprocesada a partir de la espectroscopía infrarroja FTIR para determinar los componentes y modificaciones debido a procesos térmicos.
- e) Analizar la morfología de las muestras después de los procesos de tensión y flexión, por medio de un análisis mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM).
- f) Estudiar los resultados para determinar la capacidad de reciclaje de las muestras.

5. Materiales y metodología

5.1. Muestras.

El proyecto fue realizado empleando fascias de automóviles obtenidas de un desmantelado de coches local en la ciudad de Querétaro. Las muestras se componen de un lado con pintura. Se usó como base i-PP (formolene 4100n, Formosa Plastics™) para estudios comparativos, el cual se sometió al mismo proceso de extrusión e inyección que las demás muestras. En la figura 5.1 se muestra un ejemplo de las diferentes probetas usadas, 5.1 (a) es la probeta control hecha de PP, 5.1 (b) es la probeta de ensayo de tensión para la muestra TPO-E-I, 5.1 (c) y (d) muestra la probeta control de PP y TPO-E-I para el ensayo de flexión respectivamente y la figura 5.1 (e) y (f) muestra la probeta de la pieza con pintura y una muestra antes de la trituración, las probetas están basadas en la norma D638-03.

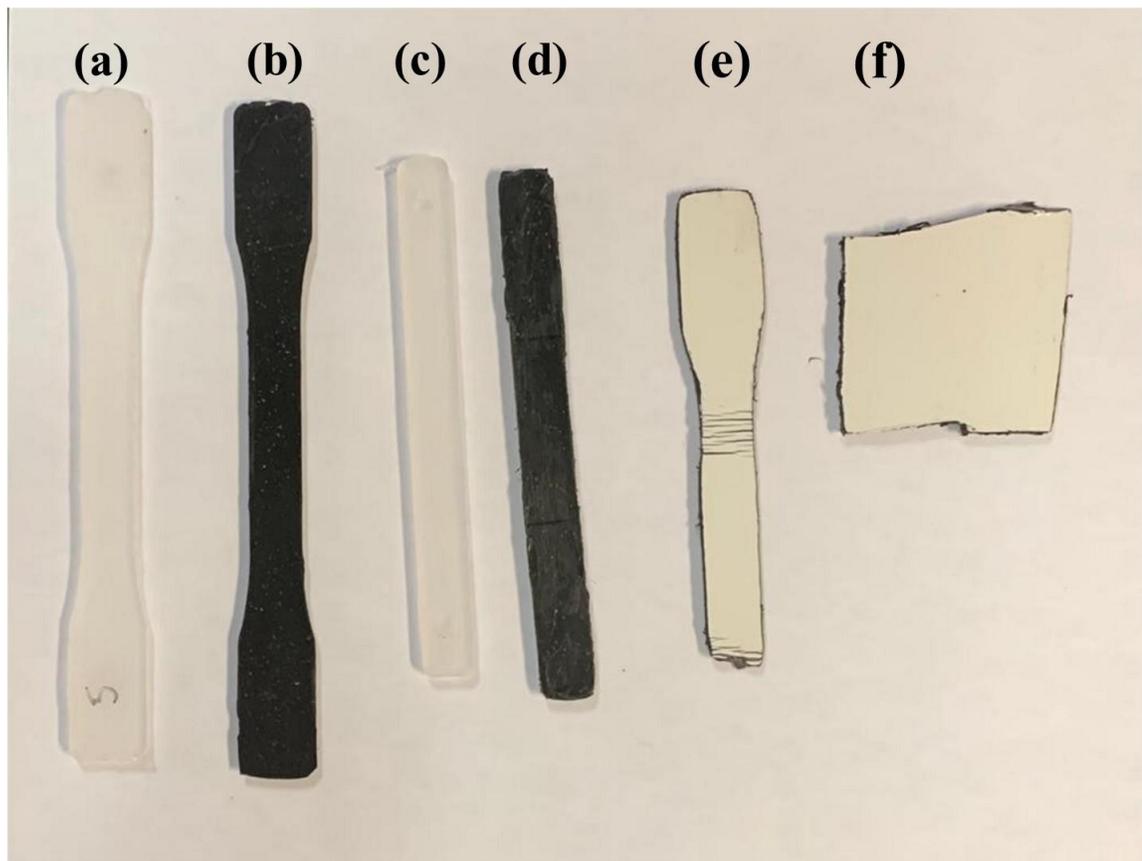


Figura 5.1(a) PP probeta para ensayo de flexión, (b) TPO-E-I probeta para ensayo de flexión, (c) PP probeta para ensayo de tensión, (d) TPO-E-I probeta para ensayo de tensión, (e) TPO-CWP probeta para ensayo de flexión ya utilizada y (f) TPO-CWP muestra cortada sin triturar. (Elaboración propia).

Los residuos de fascia son un material compuesto a base del PP, elastómero poliolefínico que puede ser EPDM a base de TPO, así como talco, minerales, negro de carbón e incluso fibra de vidrio, que se utilizan para mejorar las propiedades mecánicas de la fascia, protección UV, entre otros.

El siguiente diagrama (Figura 5.2.) muestra el proceso bajo la norma ASTM D2000 (American Society for Testing and Material) para pruebas mecánicas. Después de limpiar y triturar las fascias, estas fueron extruidas para la obtención de pellets.



Figura 5.2. Diagrama del experimento basado en la norma ASTM D2000. (Elaboración propia)

En este trabajo se obtuvieron 3 muestras para el estudio y fueron nombradas como:

- Polipropileno puro, (PP) (muestra control)
- TPO extraído de una pieza automotriz, limpiada pero aún con pintura de un lado (TPO-CWP)
- TPO de una parte automotriz, triturado, limpiado, extruido, inyectado y usado en pruebas mecánicas. (TPO-E-I)

5.2. Análisis por difracción de Rayos X

Se utilizó la técnica de difracción de rayos X para determinar las fases cristalinas, y los cambios en la calidad cristalina a causa de los procesos térmicos, estudiando los cambios en la anchura del pico a la altura media (*FWHM*) del PP, TPO-CWP, y TPO-E-I. Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron utilizando un

difractómetro Rigaku Ultima IV (Figura 5.3) que funciona a 40 kV, 30 mA con una longitud de onda de radiación CuK_α de $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$. Los difractogramas se tomaron de 5° a 80° en una escala de 2θ y un tamaño de paso de $0,02^\circ$. Se realizó un análisis de *FWHM* por medio de la técnica de ajuste de pico, y la función con una precisión del R^2 del 0.99, empleando el software *OriginPro* (Londoño-Restrepo, et al., 2019).



Figura 5.3 Difractómetro de rayos X Rigaku Ultima IV. Obtenida de CFATA-UNAM

5.3. Análisis térmico.

El análisis térmico del PP, TPO-CWP y TPO-E-I se realizó con el uso de un calorímetro diferencial de barrido DSC 1 de Mettler Toledo (Figura 5.4) y el software TA Instrument para el procesamiento de datos. Las calibraciones se realizaron con el uso de indio puro con una fusión de calor de $28,4 \text{ J/g}$ y una temperatura de fusión de $156,6 \text{ }^\circ\text{C}$. El rango de temperatura del análisis se estableció entre 30 y $400 \text{ }^\circ\text{C}$

con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Con una cápsula (*tray*) de aluminio vacía como referencia. Durante las exploraciones, el espacio que rodea la cámara de muestra se llenará con N₂. Posteriormente, se identificarán las temperaturas de inicio (T_o), temperatura de transición vítrea (T_p) y temperatura final (T_e) y entalpía de recristalización (ΔH) para cada uno. Cada experimento realizó por duplicado (Londoño-Restrepo, et al., 2019).



Figura 5.4 DSC Mettler Toledo JSM-6610LV. Obtenida de Aurum Chemicals S.A..de C.V.

5.4. Análisis mecánico

Las mediciones del PP, TPO-CWP y TPO-E-I del ensayo de tensión, se llevaron a cabo en un equipo de la marca Zwick/Roell modelo Z005 (Figura 5.5 (a)), con una celda de carga de 5000 N y mordazas de 10 KN, a una velocidad de 50 mm/min siguiendo la norma ASTM D638-03. El ensayo de flexión se realizó siguiendo el método de prueba estándar para las propiedades de tracción de plásticos ASTM D638 con 10 repeticiones, utilizando un analizador de texturas TA-

XT20 (Texture Technologies Corp., Scarsdale, NY / Stable Micro Systems, Haslemere, Surrey, UK) (Figura 5.5 (b)) con 1 mm / s como tasa de deformación, siguiendo la metodología propuesta por Rodriguez-Castellanos *et al.*, 2015.

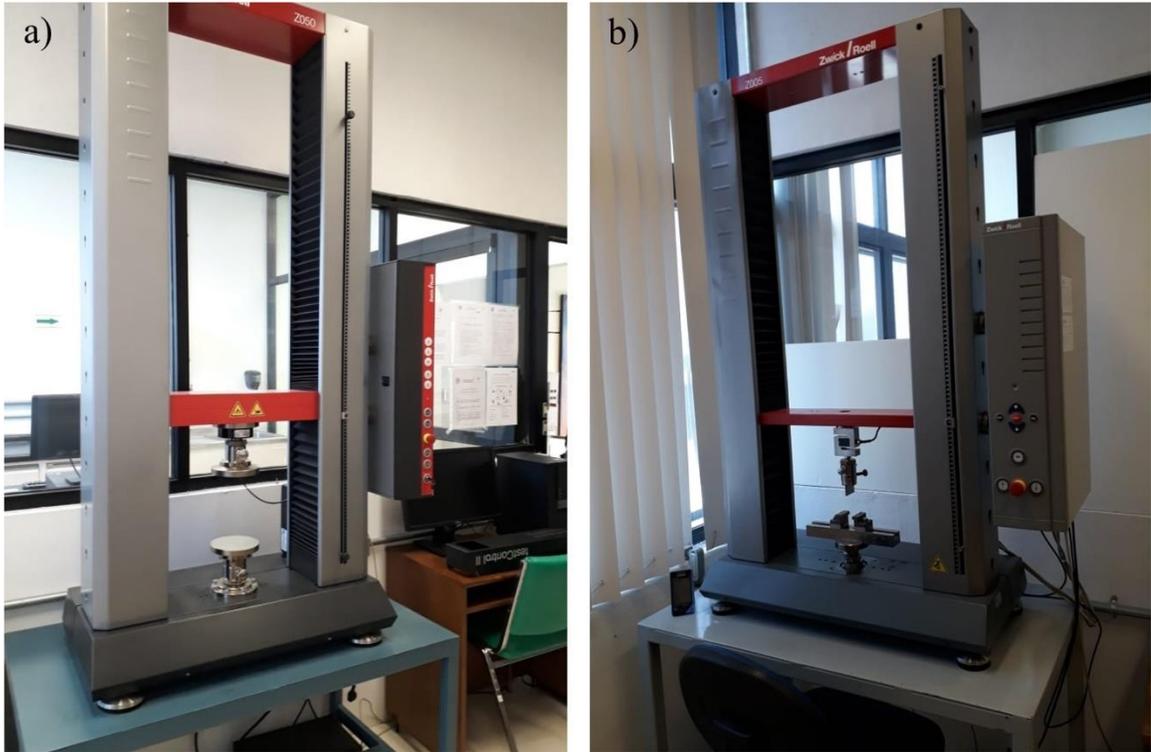


Figura 5.5 Equipos para pruebas mecánicas, a) Zwick/Roell modelo Z005, b) TA-XT20. Obtenido de CFATA UNAM

5.5. Análisis vibracional

Los espectros IR para PP, TPO-CWP y TPO-E-I fueron obtenidos por un FTIR (Perkin Elmer, Spectrum Two). Los espectros se obtuvieron en el rango de 600-4000 cm^{-1} (Figura 5.6). Se hizo con punta diamante (Londoño-Restrepo, *et al.*, 2019).



Figura 5.6 Espectrofotómetro FTIR Perkin Elmer Spectrum Two. Obtenido de CFATA-UNAM

5.6. Microscopía electrónica de barrido

Se obtuvieron imágenes SEM de las muestras PP, TPO-CWP y TPO-E-I para los cortes transversales producidos por la prueba de elongación mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido de alta resolución (HR-SEM) modelo JSM-6060LV (JEOL) como se muestra en la figura Figura 5.7. El voltaje de aceleración usado fue de 5 kV y emplea un detector de electrones secundario de bajo vacío. Las muestras fueron recubiertas de oro por deposición al vacío en que equipo y fijadas en un soporte de muestras de aluminio con cinta conductora de grafito (Londoño-Restrepo, et al., 2019).



Figura 5.7 Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6060. Obtenido de CFATA-UNAM

6. Resultados y discusiones

6.1. Análisis por Difracción de Rayos X.

La Figura 6.1 muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras PP, TPO-CWP y TPO-E-I, las cuales fueron indexadas a través de los PDF #54-1936 y #13-0558 que corresponden al PP y talco ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), respectivamente. La Figura 6.1a y b muestra los patrones de difracción de rayos X para el PP y para TPO-CWP y TPO-E-I, En la Figura 6.1b se encontró el compuesto $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ con una estructura monoclinica. En el trabajo de Leão et al., 2018, se utiliza DRX para identificar los planos cristalinos del PP cuando pasa por distintas etapas de envejecimiento viendo así sus cambios conforme a los días expuesto al medio ambiente, sin embargo a estas temperaturas ambientales el proceso de degradación es lento y si las muestras fueran mezclas o compuestos con pintura, habría una menor degradación por parte del medio ambiente, en comparación a las altas temperaturas a las que se expuso el material en este trabajo. (Este párrafo anterior debería ir en resultados) La Figura 6.1c muestra el pico situado a 17.068° asociado con el plano cristalino (0 4 0), demostrando cambios en el *FWHM* de cada muestra. El *FWHM* del PP, TPO-CWP y TPO-E-I es de 0.5393° , 0.4301° y 0.4348° , respectivamente. De acuerdo con Lara-Guevara et al., 2016, un proceso de recristalización ocurre cuando el valor del *FWHM* decrece, por lo que TPO-CWP y TPO-E-I se recristalizan por efecto de la re-extrusión. El talco exhibe una estructura laminar compuesta de una capa de magnesio-hidróxido intercalada entre dos láminas de SiO_2 . Es debido a enlaces de tipo Van der Waals que estas capas tienen la capacidad de deslizarse entre sí cuando son sometidas a un esfuerzo cortante.

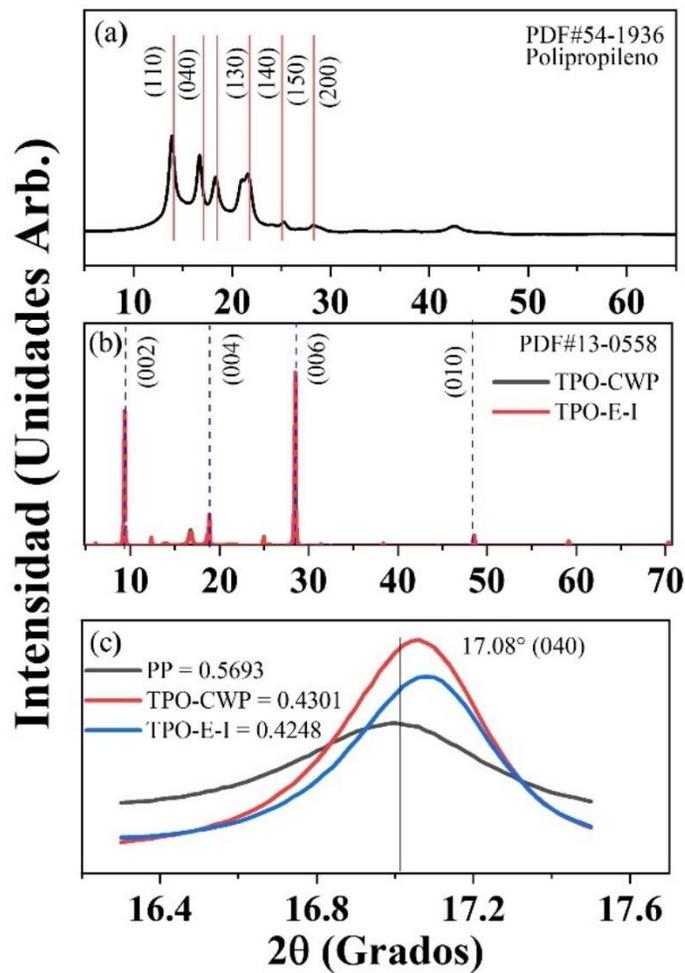


Figura 6.1 Patrones de difracción de rayos X de (a) PP, (b) TPO-CWP y TPO-E-I, y (c) Comparación en la posición de pico (040) y FWHM de las tres muestras estudiadas

6.2. Análisis térmico.

El comportamiento térmico de las muestras se presenta en la Figura 6.2. La Figura 6.2a muestra la pérdida de masa para las muestras PP, TPO-CWP, TPO-E-I. Residuos de cada muestra tomados a 500° C fueron de 0.28, 17.16 y 3.66 % de pérdida de masa respectivamente. Las muestras obtenidas de desperdicio de fascias presentaron mayores residuos debido a la presencia de sólidos, como el talco que se derrite aproximadamente a 930° C (Ariffin, A, *et.*, 2006). La gran cantidad de residuos en la muestra de TPO-E-I se debe al desprendimiento de

pintura originado en el corte de la muestra, por eso después del proceso el polvo de pintura restante fue removido en su totalidad usando una malla US 40. La Figura 6.2b muestra los termogramas DSC de las muestras del PP, TPO-CWP y TPO-E-I. En este caso se usó PP como muestra de control, esta presenta un pico de temperatura de 167.2 °C, las muestras de TPO-CWP y TPO-E-I exhiben los picos a 166.7 °C y 167.7 °C respectivamente. Esto significa que durante los primeros procesos de extrusión e inyección realizados para la obtención de la fascia (procedimiento industrial) el PP de la muestra no sufrió algún daño térmico. En el caso de la muestra extruida e inyectada, no se observa daño térmico, por lo que ambos procedimientos no dañaron la estructura del PP, lo que nos indica que durante el reciclaje de estas piezas existiera un daño térmico dependería de factores externos durante el manejo de las muestras. La Figura 6.2c muestra el comportamiento de cristalización para el PP, TPO.CWP y TPO-E-I. La muestra del PP mostró los valores más bajos de temperatura para la recristalización debido a su pureza. El incremento en la temperatura de recristalización de las otras dos muestras está relacionado a los valores efectivos debido a la presencia de componentes como el talco, en el caso de las mezclas, este parámetro se desplaza a temperaturas más altas (Wang. et al., 2012). Después de los procesos de re-extrusión y re-inyección, un polímero en fusión puede cristalizar en dos casos, si se presenta el proceso de nucleación o si las cadenas se entrelazan unas con otras. Los valores de entalpía son -107.6, -57.7, y -56.73 J · g⁻¹ , para el PP, TPO-CWP, y TPO-E-I respectivamente. Los valores de la entalpía decrecen para las muestras procesadas y están asociados con la adición de talcos y otros componentes químicos en la matriz polimérica. Los procesos térmicos llevados a cabo en estos experimentos no afectaron las propiedades térmicas o estructurales de las muestras.

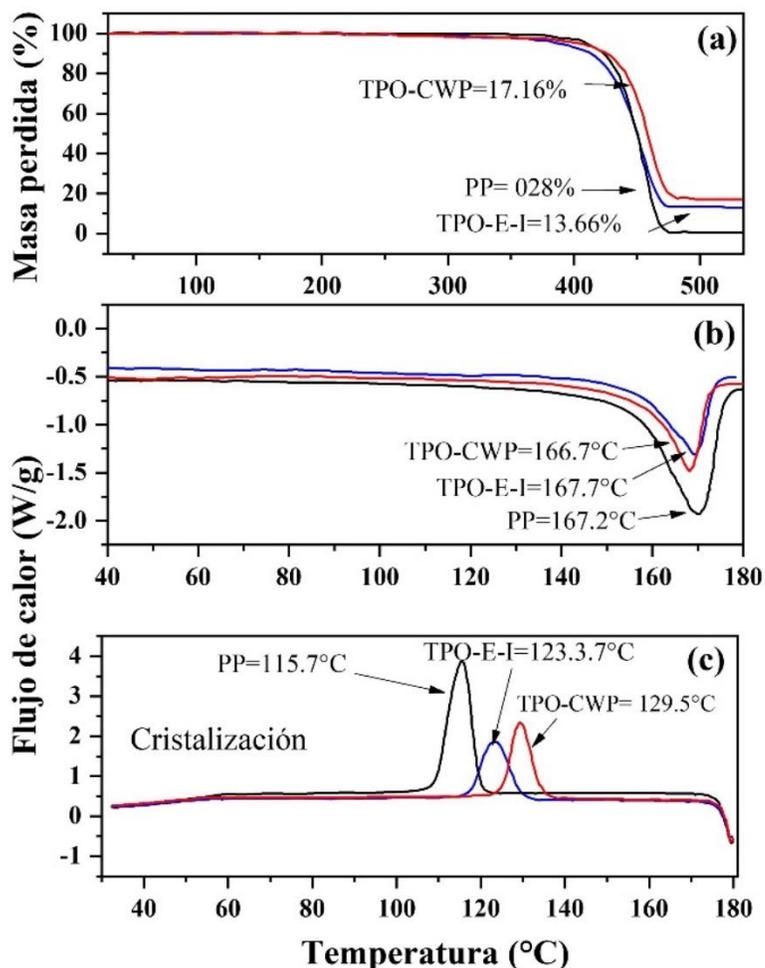


Figura 6.2 Comportamiento térmico de las muestras estudiadas. (a) la pérdida de masa del PP, TPO-CWP, y TPO-E-I, (b) termogramas DSC de PP, TPO-CWP, y TPO-E-I, y (c) Comportamientos de cristalización de PP, TPO-CWP y TPO-E-I

6.3. Análisis mecánico.

La Figura 6.3 (a) muestra la curva de flexión-tensión para las muestras PP, TPO-CWP y TPO-E-I. La muestra del PP exhibe un punto de fluencia y resistencia a la tracción final más elevados que los de las otras muestras. La muestra de TPO-E-I incrementa su tensión en comparación a la muestra de TPO-CWP. Este comportamiento está asociado a la recristalización ya confirmada por el análisis térmico y el análisis por difracción de rayos X. Sin embargo, la deformación se redujo considerablemente. En la muestra de TPO-E-I se observa que, durante el

régimen plástico, la muestra pierde resistencia a la tensión antes del desprendimiento total, pero en la muestra del PP la resistencia aumenta antes de quebrarse en este estiramiento el material se reorganiza obteniendo un nuevo régimen plástico. En la muestra de TPO-CWP debido a los aditivos el régimen plástico obtuvo una mayor deformación y resistencia. El aumento de la deformación final podría estar relacionados con la mejora de la calidad cristalina de estas muestras. Después del proceso de re-extrusión y re-inyección el *FWHM* decrece de 0.4301 a 0.4248° (como se observa en la Figura 6.3). La Figura 6.3b muestra la tensión de flexión en función de la deformación. Se observa que el módulo de Young, para las muestras de TPO-CWP y TPO-E-I, no tuvieron cambios significativos en comparación a la muestra del PP. La diferencia entre el porcentaje de deflexión de las muestras TPO-CWP y TPO-E-I, se debe a la presencia de talcos, esta propiedad es parte de las propiedades que se requiere en el material cuando es producido en la industria automotriz, se busca que el material sea considerablemente rígido para que absorba impactos. El porcentaje de flexión tuvo el mismo comportamiento en todas las muestras. Estos resultados indican que los procesos de extrusión e inyección no provocan daños estructurales o térmicos en el polipropileno.

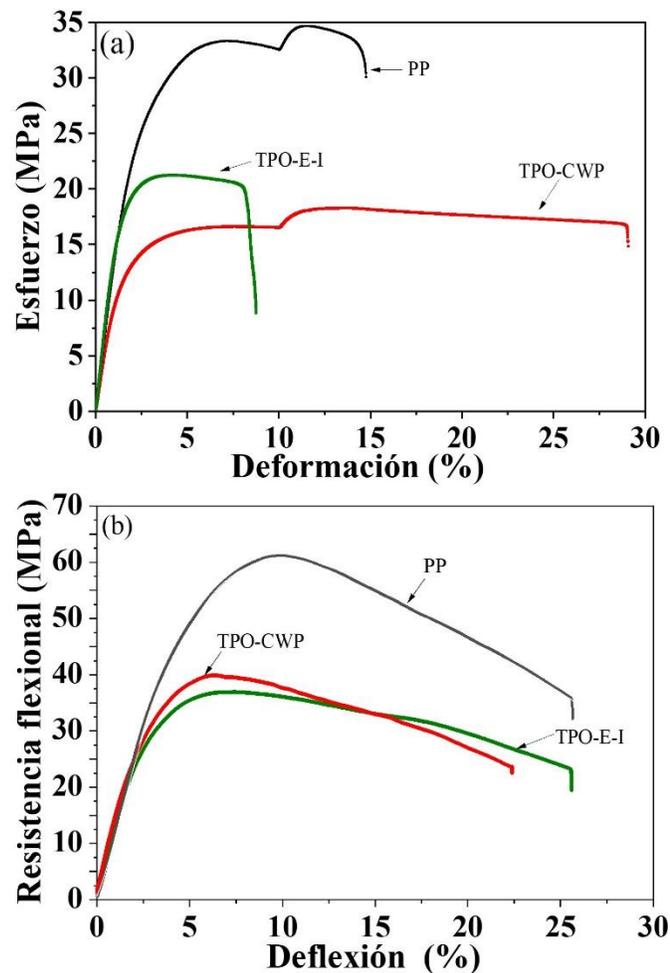


Figura 6.3 Diagramas de los ensayos de pruebas mecánicas (a) Curva de tensión-flexión de las muestras PP, TPO-CWP y TPO-E-I, (b) Ensayo de flexión de las muestras PP, TPO-CWP, TPO-E-I.

6.4. Análisis vibracional.

Los estados vibracionales de los fonones brindan información referente a los enlaces moleculares. Como se ha mencionado antes, las fascias están compuestas principalmente de polipropileno, talco y EPDM. La (¡**Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) muestra los principales grupos funcionales activos en este trabajo y los valores reportados para cada número de onda en otros trabajos para el PP (Andreassen, E., 1999 & Bulkin, B.J., 1980). La Figura 6.4a muestra la primera parte de la identificación de bandas de PP en la región entre 3000 y 2600

cm^{-1} , la Figura 6.4b muestra la segunda parte en el rango de 1600 a 1300 cm^{-1} , en la Figura 6.4c se muestra la tercera parte de la identificación de bandas pertenecientes a EPDM. La Figura 6.4d muestra la identificación de las bandas entre el rango de 1100 a 800 cm^{-1} . En el espectro infrarrojo se puede observar que después de la segunda extrusión, algunas bandas que pertenecen al EPDM son más notorias. Esta notoriedad está relacionado a la posible segregación de este elemento debido a los procesos de calentamiento y a los procesos de recristalización que tienen lugar durante la extrusión y la inyección.

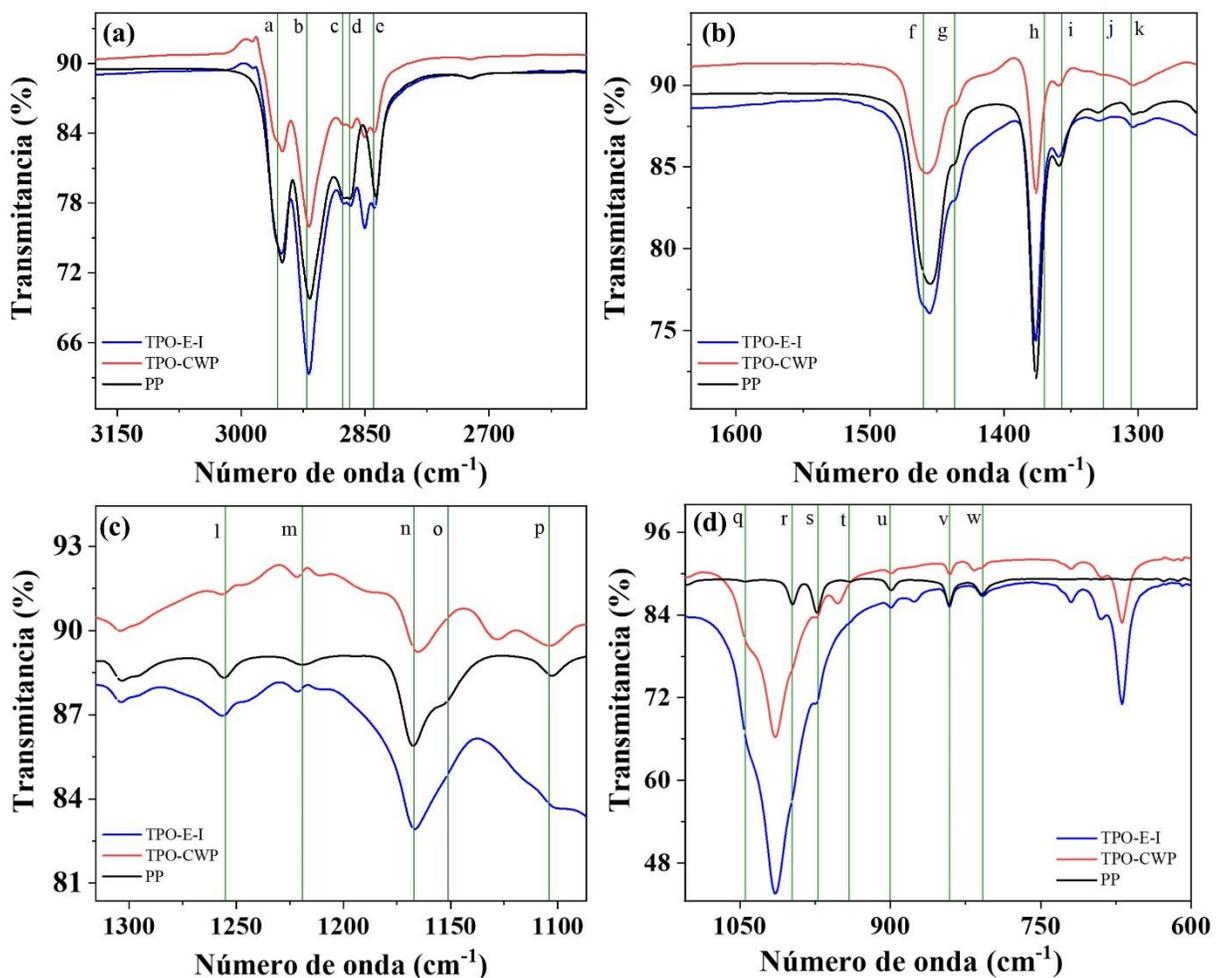


Figura 6.4 Espectro FTIR de las muestras PP, TPO-CWP y TPO-E-I en el rango de (a) 3800-2550 cm^{-1} , (b) 1750-1225 cm^{-1} , (c) 1400-1050 cm^{-1} y (d) 1100-600 cm^{-1} . Las letras corresponden a la identificación de cada banda para los grupos funcionales del polipropileno.

Tabla 6-1:

Grupos Funcionales encontrados en las muestras medidas por FTIR

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Reportado (cm ⁻¹)	En este trabajo	Referencia
2956	νCH_3 asym.	2950	a	Andreassen., 1999
2921	νCH_2 asym.	2917	b	Andreassen., 1999
2877	νCH_3 sym.	2877	c	Andreassen., 1999
2869	νCH_2 sym.	2869	d	Andreassen., 1999
2840	νCH_2 sym.	2837	e	Andreassen., 1999
1460	δCH_3 asym. δCH_2	1460	f	Andreassen., 1999
1437	δCH asym.	1437	g	Andreassen., 1999
1370	δCH_3 , ωCH_2 , δCH , νCC_b	1376	h	Andreassen., 1999
1357	δCH_3 , δCH	1358	i	Andreassen., 1999
1326	δCH , τCH_2	1331	j	Andreassen., 1999
1305	ωCH_2 , τCH_2	1305	k	Andreassen., 1999
1255	δCH , τCH_2 , ρCH_3	1255	l	Andreassen., 1999
1220	δCH , τCH_2 , νCC_b	1219	m	Andreassen., 1999
1164	νCC_b , ρCH_3 , δCH	1167	n	Andreassen., 1999
1154	νCC_b , $\nu C - CH_3$, δCH , ρCH_3	1151	o	Andreassen., 1999
1101	νCC_b , ρCH_3 , ωCH_2 , τCH , δCH	1104	p	Andreassen., 1999
1045	$\nu C - CH_3$, νCC_b , δCH	1045	q	Bulkin, 1980
998	ρCH_3 , δCH , ωCH_2	998	r	Bulkin, 1980
973	ρCH_3 , νCC_b	972	s	Bulkin, 1980
940	ρCH_3 , νCC_b	941	t	Bulkin, 1980
900	ρCH_3 , ρCH_2 , δCH	899	u	Bulkin, 1980
841	ρCH_2 , νCC_b , $\nu C - CH_3$, ρCH_3	841	v	Bulkin, 1980
809	ρCH_2 , νCC_b , $\nu C - CH_3$	808	w	Bulkin, 1980

ω : wagging, τ : twisting, ρ : rocking, ν : stretching, δ : bending, sym.: symmetric, asym.: asymmetric

6.5. Análisis por microscopía electrónica de barrido.

La Figura 6.5 muestra las micrográficas de la superficie de fractura después del ensayo de tensión de las muestras PP, TPO-CWP y TPO-E-I. La Figura 6.5 (a) y (b) corresponde a la muestra PP tomada a 50x y 500x, respectivamente. La muestra

PP mostró una superficie de fractura plana, característica de los polímeros dúctiles. En la Figura 6.5 se pueden observar fibras alargadas desde el centro de la fractura. Estas fibras se asocian con característica del PP a una alta capacidad de alargarse antes de su ruptura. Sin embargo, en la Figura 6.5c y d que corresponde a la muestra de TPO-CWP, las fibras son más cortas y anchas que las de la muestra del PP. Se observa como la presencia de caucho en morfologías circulares con fibras más cortas y anchas que en la muestras del PP. De esta manera se explica el incremento en los valores de alargamiento en el material. Los círculos negros en la Figura 6.5d muestran la presencia de pequeñas micropartículas de talco. Las fibras en las Figura 6.5e y f pertenecen a las muestras de TPO-E-I. Estas estructuras deformadas, indican la baja capacidad de estiramiento en este material. Finalmente, los círculos negros en la Figura 6.5e indican la presencia de micro planos correspondientes a la pintura que tiene una influencia en las propiedades de tracción del material obtenido tras la extrusión y la inyección. Remover la pintura de las muestras podría mejorar sus propiedades mecánicas.

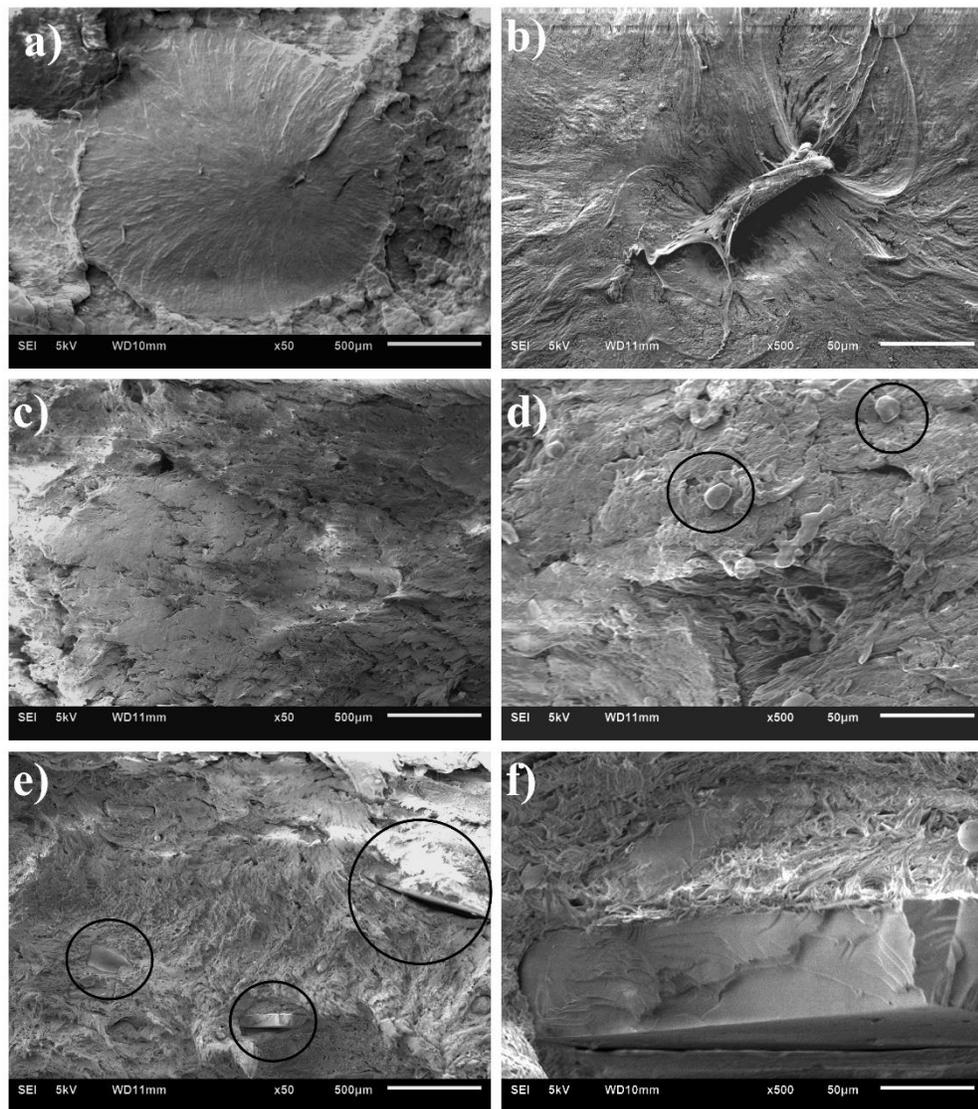


Figura 6.5 Micrografías SEM de la superficie de fractura después de los ensayos de tensión y flexión de las muestras (a) PP a 50x y (b) a 500x, (c) TPO-CWP a 50x y (d) 500x, (e) TPO-E-I a 50x y (f) a 500x

7. Conclusiones

Es esencial conocer la composición química exacta de los materiales con base de PP usados en las fascias de automóviles para encontrar aplicaciones en diferentes áreas como la automotriz, plásticos del hogar y plásticos industriales. Entender la correlación entre la composición química y las propiedades de los plásticos que se requieren en la producción de materiales también es de mucha importancia. Se ha podido desarrollar una metodología y metrología que caracteriza materiales con base de PP con el fin de obtener aplicaciones en un contexto de economía circular para reducir el impacto medioambiental. El polipropileno, el talco y EPDM amorfo son los principales componentes de los desechos de fascias automotrices. La extrusión y la inyección fuertemente afecta las propiedades térmicas de los materiales reciclados. El proceso de recristalización en el polipropileno fue estudiado a través del *FWHM* obtenido en los patrones de DRX, este exhibía una correlación directa con los análisis térmicos. Las propiedades térmicas fueron afectadas por las micropartículas de pintura que también estuvieron presentes en los procesos de extrusión e inyección. Remover estas partículas abre una ventana de oportunidades para mejorar las propiedades mecánicas de materiales con base de polipropileno. El mejoramiento de las propiedades mecánicas está enfocado en el uso de aditivos como EPDM. El material se puede reciclar en usos plásticos más rígidos fuera de la industria automotriz.

8. Referencias

- Álvarez, M., Suárez, L. (2020). Gobernanza ambiental y reciclaje de vehículos automotores en México y Colombia. México: Publicaciones Empresariales UNAM. FCA Publishing.
- Ariffin, A., Jikan, S. S., Samsudin, M. S. F., Ariff, Z. M., & Ishak, Z. A. M. (2006). Melt elasticity phenomenon of multicomponent (talc and calcium carbonate) filled polypropylene. *Journal of reinforced plastics and composites*, 25(9), 913-923
- Amado, M. M. Pero...¿qué es un material?. Una aproximación a este concepto. *revista de la sociedad española de materiales*, 63.
- Andreassen, E. (1999). Infrared and Raman spectroscopy of polypropylene. In *Polypropylene* (pp. 320-328). Springer, Dordrecht.
- ASTM D638–03 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, 2003
- ASTM D2000-18 Standard Classification System for Rubber Products in Automotive Applications, 2018
- Bilmeyer Fred, W. (2004). *Ciencia de los polímeros*. Editorial Reverté. España, 319.
- Bellmann, K., Khare, A., 1999. European response to issues in recycling car plastics, *Technovation*, 19, 721–734.
- Bahlouli, N., Pessey, D., Ahzi, S., Rémond, Y., 2006. Mechanical behavior of composite based polypropylene: Recycling and strain rate effects. *Journal de Physique. IV France* 134, 1319-1323.
- Bulkin, B. J. (1980). *Atlas of polymer and plastics analysis*, vol. 1, polymers: Structure and spectra, DO Hummel ed., Carl Hanser Verlag, Munich, Germany 1978, 671 pp.; and an infrared spectroscopy atlas for the Coatings Industry, DG Anderson, SK Duffer, JM Julian, RW Scott, TM Sutliff, MJ Vaickus, and JT Vandenberg, Federation of Societies for Coatings Technology, Philadelphia, 1980, 896 pp.
- Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. gabriela, & Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. In *Critical Reviews in Analytical*

Chemistry (Vol. 45, Issue 4, pp. 289–299). Taylor and Francis Ltd.
<https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>

- C. De Blasio, *Fundamentals of Biofuels Engineering and Technology*. 2019.
- Chaoui, S., Mehamha, A., Lefebvre, J. M., Miri, V., Seguela, R., Benachour, D., ... & Cerrada, M. L. (2009). The effect of PP-g-MA/montmorillonite ratio on the rheological behaviour of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Advanced Composites Letters*, 18(6), 096369350901800602.
- Chércoles Asensio, R., San Andrés Moya, M., de la Roja, J. M., & Gómez, M. (2009). Analytical characterization of polymers used in conservation and restoration by ATR-FTIR spectroscopy. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 395(7), 2081-2096.
- Coates, J. (2000). *Interpretation of infrared spectra, a practical approach*.
- Corvellec, H., Stowell, A. F., & Johansson, N. (2022). Critiques of the circular economy. *Journal of Industrial Ecology*, 26(2), 421-432
- Cullity, B. D. (1956). *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing.
- Davis, A., Sims, D., & Sims, D. (1983). *Weathering of polymers*. Springer Science & Business Media.
- de Leão, A., Pereira, P., & Bastos, D. (2018). Characterization of Polypropylene post-consume / Banana Fiber Composites. *Acta Scientiae Et Technicae*, 6(1). doi:10.17648/uezo-ast-v6i1.129
- Di Lorenzo, M.L., Silvestre, C., 1999. Non-isothermal crystallization of polymers. *Progress in Polymer Science*, 24(6), 917-950.
- Directive, E. 53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of life vehicles. *O. J. Eur. Union L Ser.* 21, 34–42.
- Drobny, J. G. (2014). *Handbook of thermoplastic elastomers*. Elsevier.
- Dutta, A. (2017). Fourier transform infrared spectroscopy. *Spectroscopic methods for nanomaterials characterization*, 73-93.

- Egas Ribadeneira, D. (1998). Microscopía Electrónica: Fundamentos, Teoría y Aplicaciones (Bachelor's thesis, Quito: EPN, 1998.).
- Emilsson, E., Dahllöf, L., Ljunggren, M. Plastics in Passenger Cars., 2019. A Comparison Over Types and Time; IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd.: Stockholm, Sweden
- Egerton, R. F. (2005). Physical principles of electron microscopy (Vol. 56). New York: Springer.
- Ehrenstein, G. W., Riedel, G., & Trawiel, P. (2012). Thermal analysis of plastics: theory and practice. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG
- Feldman, D. (2002). Polymer weathering: photo-oxidation. Journal of Polymers and the Environment, 10(4), 163-173.
- Ferrao, P., Nazareth, P., Amaral, J. 2006. Strategies for Meeting EU End-of-Life Vehicle Reuse/Recovery Targets. Journal of Industrial Ecology. DOI: 10.1162
- Flexural Strength Testing. (n.d.). Retrieved September 5, 2022, from <https://www.ametektest.com/learningzone/testtypes/flexural-strength-testing>
- Franken, L. E., Grünwald, K., Boekema, E. J., Stuart, M. C. A., A Technical Introduction to Transmission Electron Microscopy for Soft-Matter: Imaging, Possibilities, Choices, and Technical Developments. Small 2020, 16, 1906198. <https://doi.org/10.1002/sml.201906198>
- Gallo, R., Brambilla, L., Castiglioni, C., Ipsale, S., Severini, F., Quasso, F., Consolati, G., 2005. Environmental degradation of a novel ethylene–propylene copolymer in thick sheets. European Polymer Journal 4, 359–366.

- Gerrard, J., Kandlikar, M. 2007. Is European end-of-life vehicle legislation living up to expectations? Assessing the impact of the ELV Directive on 'green' innovation and vehicle recovery. *Journal of Cleaner Production* 15(2007) 17-27.
- Gianola, D. S., & Eberl, C. (2009). Micro-and nanoscale tensile testing of materials. *Jom*, 61(3), 24-35.
- Golebiewski, J., & Galeski, A. (2007). Thermal stability of nanoclay polypropylene composites by simultaneous DSC and TGA. *Composites Science and Technology*, 67(15-16), 3442-3447.
- Gomis, A. M. (2012). *Tecnología de polímeros. Procesado y propiedades*. Universidad de Alicante.
- González-Viñas, W., & Mancini, H. L. (2003). *Ciencia de los Materiales* (p. 240). Ariel.
- Ha, K. H., Kim, M. S., 2012. Application to refrigerator plastics by mechanical recycling from polypropylene in waste-appliances. *Materials & Design*, 34, 252-257. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.08.014>.
- Hernandez, H. D., 2021 *Correlation Between the Thermal, Electrical, and Structural Properties for p-Type Silicon*
- Hodgkinson, J. M. (Ed.). 2000. *Mechanical testing of advanced fibre composites*. Woodhead publishing.
- Hoecker, F., Karger-Kocsis, JK., 1995. On the effects of processing conditions and interphase of modification on the fiber/matrix load transfer in single fiber polypropylene composites. *The Journal of Adhesion*, 52(1-4), 81-100.
- Hummel, S. (1998). *Atlas of Polymer and Plastic Analysis*, vol. 2 part b/l, Carl Hanser.

Hwang, J., Choi, D., Han, S., Choi, J., Honh, J., 2019. An assessment of the toxicity of polypropylene microplastics in human derived cells. *Science of The Total Environment* 684, 657-669

Jaziri, M., Mnif, N, Massardier-Nageotte, V., Perier-Camby, H., 2007. Rheological, thermal, and morphological properties of blends based on poly(propylene), ethylene propylene rubber, and ethylene-1-octene copolymer that could result from end of life vehicles: Effect of Maleic anhydride grafted poly(propylene). *Polymer Engineering and Science*. 47, 1011-1015.

Jones, A. G. (2002). *Crystallization process systems*. Elsevier

Jubenville, D., Esmizadeh, E., Tzoganakis, C., Mekonnen, T., 2021. Thermo-mechanical recycling of polypropylene for the facile and scalable fabrication of highly loaded wood plastic composites. *Composites Part B: Engineering*, 219, 108873.

Kanari, N., Pineau, J.L. & Shallari, S. End-of-life vehicle recycling in the european union. *JOM* 55, 15–19 (2003). <https://doi.org/10.1007/s11837-003-0098-7>

Keaton, J. R. (2011). Modern trends in engineering geology. *ENVIRONMENTAL AND ENGINEERING GEOLOGY-Volume I*, 32.

Ladhari, A., Kucukpinar, E., Stoll, H., Sänglerlaub, S., 2021 Comparison of Properties with Relevance for the Automotive Sector in Mechanically Recycled and Virgin Polypropylene. *Recycling*, 6, 76. <https://doi.org/10.3390/recycling6040076>

Lara-Guevara A, Ortiz-Echeverri CJ, Rojas-Rodriguez I, et al (2016) Microstructural, structural, and thermal characterization of annealed carbon steels. *Int J Thermophys* 37:1–13.

Lewis, G.M., Buchanan, C.A., Jhaveri, K.D.; Sullivan, J.L., Kelly, J.C.; Das, S., Taub, A.I., Keoleian., G.A. Green., 2019 Principles for Vehicle Lightweighting. *Environ. Sci. Technol.*, 53, 4063–4077.

- Li, J., Zhu, Z., Li, T., Peng, X., Jiang, S., & Turng, L. S. (2020). Quantification of the Young's modulus for polypropylene: Influence of initial crystallinity and service temperature. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(16), 48581.
- Luda, M.P., Ragosta, G., Musto, P., Pollicino, A., Camino, G., Recca, A., Nepote, V., 2002. Natural ageing of automotive polymer components: Characterization of new and used poly(propylene) based car bumpers. *Macromolecule Material Engineering*. 287, 404–411.
- Luda, M.P., Brunella, V., Guaratto, D., 2013. Characterization of used PP-used car bumpers and their recycling properties. *ISRN Materials Science*. 2013, ID 531093, 1-12.
- MacArthur, E. (2013). Towards the circular economy. *Journal of Industrial Ecology*, 2(1), 23-44
- Maddah, H. A. (2016). Polypropylene as a promising plastic: A review. *Am. J. Polym. Sci*, 6(1), 1-11.
- Majewsky, M., Bitter, H., Eiche, E., & Horn, H. (2016). Determination of microplastic polyethylene (PE) and polypropylene (PP) in environmental samples using thermal analysis (TGA-DSC). *Science of the Total Environment*, 568, 507-511.
- Meddad, A., & Fisa, B. (1997). Stress-strain behavior and tensile dilatometry of glass bead-filled polypropylene and polyamide 6. *Journal of applied polymer science*, 64(4), 653-665.
- Meldrum, F. C., & O'Shaughnessy, C. (2020). Crystallization in confinement. *Advanced Materials*, 32(31), 2001068
- Mnif, N., Massardier, V., Kallel, T., Elleuch, B., 2010. New (PP/EPR) /nano-CaCO₃ based formulations in the perspective of polymer recycling. Effect of nanoparticles properties and compatibilizers, *Polymers for Advanced Technologies*, 21(12), 896–903.

- Mucha, M., & Królikowski, Z. (2003). Application of DSC to study crystallization kinetics of polypropylene containing fillers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 74(2), 549-557.
- Pradeep, S.A., Iyer, R.K., Kazan, H., Pilla, S., 2017. Automotive Applications of Plastics: Past, Present, and Future. In *Applied Plastics Engineering Handbook. Processing, Materials, and Applications*; Kutz, M., Ed.; Elsevier/William Andrew: Amsterdam, The Netherlands; Boston, MA, USA; Heidelberg, Germany,; pp. 651–673.
- Perrin-Sarazin, F., Ton-That, M. T., Bureau, M. N., & Denault, J. (2005). Micro-and nanostructure in polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer*, 46(25), 11624-11634.
- Raka, L., Bogoeva-Gaceva, G., 2008. crystallization of polypropylene: application of differential scanning calorimetry part I. isothermal and non-isothermal crystallization, *Contributions, Sec. Math. Tech. Sci., MANU, XXIX, 1–2*, 49–67.
- Reis, P. N. B., Gorbatikh, L., Ivens, J., & Lomov, S. V. (2019). Strain-rate sensitivity and stress relaxation of hybrid self-reinforced polypropylene composites under bending loads. *Composite Structures*, 209, 802-810.
- Renau-Piqueras, J., & Faura, M. (1994). *Principios básicos del microscopio electrónico de barrido*.
- Reis, P. N. B., Gorbatikh, L., Ivens, J., & Lomov, S. V. (2019). Strain-rate sensitivity and stress relaxation of hybrid self-reinforced polypropylene composites under bending loads. *Composite Structures*, 209, 802-810.
- Rodríguez-Castellanos, W., Martínez-Bustos, F., Rodriguez, D., Trujillo-Barragán, M., 2015. Extrusion blow molding of a starch-gelatin polymer matrix reinforced with cellulose. *European polymer Journal*. 73, 335-343.

- Roylance, D. (2001). Stress-strain curves. Massachusetts Institute of Technology study, Cambridge.
- Sánchez-Valdes, S., Zapata-Domínguez, A., Martínez-Colunga, J., Méndez-Nonell, J., Ramos de Valle, L., Espinoza-Martínez, A., Morales-Cepeda, A., Lozano-Ramírez, T., Lafleur, P. and Ramírez-Vargas, E. (2018), Influence of functionalized polypropylene on polypropylene/graphene oxide nanocomposite properties. *Polym. Compos.*, 39: 1361-1369. <https://doi.org/10.1002/pc.24077>
- Schyns, Z. O., Shaver, M. P., 2021. Mechanical recycling of packaging plastics: A review. *Macromol. Rapid Commun*, 42(3), 2000415.
- Szeteiova, K. (2010). Automotive materials plastics in automotive markets today. Institute of production technologies, Machine technologies and materials, Faculty of Material Science and Technology in Trnava, Slovak University of technology Bratislava.
- Strobl, G. R., & Strobl, G. R. (1997). *The physics of polymers* (Vol. 2, p. 83). Berlin: Springer.
- Tarapow, J.A., Bernal, C.R. and Alvarez, V.A. (2009), Mechanical properties of polypropylene/clay nanocomposites: Effect of clay content, polymer/clay compatibility, and processing conditions. *J. Appl. Polym. Sci.*, 111: 768-778. <https://doi.org/10.1002/app.29066>
- Thanomkiat, P., Philips, R. A., Supaphol, P., 2004. Influence of molecular characteristics on overall isothermal melt-crystallization behavior and equilibrium melting temperature of syndiotactic polypropylene. *European Polymer Journal*. 40, 1671–1682.
- Tilley, R. J. (2020). *Crystals and crystal structures*. John Wiley & Sons

- Thompson, J.M. (2018). *Infrared Spectroscopy* (1st ed.). Jenny Stanford Publishing.
<https://doi.org/10.1201/9781351206037>.
- Tolosa, J., & Ortiz, C. A. (2014). Caracterización de películas delgadas mediante el difractómetro X'Pert-PRO PANalytical. *Momento*, (48E), 38-51.
- Tripathi, D. (2002). *Practical guide to polypropylene*. iSmithers Rapra Publishing.
- Ul-Hamid, A. (2018). *A beginners' guide to scanning electron microscopy* (Vol. 1, p. 402). Cham, Switzerland: Springer International Publishing.
- Urbaniak-Domagala, W. (2012). The use of the spectrometric technique FTIR-ATR to examine the polymers surface. *Advanced aspects of spectroscopy*, 3, 85-104.
- Wang, K., Addiego, F., Bahlouli, N., Ahzib, S., Rémond, Y., Toniazzo, V, Muller, R., 2012. Analysis of thermomechanical reprocessing effects on polypropylene/ethylene octene copolymer blends, *Polymer Degradation and Stability*. 97(8), 1475-1484.
- Wang, K., Addiego, F., Bahlouli, N., Ahzib, S., Rémond, Y., Toniazzo, V, Muller, R., 2014. Impact response of recycled polypropylene-based composites under a wide range of temperature: Effect of filler content and recycling, *Composites Science and Technology*. 95, 89-99
- Wang, L., & Sheng, J. (2005). Preparation and properties of polypropylene/org-attapulgate nanocomposites. *Polymer*, 46(16), 6243-6249.
- Wong, A. Y., & Lam, F. (2002). Study of selected thermal characteristics of polypropylene/polyethylene binary blends using DSC and TGA. *Polymer testing*, 21(6), 691-696.
- Worthington, M. J., Kucera, R. L., & Chalker, J. M. (2017). Green chemistry and polymers made from sulfur. *Green Chemistry*, 19(12), 2748-2761.
- Yu, L., Reutzel-Edens, S.M. *CRYSTALLIZATION | Basic Principles*, edit by Benjamin Caballero, *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition* (Second

Edition), Academic Press, 2003, 1697-1702, <https://doi.org/10.1016/B0-12-227055-X/00313-8>.

Zahedi, M., Pirayesh, H., Khanjanzadeh, H., & Tabar, M. M. (2013). Organo-modified montmorillonite reinforced walnut shell/polypropylene composites. *Materials & Design*, 51, 803-809.

Zhang, M. C., Guo, B. H., & Xu, J. (2016). A review on polymer crystallization theories. *Crystals*, 7(1), 4.

Zhang, C., Shangguan, Y., Chen, R., Wu, Y., Chen, F., Zheng, Q., & Hu, G. (2010). Morphology, microstructure and compatibility of impact polypropylene copolymer. *Polymer*, 51(21), 4969-4977.