



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR**

**TESIS DOCTORAL EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**Reciclado de plásticos provenientes de artículos electrónicos. Incremento de las propiedades y del valor agregado del material final por compatibilización de los componentes de la mezcla**

**YAMILA VICTORIA VAZQUEZ**

**BAHÍA BLANCA**

**ARGENTINA**

**2017**









**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR**

**TESIS DOCTORAL EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**Reciclado de plásticos provenientes de artículos electrónicos. Incremento de las propiedades y del valor agregado del material final por compatibilización de los componentes de la mezcla**

**YAMILA VICTORIA VAZQUEZ**

**BAHÍA BLANCA**

**ARGENTINA**

**2017**

## PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctora en Ingeniería Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Ingeniería Química durante el período comprendido entre Septiembre de 2012 y Febrero de 2017, bajo la dirección de la Dra. Silvia E. Barbosa, Profesora Asociada de la Universidad Nacional del Sur e Investigadora Principal de CONICET.

Yamila Victoria Vazquez



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR  
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el ....../...../....., mereciendo la calificación de..... (.....).

## **Agradecimientos**

A mi directora Silvia, por su enseñanza, paciencia y, principalmente, por creer en mí.

A todo el “Grupo Barbosa”, Lu, Anita, Aldi, Mati, Javi, Karolth, Paula y especialmente a Yane, que mutuamente, compartiendo risas y nervios, nos dimos aliento para terminar a tiempo la escritura. Es un placer ser parte de este grupo.

A los ex y actuales miembros de la “Gran oficina del fondo”, Sole, Mecha, Guapa, Julie, Aye, Gaby y Esteban, y por supuesto también al adoptado, Seba. Sin lugar a dudas llegué a la mejor oficina y conseguí grandes amigos de ella.

A todo el grupo de Polímeros, becarios, personal de apoyo e investigadores.

Al personal administrativo del instituto, por la ayuda brindada en cada solicitud.

A María Julia, Marta, Paco y Daniel, por sus excelentes servicios prestados.

A Louis, Abel y demás personal de TA Instruments, por su gran colaboración y por haberme hecho sentir como en casa estando lejos de ella.

A Esteban y todo el grupo DPyA, por la ayuda y calidez humana recibida durante mi visita. El trabajo continúa con ustedes.

A Diego Beatriz por su gran ayuda y predisposición.

A mi familia, en especial a mi Mamá y mi tía Angelita, sin ellas no hubiese llegado a nada.

A cada uno de mis Amigos, por apoyarme siempre y aceptar cada “no puedo” cuando este libro tenía que terminarse.

A Claudio y Horus (mi gato), que de cerca vieron mis peores momentos, producto de los nervios y el cansancio, y siempre me sacaron una sonrisa.

A la UNS y al CONICET, por darme esta oportunidad.

A PLAPIQUI.

*GRACIAS, todos fueron parte de esta Tesis*





*A mis abuelos, Marta y Mundo*



## **Resumen**

*La corriente de residuos provenientes de artículos de eléctrica y electrónica (RAEE) crece de manera exponencial y continua debido al incremento del consumo en productos de alta tecnología y corta vida útil. Esta corriente contiene grandes cantidades de plásticos, que poseen buenas propiedades de impacto con precios relativamente bajos. Sus componentes mayoritarios son el ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) y el HIPS (poliestireno de alto impacto). Cada uno de ellos es una mezcla compleja de varios constituyentes cuya morfología presenta separación de fases. Dada la similitud en la composición química de estos materiales, la separación neta de los mismos es compleja y acarrea altos costos, por lo que el reciclado de estos componentes mezclados es una alternativa económica y ecológicamente viable.*

*El objetivo general de este trabajo es aumentar el valor agregado de mezclas de HIPS/ABS provenientes de RAEE, mejorando su performance mecánica mediante una adecuada estrategia de compatibilización. La metodología incluye una búsqueda bibliográfica que permite conocer el estado del arte respecto de la composición mundial y nacional de esta corriente de residuos, su manejo, gestión y legislación pertinente, así también como antecedentes relativos a técnicas de reciclado y de compatibilización de mezclas HIPS y ABS.*

*El problema se aborda estudiando la compatibilización por adición en fundido de mezclas HIPS/ABS tanto vírgenes como provenientes de RAEE, con distintas proporciones relativas, analizando desde la auto-compatibilización hasta el efecto del agregado de tres tipos de copolímeros: SBS (estireno-butadieno-estireno), SAN (estireno-acrilonitrilo) y SBR (goma de estireno-butadieno) en tres concentraciones exploratorias. En todos los casos, y previo al mezclado, se realizó una completa caracterización fisicoquímica, térmica, morfológica y mecánica. La eficacia de la compatibilización se evaluó en términos de variaciones en la transición vítrea de los materiales en la mezcla, junto con el análisis del comportamiento mecánico. Los resultados se interpretan en función de la morfología de las mezclas.*

*Las mezclas directas de HIPS/ABS a partir de resinas vírgenes no se auto-compatibilizan mientras que las mezclas a partir de plásticos RAEE sí. Estas últimas podrían utilizarse*

*como reemplazo del HIPS y ABS por sí solos. En mezclas de HIPS/ABS vírgenes, el SAN resultó buen compatibilizante para mezclas con ABS mayoritario en bajas concentraciones mientras que para la mezcla con HIPS mayoritario lo fue el SBS en altas concentraciones. Para la mezcla con cantidades equitativas no se obtuvieron buenos resultados con ninguno de los compatibilizantes en ninguna concentración. Por otra parte, para materiales RAEE en mezclas con HIPS como componente mayoritario, el SBR en bajas concentraciones mejora notablemente la performance mecánica de la mezcla física. El SBS en grandes cantidades arrojó buenos resultados para la mezcla con cantidades equitativas de HIPS y ABS, mientras que para la mezcla con ABS mayoritario el SBS en concentraciones intermedias fue el mejor compatibilizante.*

*La metodología propuesta es sostenible y viable desde el punto de vista de su operación lo que hace que pueda ser implementado en forma directa por los recicladores. Utiliza las operaciones de procesamiento más comunes y sencillas para el reciclado de plásticos.*

## **Abstract**

*Waste from electrical and electronic equipment (WEEE) has a continuously and exponentially growing as technological products consumption strongly increases. This waste stream contains high amounts of plastics with good impact properties and relatively low costs. ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene) and HIPS (high impact polystyrene), main plastics components of it. They are complex copolymers with multiple constituents and complex morphologies which generally present phase segregation. Automatic separation by type of plastic from WEEE is hard because of ABS and HIPS chemical similarity. Manual separation is the best method but involves high costs and labor risks. Then, an economic and ecological alternative is the recycling of this kind of plastics together.*

*The aim of this thesis is to add value to HIPS/ABS blends from plastic WEEE by improving mechanical performance through adequate compatibilization strategies. Firstly, a literature research gives the state of art related to global and local (Argentine) composition of this waste stream, its management and relevant legislation, as well as literature related to recycling and compatibilization techniques of HIPS and ABS blends.*

*The problem is addressed by studying melt compatibilization of HIPS/ABS blends, both virgin and WEEE resins with different relative proportions, analyzing from the self-compatibilization to the effect of three different copolymers, added in three exploratory concentrations, as compatibilizers: SBS (styrene-butadiene-styrene), SAN (styrene-acrylonitrile) and SBR (styrene-butadiene rubber). In all cases, and before melt-blending, an accurate physicochemical, thermal, morphological and mechanical characterization was made. Compatibilization effectiveness was evaluated by analyzing glass transition variations in blends along with their mechanical performance and morphology.*

*HIPS/ABS direct blends from virgin resins did not self-compatibilize while blends from WEEE plastics did. Last ones could be used as a replacement of HIPS and ABS from WEEE by themselves. In virgin HIPS/ABS blends with major content of ABS, SAN was the best compatibilizer in low concentrations and SBS in high amounts was the best for blend with HIPS as main component. For blend with equal concentration of HIPS and*

*ABS no good results were obtained with any of the compatibilizers in any concentration. On the other hand, for blends made from WEEE with major content of HIPS, the SBR in low amounts notably improves mechanical performance of the blend without compatibilizer. High amounts of SBS gave good results for blends with ABS as major component and intermediate concentrations of SBS compatibilized blend from WEEE with same concentrations of HIPS and ABS.*

*The proposed methodology for plastic WEEE recycling is sustainable and viable from the point of view of its operation, which makes it possible to be implemented directly by recyclers. It uses the most common and simple processing operations for plastic recycling.*

## Índice

<b>Capítulo 1 – Introducción y objetivos</b>	1
1.1. Introducción	3
1.2. Objetivo general	10
1.3. Objetivos específicos	10
1.4. Metodología	11
1.5. Presentación del trabajo de tesis	12
<b>Capítulo 2 – Búsqueda bibliográfica y estado del arte</b>	15
2.1. Estado actual de los RAEE. Disposición final, reúso y reciclado	17
2.2. Compatibilización de mezclas de polímeros. Marco conceptual	27
2.3. Mezclas de HIPS y ABS vírgenes y RAEE	31
2.4. Selección del sistema bajo estudio e hipótesis de trabajo	37
<b>Capítulo 3 – Experimental</b>	41
3.1. Materiales	43
3.2. Preparación de las mezclas	44
3.3. Caracterización fisicoquímica de las materias primas	46
3.4. Análisis térmico	47
3.5. Propiedades mecánicas	48
3.6. Análisis morfológico	48
3.7. Metodología de análisis experimental de los resulta	48
<b>Capítulo 4 – Resultados y discusión I.</b>	
<b>Caracterización de las materias primas</b>	51
4.1. HIPS y ABS vírgenes	53
4.1.1. Caracterización estructural	53
4.1.2. Caracterización térmica	55
4.1.3. Caracterización mecánica	59
4.1.4. Caracterización morfológica	60
4.2. HIPS y ABS RAEE	62

4.2.1.	Caracterización estructural	62
4.2.2.	Caracterización térmica	67
4.2.3.	Caracterización mecánica	71
4.2.4.	Caracterización morfológica	72
4.3.	Análisis comparativo	73
4.4.	Copolímeros compatibilizantes: SBS, SAN y SBR	76
4.4.1.	Caracterización estructural	76
4.4.2.	Caracterización térmica	79
4.4.3.	Caracterización mecánica	83
4.4.4.	Caracterización morfológica	84
4.5.	Conclusiones parciales	84

## **Capítulo 5 – Resultados y discusión II.**

	<b>Compatibilización de mezclas de HIPS y ABS vírgenes</b>	87
5.1.	Mezclas Físicas – Auto-compatibilización	89
5.2.	Mezclas compatibilizadas	97
5.2.1.	Compatibilización con SBS	98
5.2.1.1.	<i>HIPsv como componente mayoritario (H80/A20v)</i>	99
5.2.1.2.	<i>Igual proporción de ABS y HIPS (H50/A50v)</i>	104
5.2.1.3.	<i>ABS como componente mayoritario (H20/A80v)</i>	109
5.2.2.	Compatibilización con SAN	114
5.2.2.1.	<i>HIPsv como componente mayoritario (H80/A20v)</i>	114
5.2.2.2.	<i>Igual proporción de ABS y HIPS (H50/A50v)</i>	118
5.2.2.3.	<i>ABS como componente mayoritario (H20/A80v)</i>	122
4.6.	Conclusiones parciales	126

## **Capítulo 6 – Resultados y discusión III.**

	<b>Análisis de la auto-compatibilización de las mezclas de HIPS y ABS provenientes de RAEE</b>	129
6.1.	Análisis de las mezclas físicas. Auto-compatibilización	131
6.2.	Determinación de rangos de concentración de auto-compatibilización	139
6.3.	Conclusiones parciales	142



<b>Capítulo 7 – Resultados y discusión IV.</b>	
<b>Compatibilización de mezclas de HIPS y ABS RAEE con SBS</b>	143
7.1. Mezclas con HIPS como componente mayoritario (H80/A20)	145
7.2. Mezclas con igual concentración de HIPS/ABS (H50/A50)	152
7.3. Mezclas con ABS como componente mayoritario (H20/A80)	158
7.4. Conclusiones parciales	163
<b>Capítulo 8 – Resultados y discusión V.</b>	
<b>Compatibilización de mezclas de HIPS y ABS RAEE con SAN</b>	165
8.1. Mezclas con HIPS como componente mayoritario (H80/A20)	167
8.2. Mezclas con igual concentración de HIPS/ABS (H50/A50)	172
8.3. Mezclas con ABS como componente mayoritario (H20/A80)	177
8.4. Conclusiones parciales	181
<b>Capítulo 9 – Resultados y discusión VI.</b>	
<b>Compatibilización de mezclas de HIPS y ABS RAEE con SBR</b>	183
9.1. Mezclas con HIPS como componente mayoritario (H80/A20)	186
9.2. Mezclas con ABS como componente mayoritario (H20/A80)	192
9.3. Conclusiones parciales	197
<b>Capítulo 10 – Análisis comparativo, conclusiones y trabajos futuros</b>	199
10.1. Análisis mecánico comparativo	201
10.1.1. Auto-compatibilización de mezclas físicas	201
10.1.2. Mezclas Compatibilizadas	202
10.2. Conclusiones	206
10.3. Trabajos Futuros	208
<b>Bibliografía</b>	209
<b>Anexo I – Marco legal de la gestión de RAEE</b>	221
<b>Anexo II – Técnicas de caracterización y cartas de producto</b>	235



# Capítulo 1:

## Introducción y objetivos





## 1.1. Introducción

La cantidad y calidad de los residuos que genera el hombre ha variado a lo largo del tiempo y está íntimamente relacionada con los cambios sociales. Particularmente, en las últimas dos décadas la corriente de residuos provenientes de artículos de eléctrica y electrónica (RAEE) crece de manera exponencial y continua, debido al incremento del consumo en productos de alta tecnología y corta vida útil [*European Commission, 2003a; Namias, 2013*]. Los RAEE están constituidos por un conjunto de residuos considerados peligrosos, provenientes de computadoras, teléfonos celulares, televisores y electrodomésticos en general, que han sido descartados. Los teléfonos móviles son actualmente los mayores contribuyentes de los RAEE debido al corto periodo de tiempo de recambio de las nuevas generaciones de celulares (no más de dos años), lo que implica que al mismo tiempo una cantidad equivalente será descartada y convertida en residuo electrónico. Según estadísticas mundiales, para el año 2016 se esperaba que el número de usuarios de celulares alcance los 2,08 billones, el cual no fue corroborado aún por la reciente finalización del periodo. Particularmente, en Argentina, actualmente existen alrededor de 54 millones de móviles, más de un teléfono por argentino mayor de 5 años. En el mundo, de la totalidad de estos dispositivos, un 49 % es reutilizado como tal, un 48 % se descarta y solo un 3 % se recicla [*Statista, 2016a y 2016b*]. Por otra parte, el mercado de computadoras se incrementa cada vez más y un gran porcentaje de la población mundial dispone de más de una, por ej. una en su casa y otra en el trabajo. Además, aunque la vida útil de estos equipos se estima en diez años, al cabo de tres o cuatro ya se vuelven obsoletos debido a los requerimientos de los nuevos programas y las nuevas versiones de los sistemas operativos. En consecuencia, el problema de crecimiento y acumulación de este tipo de residuos continúa incrementándose [*Namias, 2013*].

Por otra parte, los RAEE, comúnmente denominados chatarra electrónica (e-waste o e-scrap indistintamente en inglés), constituyen una corriente de residuos que posee tanto elementos de gran valor intrínseco, que pueden ser recuperados con beneficio económico, como componentes que contienen sustancias contaminantes (mercurio, metales pesados, etc.) Por esta razón se los considera residuos peligrosos y se los

dispone como tales con costos asociados muy altos. Los componentes valiosos no tóxicos como oro, plata, platino, paladio, silicio y plásticos son mayoritarios y pueden ser completamente recuperados, reusados y/o reciclados. Particularmente, dentro de los RAEE, los plásticos no son considerados los más importantes porque no son de alta peligrosidad y su costo es relativamente bajo frente a los metales preciosos. Sin embargo, son los que más espacio ocupan en su disposición debido a su baja densidad, formato, baja compresibilidad y resiliencia. Aproximadamente el 18 %p/p de los RAEE está constituido por plásticos, generalmente del tipo termoplásticos que pueden ser reciclados por reprocesamiento [Baxter et al., 2014; Goodship and Stevels, 2012; Cui and Forssberg, 2003]. En un reporte estadístico de 2014, Baldé et al., informan que la producción anual mundial de RAEE proyectada para 2016 sería de aproximadamente 46 millones de toneladas. Esta información, aún no chequeada con el dato real, implica que durante el 2016 se generaron en el mundo alrededor de 8,5 millones de toneladas de plásticos provenientes de e-scrap. Para el 2018 se espera que esta cifra se incremente a aproximadamente 9,5 millones de toneladas de las cuales 0,1 millones serían generadas en Latinoamérica [Baldé et al., 2014; Magalini et al., 2015].

Según las cifras mostradas, el problema del incremento de los RAEE es muy importante y crece continuamente. En tal sentido, con el fin de reducir la magnitud de desechos enviados a disposición final, en diferentes lugares del mundo se están implementando distintas regulaciones y normativas. Estas regulaciones tienden, en todos los casos, a minimizar la cantidad de RAEE a disponer como peligrosos, inicialmente promoviendo la separación de los no tóxicos del resto y luego incentivando su reutilización de distintas formas. Por otra parte, en Europa existen directivas para la regulación de los RAEE que abarcan desde el consumidor hasta el productor. El propósito de estas, además de prevenir el aumento en la generación de RAEE y promover el reuso, reciclado u otras formas de recuperación, es mejorar el trato medioambiental de todas las partes involucradas en la generación de RAEE, es decir, productores, distribuidores, consumidores y en especial aquellos que se involucran directamente en el manejo del residuo [European Commission, 2003a; Ongondo et al., 2011]. Además, la Directiva Europea también contiene regulaciones para el manejo de las sustancias peligrosas que se encuentran presentes en la e-scrap [European Commission, 2003b].

En Argentina, hasta el año 2009, los RAEE se disponían dentro de los RSU y/o como residuo peligroso. Sin embargo, dada la magnitud de esta corriente, su importancia y crecimiento, en el 2010 se presentó el Proyecto de Ley Filmus con el propósito de enmarcar el buen manejo, tratamiento y disposición de la chatarra electrónica para la protección medioambiental. Este proyecto de ley se basó en diferentes reglamentaciones internacionales, como las de China y Japón, referidas a la Responsabilidad Extendida al Productor, exigiendo a los fabricantes hacerse cargo del producto al final de la vida útil; y las Directivas 2002/96/CE y 2002/95/CE del Parlamento Europeo [Filmus, 2009]. Estas reglamentaciones internacionales están directamente relacionadas con la política del MERCOSUR para con la gestión ambiental de residuos especiales de generación universal y responsabilidad post-consumo. Este proyecto de ley también tomó como base la Ley Provincial N° 14321 de la provincia de Buenos Aires y el Convenio de Basilea [UNEP, 1992]. El citado proyecto de ley no se encuentra vigente, no contando aún Argentina con un marco regulatorio nacional específico.

Aunque Argentina no tenga regulaciones específicas respecto de los RAEE, las normativas internacionales vigentes, principalmente las de los países de mayor consumo de artículos de eléctrica y electrónica (AEE), impactan en distintos sectores de las economías mundiales en general y en el mercado de plástico reciclado de Argentina en particular. En EEUU, la normativa IEEE Standard 1608, entre otras cosas, obliga a las industrias productoras de las carcasas de dispositivos eléctricos y electrónicos, a usar al menos un 25 %p/p de material post-consumo certificado, es decir, reciclar el plástico proveniente de RAEE [IEEE Standard 1608, 2006]. Esta normativa hizo que los principales países productores, como China, Taiwán y Vietnam, aumenten la importación de plásticos provenientes de RAEE certificados y acondicionados desde otros países [Namias, 2013]. Argentina es uno de los países exportadores involucrando un ingreso neto de U\$S 2,5 millones por año. El material se exporta lavado y separado por tipo de resina plástica, ya sea triturado o en polvo [CAIP, 2010; Ongondo et al., 2011; Protomastro, 2007]. Este tipo de negocio es de gran importancia para las empresas recicladoras en Argentina, especialmente PyMEs. Cabe destacar que los plásticos presentes en los RAEE son muy difíciles de separar por tipo

mediante métodos automatizados debido a su compleja composición [Maris et al., 2015]. Existen métodos de clasificación que involucran técnicas espectroscópicas pero poseen un rango acotado de precisión. Además, estos tipos de dispositivos son costosos y de difícil manejo, en particular para pequeñas industrias de reciclado, en donde la gente no tiene la posibilidad de acceder a capacitaciones específicas [Beigbeder et al., 2013]. Por esta razón en este tipo de empresas se realiza la separación de modo manual. Consecuentemente los costos laborales se incrementan, generando una disminución en el valor agregado de las resinas recicladas y la ganancia de la empresa. En tal sentido es necesario contar con personal muy entrenado y aun así no puede garantizarse una completa separación, dado que mayoritariamente se hace por colores y proveniencia, no de modo experimental garantizado, con la consecuente fluctuación en la calidad certificada. Por otra parte, la clasificación manual también involucra condiciones laborales menos seguras y desfavorables para la salud de los trabajadores [Ceballos et al., 2014]. Esta variación de calidad disminuye el precio de venta y consecuentemente la ganancia del reciclador. Así entonces, se presenta como desafío el conseguir materiales con calidades equivalentes a los iniciales pero a partir de mezclas de ellos, o al menos que admitan una proporción de otro plástico proveniente de RAEE conservando sus propiedades, con el consecuente aumento del valor agregado. Esto se puede conseguir si los materiales fueran miscibles, o en el caso que fuesen inmiscibles, generen mezclas que se “auto-compatibilicen”, es decir que contengan un componente en común y/o que interactúen con el otro de modo de incrementar la adhesión por el simple mezclado directo. Si esto no es posible en mezclas inmiscibles, se podría conseguir por acción de otro componente agregado que actúe como compatibilizante. Se dice que una mezcla está “compatibilizada” cuando la adhesión entre las fases presentes en ella se incrementa, redundando en una mejora de las propiedades mecánicas respecto de las mezclas obtenidas por mezclado directo o físicas.

Para poder discernir cuál de las alternativas es válida y acotar el problema bajo estudio, es imprescindible conocer la composición de los plásticos dentro de los RAEE. Esta corriente está constituida principalmente por copolímeros termoplásticos como ABS: Acrilonitrino-Butadieno-Estireno, HIPS: Poliestireno de alto impacto y PC:



Polycarbonato, entre otros. El ABS y el HIPS son dos de los más comunes y abundantes [Martinho et al., 2012; Maris et al., 2015]. El ABS es un copolímero que se obtiene polimerizando estireno (St) con acrilonitrilo (AN) en presencia de polibutadieno (Bu). Las proporciones relativas pueden variar entre 30-50 %p/p de AN, 15-25- %p/p de Bu y 20-40 %p/p de St. De la reacción de polimerización se generan cadenas largas de polibutadieno (PB) injertadas con cadenas cortas de poliestireno-co-acrilonitrilo, resultando en complejas morfologías con microdominios que le confieren distintas propiedades relativas. Los bloques de AN proporcionan rigidez, resistencia a ataques químicos, estabilidad a alta temperatura y dureza. Los bloques de Bu, que es un elastómero, proporcionan buena tenacidad a cualquier temperatura. Esto es especialmente interesante para ambientes fríos, en los cuales otros plásticos se vuelven quebradizos. Los bloques de estireno aportan resistencia mecánica y rigidez. Por otra parte, el HIPS es un copolímero de poliestireno (PS) con injertos de Bu. Si bien el porcentaje de injerto es bajo, estas moléculas le confieren al material propiedades diferenciales respecto del PS base, ya que segrega en fases o dominios rígidos y gomosos muy bien compatibilizados. Dependiendo del porcentaje de injerto varía la morfología y sus propiedades finales [Xu et al., 2005]. Entonces tanto el HIPS como el ABS son en sí mismos “mezclas” de varios componentes y sus complejas morfologías dependen tanto de la composición relativa de los copolímeros como de la separación de fases que determina la performance mecánica [Bisio y Xanthos, 1995; Hoyle y Karsa, 1997]. Cabe destacar, además, que los plásticos RAEE contienen aditivos y cargas minerales que constituyen una fase adicional a ser tomada en cuenta durante su reprocesado, dado que interactúa con los polímeros base constituyendo un material compuesto o no según sea la concentración relativa de los componentes.

De lo antes descrito, es claro que los polímeros que componen los RAEE no son mutuamente miscibles y que en sí mismos involucran la interacción de diferentes fases y componentes que generan morfologías muy complejas. En tal sentido, cuando estos son mezclados en fundido la morfología se vuelve más compleja aún, ya sea por la segregación de fases o la generación de burbujas durante el procesado [Hoyle and Karsa, 1998; Brandrup et al., 1998; Datta and Lohse, 1996]. Particularmente, Arnold et al. [2010] trabajando con mezclas de HIPS y ABS a partir de materiales vírgenes,

postula que la segregación de fases depende de las cantidades relativas de St, Bu y AN (en el caso del ABS) dentro de cada copolímero, más allá de la proporción relativa de HIPS/ABS. Además, las propiedades mecánicas, principalmente las de impacto, dependen fuertemente de la cantidad y dimensión de la fase gomosa, Bu [Bucknall et al., 1986]. Por esta razón la fase dispersa de Bu presente en el ABS y también en el HIPS, puede llegar a actuar como “auto-compatibilizante” en dichas mezclas, aumentando así la adhesión entre fases y consecuentemente mejorando la performance mecánica [Tarantilli et al., 2010]. Sin embargo, esta especie de auto-compatibilización si depende de la cantidad relativa de HIPS/ABS y también de la cantidad de Bu presente en cada uno de ellos.

Así entonces, para poder reciclar estos copolímeros mezclados obteniendo un material con propiedades mecánicas relativamente buenas, al menos similares a los de partida, que les confieran mayor valor agregado, se deberían analizar distintas estrategias de compatibilización de sus fases de modo tal de incrementar la adhesión entre ellas, mejorando las propiedades finales evitando la separación entre ellas y por ende incrementar la transferencia de carga [Bisio y Xanthos, 1995; Hoyle y Karsa, 1997; Brandrup et al., 1998; Datta y Lohse, 1996]. En el caso de los materiales descritos, la auto-compatibilización es el proceso deseado desde el punto de vista económico porque sólo involucra el mezclado directo de los materiales iniciales.

Por otra parte, respecto de la compatibilización por medio de un tercer componente, existen dos grandes grupos de técnicas para realizarla de modo práctico: las que incorporan un polímero afín a ambos componentes de la mezcla (compatibilización por adición), y las que generan un tercer componente mediante una reacción química in-situ (compatibilización reactiva) [Xanthos y Dagli, 1991]. En el proceso por adición el compatibilizante, comúnmente copolímeros o co-solventes, se agrega a la mezcla y durante el mezclado debe dispersarse y migrar hacia la interface. En tanto que en el mezclado reactivo el copolímero se genera por reacción localizada en la interface, con la consecuente mayor eficiencia en términos de cantidad de compatibilizante utilizado. Sin embargo, por su fácil procesabilidad y sencillez, el método más utilizado industrialmente es el de adición de un tercer componente y es el método elegido para compatibilizar residuos plásticos. En este método es fundamental que el tercer

componente, afín a las resinas a compatibilizar, llegue a la interface. Por este motivo ajustar las condiciones de mezclado es fundamental para conseguir la compatibilización deseada [Utracki, 2002].

Cabe destacar que es necesario realizar un estudio realístico y sistemático sobre las resinas provenientes de RAEE, para ampliar su campo de aplicación y/o aumentar su valor promoviendo tanto un incremento de su uso, como un mayor beneficio económico de manera sostenible. En tal sentido se plantea la necesidad de encontrar metodologías que garanticen al menos la conservación de las propiedades finales de mezclas de plásticos RAEE y/o permitan delimitar el rango de concentraciones relativas dónde se consigue garantizar la buena performance mecánica, y así poder tener materiales certificados con menor costo y mayor beneficio. Es imprescindible entonces, llevar a cabo un estudio sistemático de las variables que influyen las propiedades finales: compleja morfología de la mezcla, presencia de aditivos y cargas, posible degradación de los materiales bases y/o aditivos, proceso, etc. Además, teniendo en cuenta que los RAEE contienen aditivos antinflama, que pueden degradarse durante el reprocesado y dentro de ciertos rangos de concentración son peligrosos, se propone llevar a cabo una completa caracterización química de los materiales RAEE iniciales y en función de estos resultados, sobre sus mezclas.

## 1.2. Objetivo general

El objetivo general de este trabajo es aumentar el valor agregado de mezclas de HIPS/ABS provenientes de RAEE, mejorando su performance mecánica mediante una adecuada estrategia de compatibilización. En tal sentido se propone llevar a cabo un análisis sistemático tendiente a optimizar el balance económico/ecológico/sencillez operativa, es decir, encontrar posibles soluciones sostenibles al problema de la acumulación de plásticos RAEE, a partir del uso de metodologías de bajo costo y sencilla operatividad focalizándose en el campo de aplicación del material obtenido.

## 1.3. Objetivos específicos

Para alcanzar el objetivo general se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Desarrollar estrategias de auto-compatibilización/compatibilización sobre mezclas modelo a partir de HIPS y ABS vírgenes de grado análogo a los RAEE, estudiando la influencia de las concentraciones relativas de la mezcla y el posible uso de copolímeros compatibilizantes con bloques similares como por ejemplo SBS (estireno-butadieno-estireno) y SAN (estireno-acrilonitrilo). Definición de la estrategia a partir del comportamiento mecánico/morfológico de las distintas mezclas. Selección del tipo y concentración de compatibilizante.
- Desarrollar estrategias de auto-compatibilización/compatibilización sobre mezclas de HIPS y ABS provenientes de RAEE, estudiando la influencia de las concentraciones relativas de la mezcla y el posible uso de copolímeros compatibilizantes con bloques similares como por ejemplo SBS, SAN y SBR (goma de estireno-butadieno). Definición de la estrategia a partir del comportamiento mecánico/morfológico de las distintas mezclas. Selección del tipo y concentración de compatibilizante.
- Selección de la mejor estrategia de compatibilización en función del balance económico/ecológico/sencillez operativa y de los rangos de proporción de HIPS/ABS con el rango de auto-compatibilización y/o la concentración de compatibilizante a usar.

## 1.4. Metodología

La ejecución de este plan de investigación involucra una serie de etapas. Inicialmente, se realiza una búsqueda bibliográfica que permite conocer el estado del arte respecto de la composición mundial y nacional de la corriente de RAEE, su manejo, gestión y legislación pertinente, focalizando el análisis en los plásticos que la componen. Se incluyen también antecedentes relativos a técnicas de reciclado y de compatibilización de mezclas HIPS y ABS.

El problema se aborda estudiando la compatibilización por adición en fundido de mezclas HIPS/ABS tanto vírgenes como provenientes de RAEE, con distintas proporciones relativas, analizando desde la auto-compatibilización hasta el efecto del agregado de tres tipos de copolímeros: SBS, SAN y SBR en tres concentraciones exploratorias. En todos los casos, y previo al mezclado, se realizó una completa caracterización fisicoquímica, térmica, morfológica y mecánica. La caracterización fisicoquímica de los copolímeros se lleva a cabo mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), análisis de fluorescencia de rayos X (FRX) y difracción de rayos X (DRX) a fin de determinar la presencia significativa de aditivos que puedan interferir en la compatibilización. La morfología se estudia por técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) sobre superficie de fractura criogénica. Los materiales se caracterizan térmicamente mediante calorimetría diferencial de barrido modulada (MDSC) y termogravimetría (TGA) para determinar las temperaturas de transición vítrea y de degradación. Además, por TGA de alta performance se determina aproximadamente la cantidad relativa de cada bloque presente en cada uno de los copolímeros. A partir de esta caracterización se analizan las vías de auto-compatibilización y compatibilización por adición, que se aplicó inicialmente sobre una mezcla análoga simulada con materiales vírgenes y se extiende luego a la mezcla de reciclado. Las mezclas se preparan y compatibilizan en un mezclador batch (Brabender).

La eficiencia de la auto-compatibilización se analiza comparativamente a partir de la morfología y propiedades finales de las mezclas físicas (o directas) con distintas

proporciones de HIPS y ABS, obtenidas en condiciones de procesamiento similares, en comparación con ellos mismos.

La compatibilización por adición se explora usando tres copolímeros: SBS, SAN y SBR. La eficiencia de la compatibilización por adición se analiza también de manera comparativa, a partir de la variación morfológica relativa y análisis de procesabilidad, variando la concentración y tipo de compatibilizante, comparando con la mezcla física involucrada. Con el fin de hacer un análisis exploratorio, se trabaja con una concentración de compatibilizante pequeña (2 %p/p) y otra suficientemente superior (20 %p/p) y en algunos casos con una concentración intermedia (10 %p/p). La caracterización morfológica permitió determinar la variación de los tamaños de partículas de las fases dispersas y adhesión entre fases.

Se estudia además el efecto de posibles encapsulaciones y degradación oxidativa durante el procesado en todas las mezclas. Se determinaran las propiedades mecánicas a flexión de las mezclas físicas y compatibilizadas, rigidez, resistencia mecánica, elongación a rotura y tenacidad, en máquina de ensayos mecánicos. Con los resultados que se obtienen se proponen metodologías y estrategias de auto-compatibilización/compatibilización para mezclas de ABS/HIPS provenientes de RAEE.

## 1.5. Presentación del trabajo de tesis

El trabajo de investigación se presenta en 10 capítulos y 2 anexos. Cada capítulo incluye una presentación y descripción de lo que ha sido incluido en el mismo.

En el **Capítulo 1** se introduce el tema, describiendo el estado actual de la disposición de los RAEE en conjunto con una breve descripción del marco legal vigente. Se discuten las razones del por qué y para qué es necesario el presente estudio. Se plantean los objetivos generales y específicos, así como también la metodología que se utiliza para poder alcanzarlos. Finalmente se describe la forma en la que se organiza esta Tesis. El **Capítulo 2** resume la búsqueda bibliográfica realizada y un desarrollo extendido del estado del arte del reciclado de los plásticos RAEE tanto a nivel mundial como nacional. Se detalla la selección del sistema bajo estudio y se plantean hipótesis

de trabajo. A partir de esta revisión se determinaron los tipos de métodos y ensayos a realizar, así como también condiciones operativas que serán detalladas en el **Capítulo 3**. En este capítulo se describen los materiales y métodos que se utilizaron para el desarrollo de este trabajo y las técnicas de caracterización utilizadas. Se describen además todos los experimentos realizados con las condiciones de procesamiento, que se definieron en función a la información analizada en el capítulo 2.

En el **Capítulo 4** se presentan los resultados de una rigurosa caracterización de todos los plásticos utilizados en esta tesis, tanto vírgenes como provenientes de residuos. Se utilizan técnicas de FTIR, FRX y DRX a fin de determinar la presencia significativa de sustancias, provenientes de estabilizantes, colorantes y otros aditivos, que puedan interferir en la compatibilización para el caso de los RAEE. La caracterización térmica se lleva a cabo mediante MDSC y TGA. Las propiedades mecánicas resultantes del ensayo de flexión se discuten y corroboran analizando las superficies de fractura criogénica mediante SEM. En el **Capítulo 5** se muestran los resultados obtenidos a partir del análisis del mezclado directo de HIPS y ABS vírgenes y a su vez la compatibilización de los mismos con el agregado de dos copolímeros diferentes como compatibilizante para distintas proporciones de HIPS y ABS, 20/80, 50/50 y 80/20. Se analizan los resultados mediante un estudio fenomenológico basados en la combinación del análisis morfológico y de propiedades mecánicas finales, además del análisis térmico.

En el **Capítulo 6** se discute la posible auto-compatibilización de los plásticos provenientes de RAEE para distintas proporciones relativas de HIPS y ABS, 20/80, 50/50 y 80/20, determinándose el rango de concentraciones de los residuos plásticos para seleccionar el campo de aplicación de los mismos. La conclusión de este capítulo introduce el porqué de la realización de los tres siguientes, dónde se estudia, para diferentes proporciones HIPS/ABS, la compatibilización efectuada por tres copolímeros en diferentes concentraciones. En el **Capítulo 7**, se presenta el análisis comparativo de mezclas ABS/HIPS 20/80, 50/50 y 80/20 con el agregado de 2, 10 y 20 %p/p de SBS. Los resultados se analizan comparando el comportamiento térmico (DSC), morfológico (SEM) y mecánico (flexión). El **Capítulo 8** incluye los resultados y discusión de experimentos análogos utilizando SAN como compatibilizante, en tanto que en el **Capítulo 9** se hace lo propio usando SBR.

El **Capítulo 10** incluye un análisis comparativo de la eficiencia de la compatibilización de todas las mezclas con todos los compatibilizantes en todas las concentraciones. Este análisis provee un resumen que da una visión general permitiendo arribar a las conclusiones generales que responden a los objetivos planteados y a su vez generan ideas para trabajos a futuro que se incluyen en el mismo.

Finalmente, se incluye la bibliografía general seguida del **Anexo I** donde se presenta y discute el marco legal de los RAEE en el mundo. En tanto que, en el **Anexo II** se detallan las técnicas y equipos utilizados en todo el trabajo experimental desarrollado en esta tesis, y cartas de productos.



## **Capítulo 2:**

### Búsqueda bibliográfica y estado del arte





*En este capítulo se analiza el estado del arte de la disposición de los plásticos RAEE alrededor del mundo. Se discuten las problemáticas de su acumulación, metodologías de disposición final, acondicionamiento, reciclado y valorización, a partir de una cuidadosa búsqueda bibliográfica. Consecuentemente se define el sistema bajo estudio, se plantean las hipótesis de trabajo y se diseña el trabajo experimental. Se incluye además una reseña de los tipos de compatibilización de mezclas, incluyendo definiciones, ventajas y desventajas de cada uno. Se estudian y definen los copolímeros más convenientes, para utilizar como compatibilizante, en función de la estructura de los plásticos a compatibilizar. Se presenta un análisis crítico de los sistemas utilizados en la bibliografía y la extrapolación de los resultados que proponen.*

## **2.1. Estado actual de los RAEE. Disposición final, reúso y reciclado**

En la Tabla 2.1 se presenta un resumen de los principales estudios consultados para dimensionar el problema de los RAEE en la actualidad. En todos los casos se incluye la referencia, el título del trabajo y la información más relevante. Basados en esta bibliografía, las principales conclusiones obtenidas se discuten a continuación:

Los RAEE constituyen una corriente de desechos que se encuentra en constante crecimiento exponencial, con características complejas debido a los componentes de la misma [Baldé et al., 2014; Namias, 2013]. Este crecimiento acelerado ha generado un desafío tanto para los países desarrollados como para los subdesarrollados, ya que la acumulación inminente es un problema en auge [Baldé et al., 2014; Magalini et al., 2015]. La actualización tecnológica y el recambio permanente de los productos que dan origen a los RAEE son unos de los tantos factores que contribuyen al aumento de este tipo de residuos. A partir de los datos de la figura 2.1 se puede dimensionar el volumen de RAEE generados en el mundo durante 2014, diferenciados por continente. El total de RAEE en dicho año fue de 41,8 millones de toneladas (Mton) con una tasa promedio de 5,9 kg por habitante [Baldé et al., 2014; Jiang et al., 2012]. Asia es el principal generador con el 38 %, seguido por América y Europa que toman aproximadamente el 28 % del RAEE mundial producido. Es claro que la contribución más importante está directamente relacionada con el consumo y la cantidad de población, en ese orden. Por otra parte, al finalizar el 2016, en el mundo se predecía

Tabla 2.1 Estado del arte de los RAEE, disposición, reúso y reciclado.

Autor/año	Título	Información relevante
<i>Baldé et al./2014</i>	The Global e-waste Monitor 2014. Quantities, Flows and Resources	Cuantificación y análisis estadístico de los RAEE. Escenarios de recolección y tratamiento existentes. Análisis comparativo del marco legal existente en el mundo.
<i>Magalini et al./2015</i>	E-waste in Latin America. Statistical Analysis and Policy Recommendations	Análisis comparativo del marco legal en países de Latinoamérica. Sistemas de recolección existentes. Problemáticas por falta de regulaciones. Cuantificación de los RAEE para 2015 y proyecciones.
<i>Protomastro/2007</i>	Estudio sobre los circuitos formales e informales de gestión de Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos en Argentina	Métodos de recolección de RAEE y tratamientos vigentes hasta el año 2009. Regulaciones provinciales del manejo de RAEE en Argentina. Consecuencias de la falta de un marco legal nacional.
<i>Li et al./2015</i>	"Control-Alt-Delete": Rebooting Solutions for the E-Waste Problem	Variables involucradas en el manejo y posterior tratamiento/reciclado de RAEE. Propuestas para mejorar el sistema de reciclado. Resumen de las regulaciones mundiales vigentes. Importación ilegal de RAEE desde países en desarrollo.
<i>United Nation University/2016</i>	Guiding Principles to Develop E-waste Management Systems and Legislation	Sistemas de manejo y tratamiento de RAEE, análisis comparativo entre los existentes. Ventajas y desventajas.
<i>Tanskanen/2013</i>	Management and Recycling of Electronic Waste	Ciclo de vida de los RAEE. Sistemas de recolección, posibilidades de reúso y reciclado. Tipos de disposición final.
<i>Babu et al./2007</i>	Residuos de artefactos eléctricos y electrónicos: un problema ambiental global	Resumen de los sistemas de recolección de RAEE, tratamientos y disposición final actualmente vigentes en el mundo hasta 2012. Análisis de las causas de su acumulación en crecimiento.

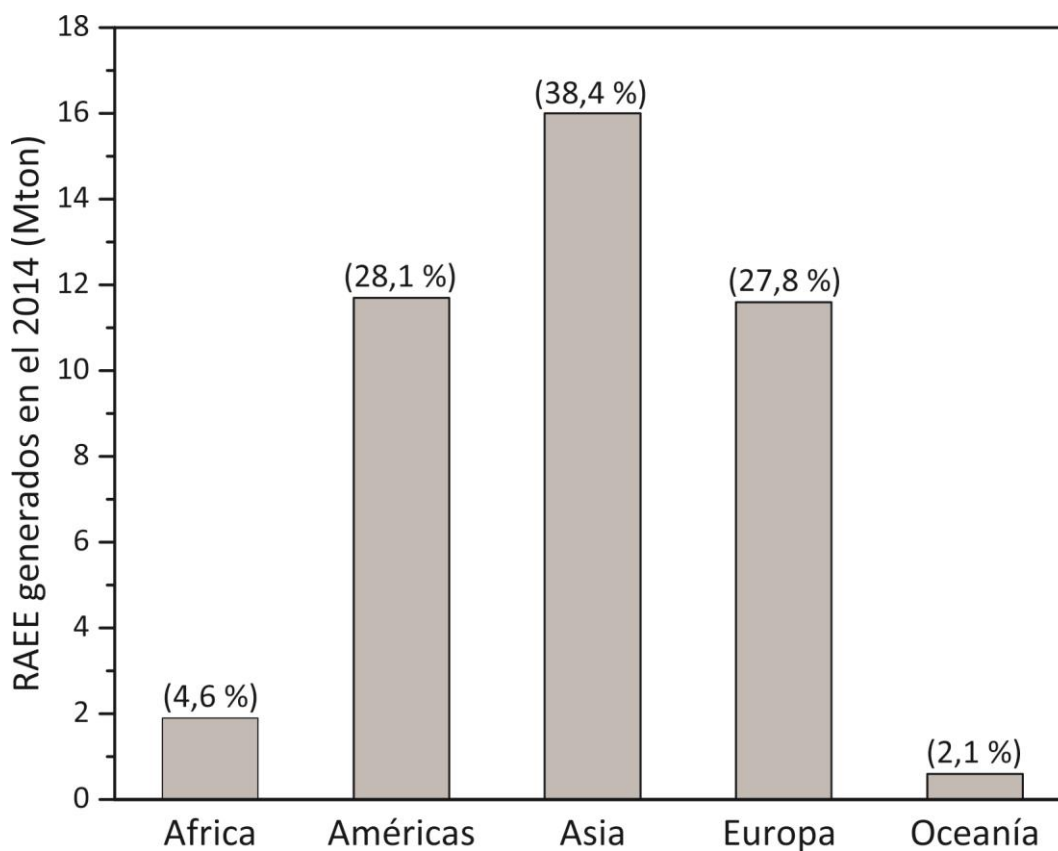
<i>EPA/2012</i>	Recycling and Waste Electrical and Electronic Management in Taiwan: A case of Study	Desarrollo e implementación de un programa de reciclado creado en 1997 relacionado con la responsabilidad extendida al productor. Cuantificación de los RAEE respecto a cantidades generadas y recicladas luego de la ejecución del programa.
<i>Namias/2013</i>	The Future of Electronic Waste Recycling in the United States: Obstacles and Domestic Solutions	Problemática de la acumulación de RAEE en EEUU. Puntos de vista económicos y cuantificación de RAEE hasta 2012. Falta de recolección y sistemas de tratamiento y disposición final. Políticas estatales y problemáticas de la falta de un marco legal federal.
<i>Baxter et al./2014</i>	Plastic Value Chains. Case: WEEE (Waste Electric and electronic equipment) in the Nordic region	Cuantificación de los plásticos presentes en los RAEE, según información disponible en Noruega, Finlandia, Islandia, Dinamarca y Suecia durante el año 2013. Tratamiento y posibilidades de reciclado. Exportación de plásticos RAEE, sistemas legales e ilegales. Dificultad de la separación por tipo de plástico. Mercado de plásticos RAEE, falta de competitividad por calidad y funcionalidad.
<i>Bhatti/2010</i>	Current State and Potential for Increasing Plastics Recycling in the U.S.	Estrategias de reducción y reciclado de residuos plásticos en USA. Tipos y fuentes de plástico reciclables. Composición específica de las distintas corrientes de plásticos en los desechos, entre ellas los provenientes de RAEE.
<i>He et al./2006</i>	WEEE recovery strategies and the WEEE treatment status in China	Falta de concientización, compromiso y control en cuanto al manejo, tratamiento y disposición final de los RAEE en China. Hasta 2006 no existían legislaciones y regulaciones consolidadas respecto de la recolección, tratamiento y reciclado de RAEE.

<i>RELAC/2010</i>	Los residuos electrónicos: Un desafío para la Sociedad del Conocimiento en América Latina y el Caribe	Situación actual (Manejo, disposición final, reciclado y reúso) de los RAEE en Latinoamérica y el Caribe. Marco legal de la gestión de residuos existente hasta 2010. Proyectos políticos en cuanto al manejo y reciclado de RAEE en los distintos países involucrados.
<i>Trufó/2010</i>	Destino final de los equipos electrónicos obsoletos de usuarios corporativos de TIC en Argentina	Análisis del marco legal sobre RAEE existente y en ejecución hasta 2010, internacional y nacional. Partes involucradas en la gestión de RAEE. Empresas recolectoras y recicladoras en Argentina. Responsabilidades municipales, recolección informal y proyectos de acondicionamiento.
<i>Gobierno de la Provincia de BSAS/2007</i>	Informe Anual Ambiental 2007. Ciudad Autónoma de Buenos Aires	Cuantificación de los residuos sólidos urbanos en general en Argentina, año 2007. Prueba piloto de programa de reciclado de RAEE, para reutilizar, desmantelar y reciclar.
<i>Hosoda/2007</i>	International aspects of recycling of electrical and electronic equipment: Material circulation in the East Asian region	RAEE en Japón. Análisis del ciclo de vida y responsabilidad del productor post consumo. Regulaciones existentes. Control de la generación de RAEE. Aplicación de las 3R (Reducción, Reúso y Reciclado). Contaminación asociada a los RAEE.
<i>Kiddee et al./2013</i>	Electronic waste management approaches: An overview	Análisis de componentes tóxicos presentes en los RAEE. Tratamientos y formas de reducir el impacto medioambiental.
<i>Webster/2007</i>	Competitive strategy in remanufacturing and the impact of take-back laws	Desventajas de las empresas productoras en relación a las leyes de responsabilidad extendida al productor. Competitividad de las empresas que reúsan RAEE en el armado de AEE con las productoras.

<i>Appelbaum/2002</i>	Europe Cracks Down on e-waste	Acumulación de RAEE con crecimiento exponencial en Europa según análisis previos a las directivas Europeas. Motivos de su creación.
<i>Jiang et al/2012</i>	Improving the end-of-Life for electronic materials via sustainable recycling methods	Cuantificación de los RAEE en 2009 con proyecciones a 2014. Oportunidades de mercado con el reciclado de metales y plásticos presentes en la e-waste.
<i>Lu et al./2014</i>	Reusability based on Life Cycle Sustainability Assessment: case study on WEEE	Análisis de las oportunidades de reuso y/o reciclado de los RAEE o partes de ellos. Propuestas de mejoras del manejo RAEE en China.
<i>Shah Khan/2013</i>	Challenges of waste of electric and electronic equipment (WEEE) Toward a better management in a global scenario	Resumen de las razones del gran incremento de RAEE durante parte de la última década. Análisis del manejo y regulaciones de RAEE en el mundo. Necesidad de unificar la legislación global. RAEE interconectan distintos países por las leyes de responsabilidad extendida al productor.
<i>Buekens et al./2014</i>	Recycling of WEEE plastics: A review	Importancia del reciclado de plásticos de e-scrap debido a la acumulación. Contaminación por efecto de los componentes peligrosos/tóxicos cuando son tratados y dispuestos incorrectamente.
<i>Cui et al./2003</i>	Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review	Problemática de la separación manual. Materiales presentes en los RAEE. Resumen de los tipos de reciclado y tratamientos existentes para las distintas partes de los RAEE.

que se generarían alrededor de 45,7 Mton, información aún no corroborada. En tanto que para el 2018 se espera que la cantidad crezca aún más alcanzando las 49,8 Mton. Particularmente, Latinoamérica ocupa el segundo lugar en lo que respecta a la generación de e-scrap con 11,7 Mton en el 2014, de las cuales 7,1 sólo corresponden a Estados Unidos con una cantidad relativa de 22,1 kg por habitante [*Baldé et al., 2014*].

En Argentina la producción de e-waste en el 2014 fue de 0,29 Mton con una tasa de 6,9 kg por habitante, y se espera que para el 2018 los RAEE alcancen las 0,34 Mton con 7,8 kg por habitante [Magalini et al., 2015; Protomastro, 2007]. Es importante destacar que la cantidad de e-scrap que se encuentra cuantificada corresponde solo a un porcentaje del total generado. Esto se debe a que las medidas regulatorias existentes en el mundo, de recolección, disposición y reciclado, aún no se han insertado en la sociedad de tal manera de generar un gran impacto y además, la mayor cantidad de países no tienen regulaciones al respecto o se encuentran en el proceso.



**Figura 2.1** Distribución de la generación de RAEE en los distintos continentes durante 2014, sobre un total de 41,8 Mton [Baldé et al., 2014]

Por otra parte, los RAEE están compuestos por varios tipos de materiales de alto valor económico. Entre los más importantes se encuentran el Hierro, Aluminio, Cobre y metales preciosos como el Oro, Plata, Platino y Paladio. Sin embargo, son los plásticos los materiales que ocupan mayor espacio en este tipo de residuos debido a la forma de



sus partes (huecas, espumadas, etc.) y a su baja densidad. Son mayoritariamente termoplásticos como ABS, HIPS y PC. Todos estos materiales tienen una característica altamente valiosa en común, y es que pueden ser reciclados. Sin embargo, los RAEE también contienen metales pesados como el Mercurio y el Cadmio, diferentes compuestos químicos fluor carbonados y retardantes de llama. Esto hace que históricamente se los haya considerado residuos peligrosos en general [Baldé et al., 2014; Namias 2013].

Baldé et al. [2014] asevera que los RAEE podrían ser considerados como una “mina urbana” si los minerales que contiene se aprovechan adecuadamente. Ellos aseguran que la basura electrónica puede proveer gran cantidad de recursos secundarios, para remanufacturación y/o mediante su reciclado. En la Tabla 2.2 se presentan estimaciones mundiales para el año 2014 del tipo y cantidad de componentes reciclables con sus respectivos “valores presuntos” asociados estimados en función de la cantidad de RAEE generada en ese año.

Se considera valor presunto al calculado a partir del valor del material si estuviera libre. Las cantidades asociadas a los residuos peligrosos se estiman en aproximadamente 2,4 Mton totales, que si se consiguiese reciclar completamente al resto, sería lo único a disponer como residuo peligroso y constituye aproximadamente el 6 % en peso del total de RAEE (41,8 Mton) generados en el 2014. Además del beneficio ecológico que produce la reducción del envío a disposición final de la totalidad de los residuos, 41,8 Mton a 2,4 Mton, como es claro de la Tabla 2.2, el valor económico de la venta de estos materiales equivale a un total de 48000 millones de euros. La Tabla 2.2 evidencia también que, en peso, los plásticos son los segundos materiales que se generan en mayor cantidad, sin embargo en volumen son los primeros, confirmando lo mencionado anteriormente dado que su densidad es mucho más baja (Ej: ABS 1,05 g/cm<sup>3</sup>, hierro 7,8 g/cm<sup>3</sup>) y sus formas finales incluyen muchos espacios vacíos.

**Tabla 2.2** Composición de los RAEE reutilizables, cantidades y valor asociado calculados sobre la producción mundial en 2014 [Baldé et al., 2014].

Componente	Cantidad (Mton)	Valor Asociado (Millones de €)
<b>METALES</b>		
Acero, Hierro	16500	9000
Cobre	1900	10600
Aluminio	220	3200
<b>METALES PRECIOSOS</b>		
Oro	0,3	10400
Plata	1	580
Paladio	0,1	1800
<b>PLASTICOS</b>		
ABS, HIPS, PC, otros	8600	12300
<b>TOTAL</b>		<b>48000</b>

Es evidente que la recolección y reciclado de estos valiosos elementos requieren mayor eficacia y eficiencia, no solo para poder aumentar el valor agregado de los desechos, sino también para reducir y controlar la contaminación generada por los elementos peligrosos. Es clara la necesidad de crear infraestructuras que, mediante tecnologías de vanguardia, aseguren el tratamiento de toda la basura recolectada generando a su vez oportunidades de trabajo. Actualmente, según las normativas y/o legislaciones propias de cada país, la basura electrónica es recolectada por organizaciones específicas, por los productores de artículos eléctricos y electrónicos (AEE) y/o por el gobierno. La disposición final de la e-scrap recolectada se efectúa luego de la separación de los materiales valiosos y correspondiente acondicionamiento. Sin embargo, esto no sucede en todo el mundo ni con todos los RAEE generados, es decir, estas metodologías aún no son masivas. En la gran mayoría de los países no existe un marco regulatorio de RAEE. La Unión Europea es pionero y uno de los lugares más avanzados en cuanto al manejo de estos residuos, en donde aproximadamente un 40 % de la e-waste generada y cuantificada se trata y/o recupera con metodologías adecuadas; en Estados Unidos el porcentaje es cercano al 12 %; en China y Japón se estima que entre el 24 % y 30 % y en Australia alrededor del 1 %,

mientras que de Latinoamérica no hay registros fiables. En general, los RAEE son desguazados, sus componentes son separados por tipo de material recuperándose los de valor, enviando a disposición especial como peligrosos a aquellos componentes que posean materiales tóxicos y disponiendo el resto en rellenos sanitarios o incineración de acuerdo a las características que posean [Magalini et al., 2015; Protomastro, 2007]. Estas normativas se discuten en detalle en el Anexo I.

Por otra parte, en los países donde no existe un marco legal respecto al manejo de este tipo de residuos, en general son tratados como los domiciliarios. Luego de ser recolectados son vertidos en cavas a cielo abierto, rellenos sanitarios o incinerados sin control previo con las consecuentes pérdidas de materiales de alto valor y la contaminación del aire y/o las napas a causa de los componentes tóxicos.

Respecto de las normativas de gestión de RAEE, existe un tercer escenario que se presenta en los países que están en proceso de desarrollo, como gran parte de los latinoamericanos donde conviven dos realidades. Por un lado, debido a la falta de conocimiento en la sociedad sobre la e-scrap, y a su vez falta de regulación, gran parte de los RAEE son tratados como domiciliarios. Aunque, por otra parte, también existe un sistema informal y/o voluntario de recolección, tratado y reciclado. Este sistema implica la recolección de la e-waste por personas u organizaciones recicladoras que se encargan de analizar el estado de los RAEE para posible reúso o desmantelarlos manualmente para su posterior reciclado o disposición final. Esto hace que se genere un mercado paralelo que, debido a la falta de regulación de este tipo de residuos se acoja a las regulaciones internacionales para poder exportarlos y conseguir beneficios económicos. Particularmente en Argentina, gran parte de la e-waste se exporta a China, Taiwán y Japón, entre otros países asiáticos, debido principalmente a normativas Estadounidenses que exigen a los productores de artículos de eléctrica y electrónica a introducir al menos un 25 %p/p de material plástico post consumo en la fabricación de nuevos productos [IEEE Standard 1608, 2006]. Los mismos se exportan lavados y separados por tipo de resina plástica, ya sea triturados o en polvo [CAIP, 2010; Ongondo et al., 2011; Potromastro, 2009].

En general, la composición de los RAEE incluye un 18 %p/p de materiales plásticos. En 2014 representó la generación de aproximadamente 7,5 Mton de residuos plásticos, y esta cantidad se vería incrementada a 8,5 Mton en 2016 y 8,9 Mton en 2018 [Baldé et al., 2014]. Los mismos autores estiman que esos plásticos representan un valor equivalente a 1800 millones de Euros (Tabla 2.1). Por otra parte, dentro de los RAEE, los plásticos son los materiales que más lugar ocupan, sin embargo no son los más contaminantes. Las resinas que forman parte de los mismos son mayoritariamente complejos copolímeros termoplásticos que pueden ser reciclados por reprocesado. En la Tabla 2.3 se lista la composición media de esta corriente de residuos plásticos. En general, estas resinas se encuentran mezcladas, ya que dentro de un mismo artículo electrónico hay variedad de piezas fabricadas con distintos tipos de plásticos y/o cuando se recogen también se mezclan. El proceso de separación y posterior clasificación de plásticos RAEE es complejo, ya que entre sí son muy similares y el trabajo por lo general se hace manualmente. Existen técnicas automatizadas para la clasificación de las resinas que, además de introducir un error considerable, dependen de la implementación de tecnologías altamente costosas [Ceballos et al., 2014]. Es por esta razón que el proceso de clasificación de los plásticos de e-waste involucra un gran costo de mano de obra, generando puestos de trabajo con bajos niveles de salubridad y seguridad.

**Tabla 2.3** Composición media de los plásticos RAEE [Maris et al., 2015; Martinho et al., 2012].

Plástico	Abreviatura	Cantidad (%p/p)
Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno	ABS	29
Poliestireno de Alto Impacto	HIPS	26
Polipropileno	PP	22
Policarbonato	PC	3
Policarbonato con ABS	PC-ABS	5
Poliamidas	PA	1
Polimeti Metacrilato	PMMA	3
Otros	---	11

Es claro entonces que el reciclado de este tipo de materiales es necesario, y a su vez es una gran oportunidad para darle valor agregado a la gran cantidad de plásticos que se encuentran presentes en la e-scrap. De la Tabla 2.3 es claro que el ABS y el HIPS son los mayoritarios [Martinho et al., 2012; Maris et al., 2015]. Como se dijo anteriormente, estas resinas son completamente reciclables sin embargo su separación por tipo es compleja, entonces una alternativa viable es reciclarlas mezcladas. Sin embargo, estos plásticos son complejos copolímeros inmiscibles entre ellos, por lo que el reprocesado directo de los mismos mezclados puede llegar a resultar en un material con malas propiedades mecánicas porque presentan segregación en fases. En tal sentido, la compatibilización de este tipo de complejos copolímeros es analizada.

## 2.2. Compatibilización de mezclas de polímeros. Marco conceptual

La compatibilización tiene como fin optimizar la tensión interfacial, estabilizar la morfología durante el proceso e incrementar la adhesión entre fases en estado sólido para mejorar la performance mecánica del material respecto del mezclado directo. La búsqueda bibliográfica en estos aspectos se enfocó hacia técnicas aplicables a mezclas de polímeros termoplásticos, teniendo en cuenta aquellas que incluyen un procesamiento sencillo en fundido y además, sean económicamente viables para el caso de estudio, el reciclado de plásticos RAEE. En la Tabla 2.4 se presenta referenciada la información seleccionada que incluye una breve descripción de la información extraída de las principales referencias consultadas. Se hace especial énfasis en la búsqueda de sistema de compatibilización de este tipo de materiales.

De la información relevada, se distinguen dos formas de compatibilización: la auto-compatibilización y la compatibilización por acción de un agente compatibilizador. La auto-compatibilización se produce durante el mezclado directo de los componentes e implica una interacción particular entre sus fases que incrementa la adhesión. Este tipo de sistemas es más frecuente cuando los componentes de la mezcla poseen a su vez fases afines entre sí y/o que puedan generar anclajes o co-cristalización [Utracki, 1989]. Por esta razón este tipo de compatibilización puede tener rangos de ocurrencia,

**Tabla 2.4** Principales trabajos de investigación en compatibilización de mezclas de copolímeros.

<b>Autor/año</b>	<b>Título</b>	<b>Información relevante</b>
<i>Bisio and Xantos/1995</i>	How to Manage Plastics Waste: Technology and Market Opportunities	Reprocesado y compatibilización de residuos plásticos. Metodologías de compatibilización para mezclas de polímeros provenientes de scrap.
<i>Brandrup et al./1998</i>	Recycling and Recovery of Plastics	Recopilación de técnicas existentes de reciclado de plásticos. Limitaciones de los procesos y posibilidades de aplicación de los desechos plásticos.
<i>Datta and Lohse/1996</i>	Polymeric Compatibilizers. Uses and Benefits in Polymer Blends	Aspectos generales de los compatibilizantes. Características que definen su efectividad durante el proceso de compatibilización. Compatibilizantes posibles para materiales estirénicos, como el HIPS, y con presencia de acrilonitrilo, como el ABS.
<i>Liu et al./1992</i>	Reactive polymers for blend compatibilization	Resumen y clasificación de polímeros reactivos para compatibilización in Situ según su grupo funcional. Anhídrido Maleico para compatibilización reactiva de copolímeros con estireno en sus cadenas.
<i>Liu et al./1993</i>	Comparison of the effectiveness of different basic functional groups for the reactive compatibilization of polymer blends	Características de diferentes grupos funcionales en compatibilización reactiva de mezclas de PP/NBR. Diferencias en las propiedades de impacto y morfología según la efectividad.
<i>Utracki/2002</i>	Compatibilization of polymer blends	Aspectos generales de la compatibilización de mezclas poliméricas. Tipos, aplicaciones, ventajas y desventajas. Características que necesitan los copolímeros a utilizar como compatibilizantes en el método de compatibilización por adición.

<i>Nesarikar et al./1996</i>	Self-compatibilization of polymer blends via novel solid-state shear extrusion pulverization	Características de la auto-compatibilización por mezclado en estado sólido. Pulverización de los materiales inmiscibles e incompatibles para mezclar en estrusor a bajas temperaturas y por efectos mecanoquímicos auto-compatibilizar la mezcla.
<i>Macosko et al./2005</i>	Reactions at polymer–polymer interfaces for blend compatibilization	Efecto del mezclado durante la compatibilización reactiva. La concentración de grupos funcionales necesarios en la interface puede variar notablemente por un mal mezclado.
Mónica F. Díaz/2004	Compatibilización de mezclas binarias PE/PS y PP/PS. Aplicación de la reacción de alquilación de Friedel–Crafts	Estrategias de compatibilización orientadas a termoplásticos provenientes de los residuos sólidos urbanos. Aplicación de la compatibilización reactiva en mezclas de PP/PS/PE.
<i>Aji et al./1996</i>	Interphase and compatibilization of polymer blends	Resumen sobre los tipos de compatibilización. Que sucede para cada caso en la interface, como llega el agente compatibilizante. Ventajas y desventajas de cada técnica. Estudios teóricos basados en mezclas binarias.
<i>Hoyle and Karsa/1997</i>	Chemical Aspects of Plastics Recycling	Sistemas de identificación y técnicas de separación de residuos plásticos. Compatibilidad de mezclas de polímeros que permiten evaluar mezclas de residuos plásticos para facilitar el reciclado sin previa separación. Descripción de los plásticos del tipo termoplástico.

es decir, concentraciones relativas de los componentes dónde la fase afín pueda actuar de “auto-compatibilizante”. Esto depende de la extensión de la interface y por lo tanto de las concentraciones relativas. Es decir, una mezcla binaria AB puede auto-compatibilizarse cuando está compuesta por 70 %p/p de A y 30 %p/p de B pero no cuando contiene 30 %p/p de A y 70 %p/p de B. Por esta razón la determinación de los

rangos de auto-compatibilización es fundamental para el procesamiento sostenible de estos materiales.

Por otra parte, la compatibilización que involucra la acción de un agente compatibilizante, puede realizarse de dos maneras: agregando un compuesto a la mezcla que migre hacia la interface (compatibilización por adición) o generando el compuesto compatibilizante por reacción química en la misma (compatibilización in situ o reactiva). El primero de los casos es el más usado por su sencillez operativa dado que sólo implica la adición de un tercer componente a la mezcla durante el mezclado en fundido. Ese compatibilizante, que se agrega como aditivo a la mezcla, comúnmente es un copolímero de bloque o injerto con partes afines a cada componente de la mezcla y debe migrar a la interface durante el mezclado (efecto surfactante). Esta migración está facilitada tanto por factores termodinámicos, tal como el hecho de que la interface es el único lugar afín a ambas partes de la molécula del agente compatibilizante, como por el ajuste de las condiciones de mezclado (temperatura, viscosidad, uso de flujos dispersivos y distributivos, etc.). Cabe destacar que es suficiente con que el copolímero posea segmentos con interacciones específicas con los componentes iniciales de la mezcla para poder llegar a actuar como compatibilizante, no es necesario que sean exactamente iguales [Utracki, 2002].

En el segundo caso, la compatibilización reactiva es mucho más eficiente respecto de la cantidad de compatibilizante utilizado, dado que se genera por reacción in situ directamente en la interface y no debe migrar a ella. Dentro de las reacciones las técnicas más utilizadas incluyen: la co-reacción dentro de la mezcla para generar in situ los copolímeros (mezclado reactivo), el entrecruzamiento de las fases y la funcionalización de los homopolímeros base (a través de la incorporación de grupos ácido/base, puente hidrógeno, complejos de transferencia de carga, grupos iónicos, etc.). En todos los casos este tipo de procesado es más complejo que el anterior dado que implica controlar reacciones químicas en fundido que pueden ser interferidas por impurezas y/o suciedad. Esto limita su aplicación en la compatibilización de plásticos provenientes de residuos, tanto municipales como RAEE dónde la pureza de los reactivos y su limpieza no necesariamente es buena.



Es claro entonces, que la eficiencia de la compatibilización in situ podría llegar a ser mayor pero, para el tipo de plásticos a compatibilizar, la ventaja del método de compatibilización por adición es su fácil realización y bajo costo en comparación al método reactivo.

### 2.3. Mezclas de HIPS y ABS vírgenes y RAEE

De la Tabla 2.3 es claro que ABS y HIPS son las resinas plásticas más usadas en dispositivos eléctricos y electrónicos y por ende, los más abundantes en los RAEE. En tal sentido y teniendo en cuenta el objetivo de la tesis, se llevó a cabo una búsqueda bibliográfica que involucra mezclas en fundido de estas dos resinas, analizando trabajos que discuten tanto el procesamiento directo como la compatibilización de mezclas con ABS y HIPS tanto vírgenes como RAEE. Las referencias se encuentran listadas en la Tabla 2.5, dónde se incluye la información relevante que se sacó de cada trabajo y si fue hecho usando resinas vírgenes o RAEE.

El ABS es un copolímero que se obtiene generalmente por emulsión (aunque puede obtenerse en masa) en dos pasos. Inicialmente se produce el polibutadieno (PB) y luego se polimeriza el estireno y el acrilonitrilo en presencia del PB para producir un látex de ABS. Este látex luego es procesado para aislar a la resina ABS. Esto redundante en una estructura multifásica, mezcla de un copolímero vítreo (estireno-acrilonitrilo) que se comporta como una matriz rígida y un compuesto elástico (PB) disperso en él en forma de glóbulos. El HIPS es un material heterogéneo que se consigue polimerizando estireno en presencia de PB resultando en partículas gomosas dispersas en una matriz vítrea de PS [Xu et al., 2005]. Las partículas gomosas consisten en una mezcla de un copolímero de injerto de estireno-butadieno (St-Bu), y de PB sin reaccionar. Las principales morfologías presentan estructuras tipo “salame” (con oclusiones vítreas) o núcleo-coraza (“core-shell”).

**Tabla 2.5** Mezclas de HIPS/ABS vírgenes y RAEE. Reciclado, efectos del reprocesado.

Autor/año	Título	Información relevante
<b>Estudios sobre resinas vírgenes</b>		
<i>Lindsay et al./1981</i>	Blends From Reprocessed Coextruded Products	En mezclas de HIPS/ABS los problemas de incompatibilidad son menores a los esperados indicando que el reciclado puede ser factible.
<i>Peydro Rasero et al./2013</i>	Influence of styrene-ethylene-butylene-styrene on the properties of acrylonitrile butadiene styrene-high-impact polystyrene blends	Mediante compatibilización por adición se logran obtener una mejora en la ductilidad de mezclas de HIPS/ABS por el agregado de SEBS como compatibilizante.
<i>Bai et al./2007</i>	Reprocessing Acrylonitrile – Butadiene – Styrene Plastics : Structure – Property Relationships	A altas temperaturas de operación, el reprocesado genera un deterioro en el ABS. Control de la degradación por FTIR mediante el seguimiento del cociente de intensidades del pico de AN y del doble enlace C=C de aromáticos.
<i>Ben Difallah et al./2012</i>	Mechanical and tribological response of ABS polymer matrix filled with graphite powder	Análisis de la performance mecánica del ABS con el agregado de grafito. Pérdida de la rigidez y ductilidad en ensayos de tracción.
<i>Tarantili et al./2009</i>	Processing and properties of engineering plastics recycled from waste electrical and electronic equipment (WEEE)	Mezclas de HIPS/ABS en proporciones 80/20, 50/50 y 20/80. Buenas propiedades mecánicas de tracción cuando se las mezcla en fundido. Los autores aseguran la extrapolación a los materiales provenientes de RAEE.
<i>Parres et al./2011</i>	Study of the Mechanical Properties of HIPS-ABS Blends with SEBS	Deterioro en propiedades mecánicas de tracción en mezclas de HIPS/ABS 50/50. Mejoras en ductilidad con la adición de 10 %p/p SEBS. Mayores concentraciones afectan notablemente la resistencia mecánica.

<i>Scaffaro et al./2012</i>	Physical properties of virgin-recycled ABS blends: Effect of post-consumer content and of reprocessing cycles	Mezclas de ABS virgen con ABS RAEE exhiben poco deterioro respecto a las resinas iniciales en propiedades mecánicas de flexión y notable deterioro en propiedades de tracción.
<i>Arnold et al./2010</i>	The use of FTIR mapping to assess phase distribution in mixed and recycled WEEE plastics	Picos característicos del ABS y HIPS en FTIR. Ensayos de flexión en mezclas de HIPS/ABS vírgenes (75/25, 50/50, 25/75) muestran pérdida de ductilidad. Mezclas de HIPS/ABS RAEE 50/50, a partir de diferentes fuentes, muestran variación de las propiedades entre ellas pero mejor performance respecto a las vírgenes. La cantidad relativa de los bloques AN/Bu/St también genera influencias en las propiedades.
<i>Focke et al./2009</i>	Mechanical Properties of Ternary Blends of ABS + HIPS + PETG	Las propiedades mecánicas a tracción de las mezclas de HIPS/ABS en 50/50 exhiben un deterioro notable en elongación. Mediante el agregado de un 7% SBS se logra mejorar dicha propiedad a costa de disminuir la resistencia mecánica.
<i>An et al./2014</i>	Characterization of Acrylonitrile – Butadiene – Styrene ( ABS ) Copolymer Blends With Foreign Polymers Using Fracture Mechanism Maps	Seguimiento de picos característicos del ABS con el agregado de HIPS. En pruebas de impacto, mediante SEM, se determinó que la mezcla con mayor cantidad de ABS presenta fractura dúctil y, vítrea la que tiene mayor cantidad de HIPS.
<i>Xu et al./2005</i>	Effects of polybutadiene-g-SAN impact modifiers on the morphology and mechanical behaviors of ABS blends	Obtención de SAN. Para un mismo contenido de fase Bu, a mayor grado de injerto con SAN las propiedades mecánicas de tracción son mayores, también las de impacto. La distribución de la fase gomosa (Bu) es mejor cuanto mayor es el grado de injerto. A menores grados se produce una separación neta de fases.

**Estudios sobre resinas RAEE**

<i>Brennan et al./2002</i>	Recycling of acrylonitrile-butadiene-styrene and high-impact polystyrene from waste computer equipment	Mezclas de HIPS/ABS con una de las resinas como componente mayoritario muestran poco deterioro o nulo en propiedades mecánicas de tracción. Indicios de auto-compatibilización.
<i>Martinelli et al./2016</i>	ABS / HIPS blends obtained from WEEE : Influence of processing conditions and composition	Variación de las propiedades finales de mezclas de HIPS/ABS, independientes del tipo de procesado. Dependencia con la composición. Mayores contenidos de ABS incrementan la resistencia y fragilidad del HIPS, reduciendo su ductilidad.
<i>Beigbeider et al./2013</i>	Study of the physico-chemical properties of recycled polymers from waste electrical and electronic equipment (WEEE) sorted by high resolution near infrared devices	Clasificación de plásticos provenientes de distintas fuentes RAEE por NIR. Impurezas del orden del 8 % de HIPS en ABS y viceversa. Variaciones de las propiedades mecánicas respecto a las resinas vírgenes, en particular la disminución en la ductilidad.
<i>Arnold et al./2009</i>	Void formation due to gas evolution during the recycling of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene copolymer (ABS) from waste electrical and electronic equipment (WEEE)	Generación de burbujas durante el reprocesado por altas temperaturas de fundido y cargas minerales en los RAEE.
<i>Schlummer et al./2007</i>	Characterization of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) and implications for waste management	Método de caracterización de plásticos RAEE para determinar la cantidad de Br presente de manera simple. Esta técnica permite determinar si el material es apto para reciclar sin generar componentes tóxicos que afecten a los recicladores/operadores.
<i>Perrin et al./2016</i>	Influence of impurities on the performances of HIPS recycled from Waste Electric and Electronic Equipment (WEEE)	Disminución de las propiedades impacto del ABS por impurezas de HIPS (hasta 8 %p/p). Necesidad de trabajos a futuros para evaluar el grado tolerancia del ABS respecto a concentración de impurezas de HIPS.

<i>Mantoux et al./2004</i>	Recycling Study of End of Life Products Made of ABS Resin	La microestructura del ABS post consumo no sufre grandes cambios por reprocesado evidenciado en el no deterioro de las propiedades mecánicas a tracción.
<i>Taurino et al./2010</i>	Facile characterization of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) for mechanical recycling	Determinación de presencia de sustancias peligrosas y elementos provenientes de los aditivos en dos fuentes de RAEE, de color gris y color negro mediante FTIR y FRX.

Es claro entonces que cada uno de los materiales a mezclar está constituido por “mezclas” de varios componentes en sí mismos resultando en complejas morfologías que dependen de la composición relativa de cada bloque y en una separación de fases que determina la performance mecánica de los mismos. Así entonces, cuando estos materiales son mezclados en fundido la morfología se vuelve aún más compleja, ya sea por la segregación de fases o por la generación de burbujas por reprocesado [Arnold et al., 2009; Brandrup et al., 1998; Hoyle and Karsa, 1997; Datta and Lohse, 1996]. Este tipo de situación puede afectar las propiedades mecánicas del material final deteriorándolas. Particularmente, Arnold et al. (2010), trabajando con resinas vírgenes postula que la segregación de fases depende de la cantidad relativa de estireno (St), butadieno (Bu) y acrilonitrilo (AN), para el caso del ABS en cada copolímero más allá de la proporción relativa de HIPS/ABS. Es importante destacar que, según la literatura, las propiedades mecánicas de dichas mezclas son altamente dependientes de la cantidad de fase Bu y las dimensiones de la misma de los glóbulos en la mezcla [Bucknall et al., 1986]. Este análisis induce a pensar que la fase Bu presente en ambos, ABS y HIPS, puede actuar como agente de unión y que sería posible una auto-compatibilización de las mezclas a partir de esta fase [Tarantili et al., 2010]. Es claro que esta auto-compatibilización depende de la proporción relativa de HIPS/ABS así como también del contenido de Bu en cada una de las resinas.

Como fue mencionado anteriormente, la compatibilización por adición es el método más conveniente para utilizar en este tipo de mezclas. La selección del compatibilizante depende de los componentes de la mezcla, teniendo que poseer

partes afines que puedan interactuar con las resinas iniciales y así mejorar la adhesión entre fases. En la literatura se encuentran relativamente pocos estudios de compatibilización de mezclas de HIPS/ABS. Particularmente, *Rasero et al.* [2013] utilizan Estireno-Etileno-Butileno-Estireno (SEBS) como posible compatibilizante de mezclas de HIPS/ABS vírgenes. Los resultados obtenidos con la adición de SEBS muestran un aumento de ductilidad y poca disminución en la resistencia a la tracción.

Respecto de las mezclas de HIPS/ABS provenientes tanto de vírgenes como de RAEE no existe abundante información en la literatura, en tanto que es muy común encontrar trabajos relacionados a mezclas de ABS con PC (Policarbonato) debido a que estos suelen encontrarse mezclados de por sí. En general se estudian mezclas de HIPS/ABS a partir de resinas vírgenes asumiendo que los resultados podrían extrapolarse a RAEE. Sin embargo, esto no sería directamente aplicable a los plásticos provenientes de estos residuos ya que los mismos contienen cargas minerales y aditivos para la obtención de propiedades específicas. Es así que según el uso para el que fueron diseñados los artículos de eléctrica y electrónica, la cantidad de cargas y aditivos varía llegando a valores de hasta el 15 % p/p. Las cargas típicas que presentan este tipo de materiales para balancear la rigidez son carbonato de calcio, talco y sílice. Otros aditivos típicos son el negro de humo para el color negro, óxido de titanio como antioxidante o para brindar el color blanco grisáceo y sustancias brominadas como retardantes de llama [*Arnold et al., 2009; Maris et al., 2015*]. Es importante mencionar que en la gran mayoría de los estudios de mezclas de HIPS/ABS provenientes de RAEE no tienen en cuenta las cargas presentes en ellos al momento de analizar los comportamientos, dejando de lado una variable de mucha importancia. Por lo tanto, las mezclas de HIPS/ABS podrían ser consideradas un “material compuesto” donde la matriz es el copolímero que le da el nombre y su comportamiento es mucho más complejo dado que las cargas y aditivos interactúan tanto durante el mezclado como en la separación y/o aglomeración de las fases. A modo informativo, según *Ben Difallah et al.* [2012], la adición de un 7,5 %p/p de grafito al ABS virgen produce grandes cambios en el comportamiento mecánico del mismo, lo que se relaciona directamente con las cargas y aditivos presentes en el ABS y HIPS RAEE.

*Brennan et al.* [2002], trabajando con HIPS y ABS provenientes de e-waste postula que las mezclas de HIPS/ABS, en donde uno de los dos materiales se encuentra en cantidades superiores, genera una mejora en las propiedades finales de la mezcla. Por otra parte, estudios sobre la efectividad de la separación por tipo de los plásticos RAEE hechos por *Perrin et al.* [2016] muestran la dificultad dicha de separación por la similitud de las resinas. Además evalúan la posibilidad de contaminación de HIPS con cantidades pequeñas de ABS. En su trabajo Perrín indica que debido a la similitud química que poseen el HIPS y el ABS, estas contaminaciones pueden llegar a ser una vía de compatibilización de estos polímeros. En consecuencia, sugiere que esto debe ser estudiado en detalle para determinar hasta qué cantidades de ABS puede tolerar el HIPS sin sufrir deterioro en sus propiedades. Este podría pensarse como un estudio de autocompatibilización y búsqueda de los límites. También propone la búsqueda/estudio de agentes compatibilizantes que mejoren aún más la compatibilización de estas resinas plásticas presentes en la e-waste.

#### **2.4. Selección del sistema bajo estudio e hipótesis de trabajo.**

Teniendo en cuenta los antecedentes encontrados en la bibliografía, el objetivo de la tesis que es diseñar metodologías sostenibles de agregado de valor a materiales plásticos mezclados provenientes de RAEE, y la necesidad de abordar el tema con rigurosidad científica sin perder de vista la aplicación tecnológica real y concreta, se seleccionó el sistema a estudiar:

Dada la complejidad del tema y su posición mayoritaria como componentes de los RAEE, se seleccionaron HIPS, ABS y sus mezclas como sistema de estudio. Teniendo en cuenta los bloques de St, Bu y AN (para el ABS) presentes en ambas resinas y según información bibliográfica se evaluará la compatibilización desde dos puntos de vista. En un principio se estudiará la auto-compatibilización de estos plásticos debido a la similitud entre ellos y luego desde otro punto de vista se analizará la compatibilización por adición de un tercer componente. El estudio se aborda paralelamente con resinas vírgenes y con RAEE para analizar la influencia de las cargas y aditivos sobre ambos tipos de compatibilización.

En función de los antecedentes de agentes compatibilizantes seleccionados en la literatura para este tipo de mezclas, se decide trabajar con tres copolímeros con estructuras similares al HIPS y al ABS: SAN, SBS y SBR. El primero se seleccionó teniendo en cuenta que el ABS se obtiene mediante polimerización de SAN con polibutadieno, el SAN puede ser considerado como compatibilizante ya que sus moléculas contienen bloques de St, componente de ambos materiales iniciales, y AN presente en el ABS [Xu et al., 2005] Este material es un copolímero de naturaleza rígida con considerable resistencia mecánica y poca ductilidad. Debido a las características de este polímero, es de esperarse que el mismo además de compatibilizar actúe como agente de refuerzo. La cantidad de St presente en el SAN puede variar entre 75 y 80 %p/p lo que implica que la cantidad de AN pueda variar entre 15 o 20 %p/p. El SBS es un copolímero con un típico comportamiento gomoso, baja rigidez y resistencia, con alta ductilidad. Sus moléculas contienen bloques de St y Bu, los cuales se encuentran también presentes en los materiales base. Las cantidades relativas típicas de este tipo de material se encuentran entre 70 %p/p y 80 %p/p de St siendo el restante Bu. Por último, el SBR es un copolímero al azar con gran cantidad de goma (Bu) en sus moléculas lo que le da un comportamiento altamente blando y dúctil. El Bu representa aproximadamente el 70 %p/p del copolímero mientras que el 30 %p/p restante representa la cantidad de St. El SBS y el SBR poseen St y Bu en distintas formas moleculares y proporciones por lo que parecen promisorios para explorarlos como posibles compatibilizantes.

En TODOS los casos, resinas vírgenes y RAEE se efectúa una cuidadosa caracterización, aunque en los RAEE, debido a su naturaleza, es necesario además determinar la presencia de aditivos y cargas, focalizándose en los retardantes de llama. El bromo proveniente de ellos es un material peligroso y tóxico por lo que su concentración debe mantenerse por debajo de límites estipulados si se propone una metodología viable y sostenible.

Tres proporciones de HIPS/ABS serán consideradas de acuerdo a los datos encontrados en la literatura. Una con alto contenido de HIPS (80 %p/p), una con cantidades equitativas de HIPS/ABS y por último una con 80 %p/p de ABS. De acuerdo a estas proporciones se analizará la auto-compatibilización de las mezclas. Por otra parte, para



el caso de la compatibilización por adición, se realizará un test exploratorio en donde se trabajará con dos concentraciones extremas de compatibilizante, 2 y 20 %p/p, sobre cada proporción de HIPS/ABS. Estos porcentajes serán analizados para cada compatibilizante y eventualmente se analizará un valor intermedio.



# Capítulo 3:

## Experimental





*En este capítulo se describen las características principales de todos los materiales utilizados, tanto los polímeros vírgenes como provenientes de RAEE y los copolímeros utilizados como compatibilizantes. Se presentan todos los métodos experimentales usados para la preparación de las mezclas y su caracterización morfológica, fisicoquímica y mecánica, incluyendo las condiciones de procesamiento. Cabe destacar que la descripción de los fundamentos de las técnicas de caracterización utilizadas en conjunto con la descripción de los correspondientes equipos y las cartas de productos vírgenes, se presentan en el Anexo II.*

### 3.1. Materiales

ABS y HIPS vírgenes y provenientes de RAEE fueron las resinas utilizadas en este trabajo de tesis. Las resinas vírgenes fueron elegidas teniendo en cuenta aquellas comúnmente utilizadas para la fabricación de las partes plásticas de artículos de eléctrica y electrónica. En tal sentido, ABS Terluran Hi-10 de BASF y HIPS Innova 4600 de Petrobras, ambos en forma de pellets, fueron usados como materias primas vírgenes. Las cartas de producto de estos materiales se encuentran en el Anexo II.

Las resinas RAEE fueron gentilmente provistas, en forma de polvo, por Ecotécnica del Pilar S.R.L, empresa recicladora argentina que exporta este tipo de materiales a China. Para cada material se utilizaron muestras obtenidas mezclando 10 porciones de 500 g de polvo de diferentes sitios de una bolsa comercial de 25 kg, con el fin de obtener una muestra representativa de cada una de las materias primas RAEE.

Los siguientes copolímeros fueron seleccionados como compatibilizantes de las mezclas de HIPS y ABS, vírgenes y RAEE, por poseer partes afines a los materiales iniciales:

- SBS (Estireno-Butadieno-Estireno) KIBITON® Q-Resin PB-5903 de CHI MEI CORPORATION.
- SAN (Estireno-Acrilonitrilo) Luran 348Q de BASF.
- SBR (Goma de Estireno-Butadieno) Arpol 1502 de Petrobras S.A.

### 3.2. Preparación de las mezclas

Las mezclas físicas con distintas proporciones en peso de HIPS/ABS (80/20, 50/50, 20/80) tanto de materiales vírgenes como de los provenientes de RAEE, fueron preparadas en una mezcladora batch *Brabender Plastograph W50*, trabajando bajo atmósfera de nitrógeno a 180 °C con una velocidad de 30 rpm durante 10 min. Las mezclas compatibilizadas se prepararon en la misma mezcladora bajo las mismas condiciones que las físicas. Con el fin de hacer un estudio exploratorio se eligieron dos concentraciones de cada copolímero compatibilizante, una muy baja (2 %p/p) y otra suficientemente alta (20 %p/p) para así tener extremos opuestos que comparar. A partir de los resultados, en los casos en que se consideró necesario, se analizó el uso de una concentración intermedia de compatibilizante (10 %p/p). En tal sentido, para cada mezcla física tanto virgen como RAEE se agregó 2, 10 y 20 %p/p de SBS y, 2 y 20 %p/p de SAN. Por otra parte, para las mezclas físicas RAEE, se trabajó con las mismas concentraciones y compatibilizantes que las vírgenes, pero además con 2, 10 y 20 %p/p de SBR en mezclas físicas con ABS y HIPS como componentes mayoritarios. No se estudiaron mezclas 50/50 a partir de resinas RAEE con agregado de SBR. En la Tabla 3.1 se resumen la nomenclatura y concentraciones de todas las mezclas físicas obtenidas a partir de materiales vírgenes y RAEE, en tanto que las Tablas 3.2 y 3.3 presentan la nomenclatura y concentraciones de las mezclas compatibilizadas vírgenes y RAEE, respectivamente.

**Tabla 3.1** Nombre y composición (%p/p) de las mezclas físicas a partir de materiales vírgenes y RAEE.

Nombre	HIPS	ABS
<b><i>Vírgenes</i></b>		
H80/A20v	80	20
H50/A50v	50	50
H20/A80v	20	80
<b><i>RAEE</i></b>		
H80/A20	80	20
H50/A50	50	50
H20/A80	20	80

**Tabla 3.2** Nombre y composición (%p/p) de las mezclas “vírgenes” compatibilizadas.

Nombre	HIPS	ABS	SBS	SAN
<b>Base 80/20</b>				
H80/A20v-2SBS	78,4	19,6	2	0
H80/A20v-10SBS	72	18	10	0
H80/A20v-20SBS	64	16	20	0
H80/A20v-2SAN	78,4	19,6	0	2
H80/A20v-20SAN	64	16	0	20
<b>Base 50/50</b>				
H50/A50v-2SBS	49,9	49,9	2	0
H50/A50v-10SBS	45	45	10	0
H50/A50v-20SBS	40	40	20	0
H50/A50v-2SAN	49,9	49,9	0	2
H50/A50v-20SAN	40	40	0	20
<b>Base 20/80</b>				
H20/A80v-2SBS	19,6	78,4	2	0
H20/A80v-10SBS	18	72	10	0
H20/A80v-20SBS	16	64	20	0
H20/A80v-2SAN	19,6	78,4	0	2
H20/A80v-20SAN	16	64	0	20

**Tabla 3.3** Nombre y composición (%p/p) de las mezclas RAEE compatibilizadas.

Nombre	HIPS	ABS	SBS	SAN	SBR
<b>Base 80/20</b>					
H80/A20-2SBS	78,4	19,6	2	0	0
H80/A20-10SBS	72	18	10	0	0
H80/A20-20SBS	64	16	20	0	0
H80/A20-2SAN	78,4	19,6	0	2	0
H80/A20-20SAN	64	16	0	20	0
H80/A20-2SBR	78,4	19,6	0	0	2
H80/A20-10SBR	72	18	0	0	10
H80/A20-20SBR	64	16	0	0	20

<b>Base 50/50</b>					
H50/A50-2SBS	49,9	49,9	2	0	0
H50/A50-10SBS	45	45	10	0	0
H50/A50-20SBS	40	40	20	0	0
H50/A50-2SAN	49,9	49,9	0	2	0
H50/A50-20SAN	40	40	0	20	0
<b>Base 20/80</b>					
H20/A80-2SBS	19,6	78,4	2	0	0
H20/A80-10SBS	18	72	10	0	0
H20/A80-20SBS	16	64	20	0	0
H20/A80-2SAN	19,6	78,4	0	2	0
H20/A80-20SAN	16	64	0	20	0
H20/A80-2SBR	19,6	78,4	0	0	2
H20/A80-10SBR	18	72	0	0	10
H20/A80-20SBR	16	64	0	0	20

### 3.3. Caracterización fisicoquímica de las materias primas

A fin de analizar el efecto del procesado en las materias primas, tanto RAEE como vírgenes, se llevó a cabo un estudio de *Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)* para poder determinar si el procesado induce oxidación térmica considerable o no en los materiales. La experiencia se realizó en modo transmitancia en un equipo Nicolet Nexus FTIR 520. Las medidas se llevaron a cabo sobre films obtenidos mediante termocompresión a 180 °C. Para poder realizar una medida relativa independizándose del espesor de los films, se tuvo en cuenta el cociente entre el pico característico del material y el de los carbonilos que corresponde al grado de oxidación. Las bandas características, tanto para vírgenes como RAEE, son las siguientes: ABS: 2237  $\text{cm}^{-1}$  del AN, 1493  $\text{cm}^{-1}$  del St, 969  $\text{cm}^{-1}$  del Bu y 1600  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la deformación fuera del plano del doble enlace carbono-carbono (C=C) de aromáticos; HIPS: 1493  $\text{cm}^{-1}$  del St, 969  $\text{cm}^{-1}$  del Bu y 1600  $\text{cm}^{-1}$  del C=C de aromáticos; Carbonilos (C=O): 1720  $\text{cm}^{-1}$ .



Teniendo en cuenta que los espectros FTIR del ABS y HIPS RAEE mostraban la presencia de minerales, se llevó a cabo un estudio cualitativo y cuantitativo sobre los mismos, que permitió determinar el tipo y concentración de dichos minerales. Este estudio se realizó utilizando tres técnicas complementarias. Inicialmente, la composición elemental de los RAEE se determinó por *Fluorescencia de Rayos X (FRX)* en un espectrómetro Magi'x con ánodo de Rodio utilizando el programa IQ+Standardless PANalytical. Este tipo de análisis se llevó a cabo también sobre los vírgenes para analizar las diferencias en composición química. La naturaleza de los minerales incluidos en los RAEE se determinó mediante la identificación de patrones cristalográficos por *Difracción de Rayos X (DRX)* en un difractor Philips PW1710 con ánodo de cobre y monocromador curvo de grafito. Para completar el análisis cualitativo, en conjunto con estas dos técnicas de rayos X, se realizó un análisis termogravimétrico con el fin de determinar la concentración total de cargas minerales en los RAEE. Se utilizó un equipo TGA Discovery de TA instruments con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta 700 °C.

### 3.4. Análisis térmico

Las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) de todos los materiales y mezclas realizadas se determinaron por *Calorimetría Diferencial de Barrido Modulada (MDSC)*. Se llevó a cabo un barrido de temperatura inicial, para eliminar la historia térmica de las muestras, seguido de un enfriamiento y segundo calentamiento. Se utilizó una velocidad de calentamiento/enfriamiento de 1 °C/min, con una amplitud de 1,25 °C y una resolución de 6,00, en un rango de temperaturas desde 60 °C hasta 180 °C.

La determinación de la temperatura de degradación de todos los materiales iniciales así como también de los compatibilizantes se determinó mediante un *Análisis Termogravimétrico Estándar (STGA)*. Por otra parte, a través de un *Análisis Termogravimétrico Modulada de Alta Resolución (HiRes-MTGA)* se determinaron los porcentajes de pérdida de masa asociados a cada uno de los bloques poliméricos presentes en los materiales iniciales, es decir la composición de los copolímeros. Las condiciones utilizadas para cada técnica se detallan a continuación:

- STGA: velocidad de calentamiento de 10 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 700 °C.
- Hi-Res MTGA: velocidad de calentamiento 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 700 °C. La sensibilidad de alta resolución utilizada es de 1,00 con una resolución de 6,00. En lo que respecta a los parámetros de modulación se utilizó una amplitud de 5 °C con un periodo de 200 s.

### 3.5. Propiedades mecánicas

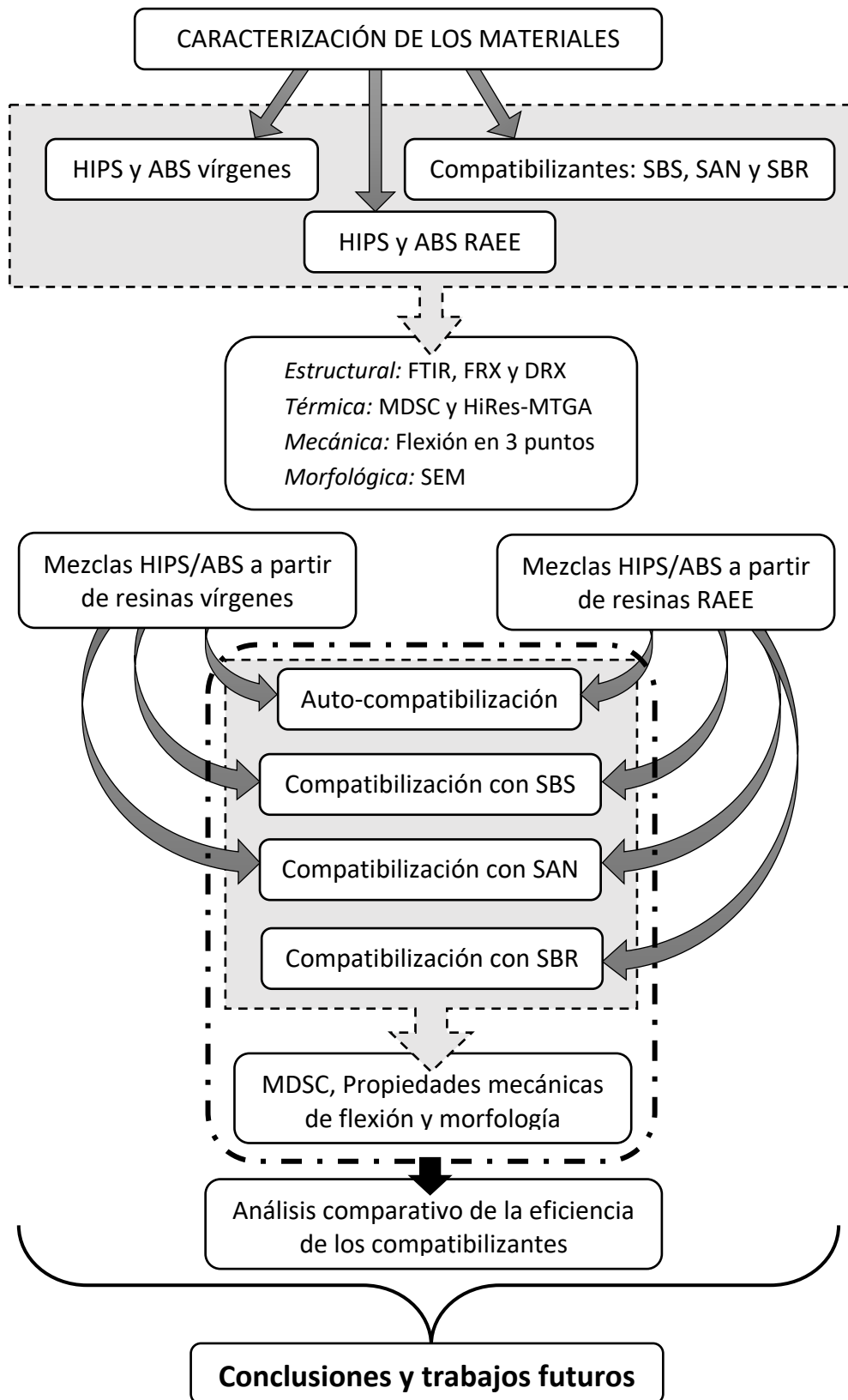
Los materiales iniciales, los compatibilizantes y todas las mezclas preparadas, se sometieron a *ensayos mecánicos de flexión en tres puntos* a temperatura ambiente en una Máquina de Análisis Universal Instron 3369. Se prepararon placas mediante moldeo por compresión a 180 °C, a partir de las cuales se recortaron probetas para el ensayo mecánico. Según la norma ASTM D790-03 para termoplásticos se fijaron las condiciones de ensayo y las dimensiones de las probetas. Para cada mezcla, material inicial y compatibilizante se analizaron 8 muestras, y a partir de las curvas tensión deformación se obtuvieron las siguientes propiedades mecánicas: Módulo Elástico (E), Resistencia Mecánica ( $\sigma_u$ ), Tenacidad y Elongación a Rotura ( $\epsilon_b$ ).

### 3.6. Análisis morfológico

El análisis morfológico de los materiales iniciales y las mezclas se realizó mediante *Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)* en un microscopio electrónico LEO EVO 40 XVP, operado a 10 kV. Las muestras fueron crio-fracturadas mediante la inmersión de las mismas en nitrógeno líquido, luego colocadas sobre bronce y recubiertas con una capa de oro ( $\sim 30 \text{ \AA}$ ) con un metalizador de plasma y argón (Sputter coater PELCO 91000).

### 3.7. Metodología de análisis experimental de los resultados

En el siguiente esquema se resume la metodología de análisis experimental llevada a cabo:





## **Capítulo 4:**

Resultados y discusión I.

Caracterización de las materias  
primas





*En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de todos los materiales plásticos utilizados, tanto vírgenes como provenientes de residuos. Se realizaron inicialmente análisis fisicoquímicos para determinar la composición (FRX y FTIR) y térmicos (Hi-Res MTGA y MDSC) para determinar las temperaturas de transición vítrea, de degradación y el contenido relativo de cada copolímero en el ABS y el HIPS.*

*Para el HIPS y el ABS provenientes de RAEE de hicieron también estudios cristalográficos por DRX dado que se determinó que había cargas minerales y de esta manera se pudieron caracterizar, y por TGA cuantificar el total. Se incluyen, además, análisis de la morfología y las propiedades mecánicas. Los resultados se analizan e interpretan en función de la relación entre la morfología de las fases y la influencia de las cargas minerales. Este análisis permite concluir que el comportamiento de los materiales vírgenes no es directamente extrapolable a los RAEE como se postula en algunos casos de la literatura. Por último, siguiendo la misma metodología, se analizan los resultados obtenidos de la caracterización de los copolímeros utilizados como compatibilizantes, SBS, SAN y SBR.*

## **4.1. HIPS y ABS vírgenes**

A continuación se presentan y discuten los resultados de la caracterización de las materias primas vírgenes (ABSv y HIPSv) dividida por tipo de resultados en ítems denominados caracterización estructural, térmica, mecánica y morfológica.

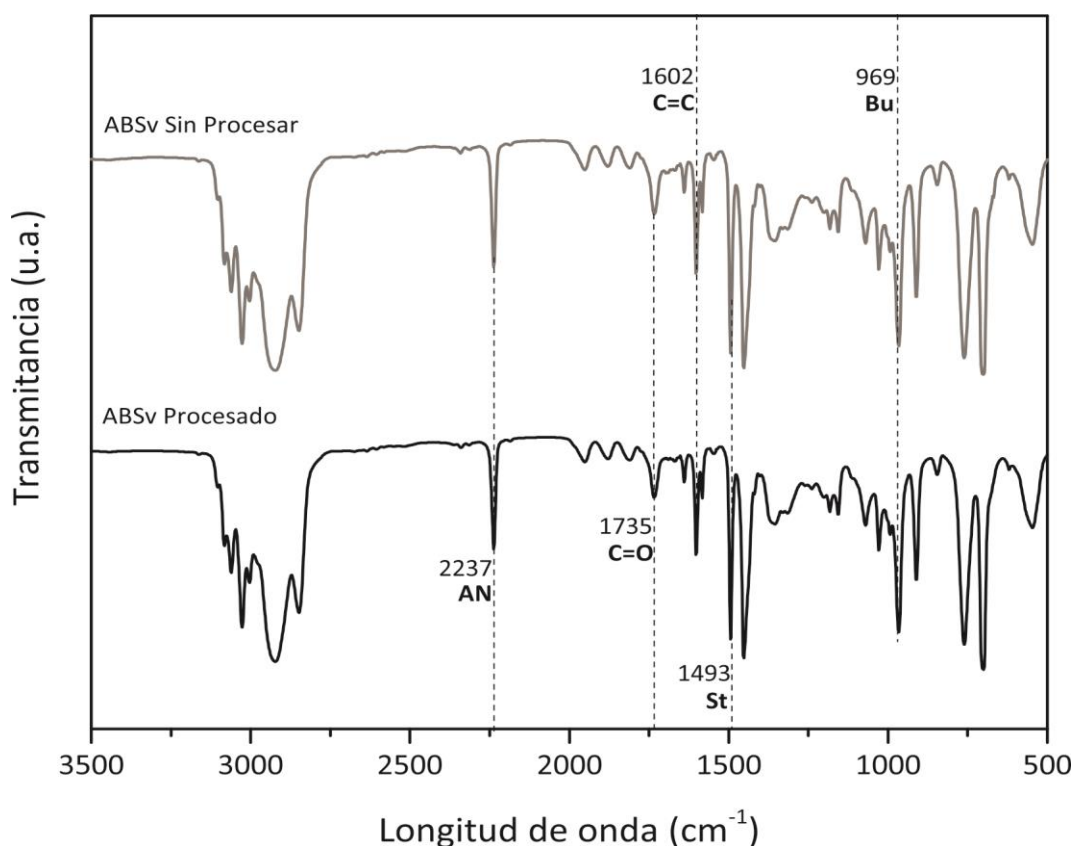
### **4.1.1. Caracterización estructural**

En primera instancia, para corroborar que los materiales vírgenes no poseen aditivos y/o cargas minerales, se realizó un estudio de Fluorescencia de Rayos X (FRX). Dicho análisis concuerda con lo esperado, dado que no se detectaron más elementos que el carbono. Paralelamente, y a fin de analizar el posible efecto del procesado en la degradación térmica, se llevó a cabo un análisis de FTIR antes y después de procesarlos en la mezcladora batch en las mismas condiciones que luego fueron mezclados entre sí. El típico producto de la degradación térmica es la oxidación que produce corte de cadenas y carbonilos, C=O [Van Krevelen, 1997], por lo que en los espectros se analizó el pico correspondiente a este enlace. Para determinar la cantidad de carbonilos independizándose del espesor de la película analizada, se realizó un cociente de entre la intensidad del pico de carbonilos ( $1735\text{ cm}^{-1}$ ) y la del pico característico del doble enlace C=C ( $1602\text{ cm}^{-1}$ ), presente en ambos materiales. Este cociente, denominado índice de carbonilos, se presenta en la Tabla 4.1. Es claro que no se ve afectado por el procesado, su valor permanece contante en ambos materiales, indicando una buena estabilidad térmica del ABSv y HIPSv.

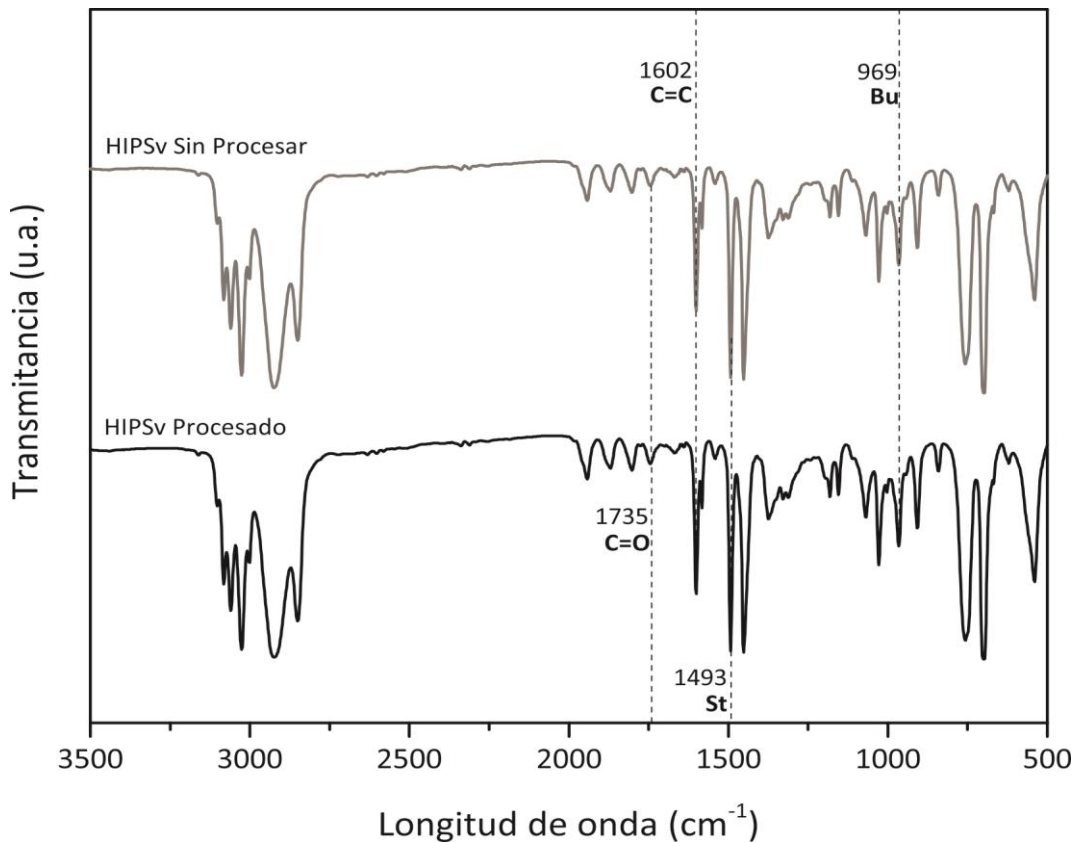
**Tabla 4.1** Índice de carbonilos para ABSv y el HIPSv, antes y después del procesado.

Muestra	Int(1735 cm <sup>-1</sup> )/Int(1602 cm <sup>-1</sup> )	
	Sin Procesar	Procesado
HIPSv	0,15 ± 0,01	0,14 ± 0,01
ABSv	0,49 ± 0,02	0,48 ± 0,02

En las figuras 4.1 y 4.2 se presentan los espectros FTIR del ABSv y del HIPSv respectivamente. En cada una de ellas se incluyen los espectros antes y después del procesado, identificándose los picos de los enlaces característicos que componen su estructura y los de carbonilos. Para el caso del ABSv (Fig. 4.1) la presencia del AN se manifiesta con un pico en 2237 cm<sup>-1</sup> correspondiente al triple enlace carbono-nitrógeno, la del St en 1493 cm<sup>-1</sup> perteneciente a las vibraciones del anillo aromático y la del Bu en 969 cm<sup>-1</sup> referida a la deformación del grupo trans-2-buteno [Polli *et al.*, 2005; Vilaplana, 2007; Arnold *et al.*, 2010].

**Figura 4.1** Espectros FTIR de ABSv antes y después del procesado con los picos característicos señalados.





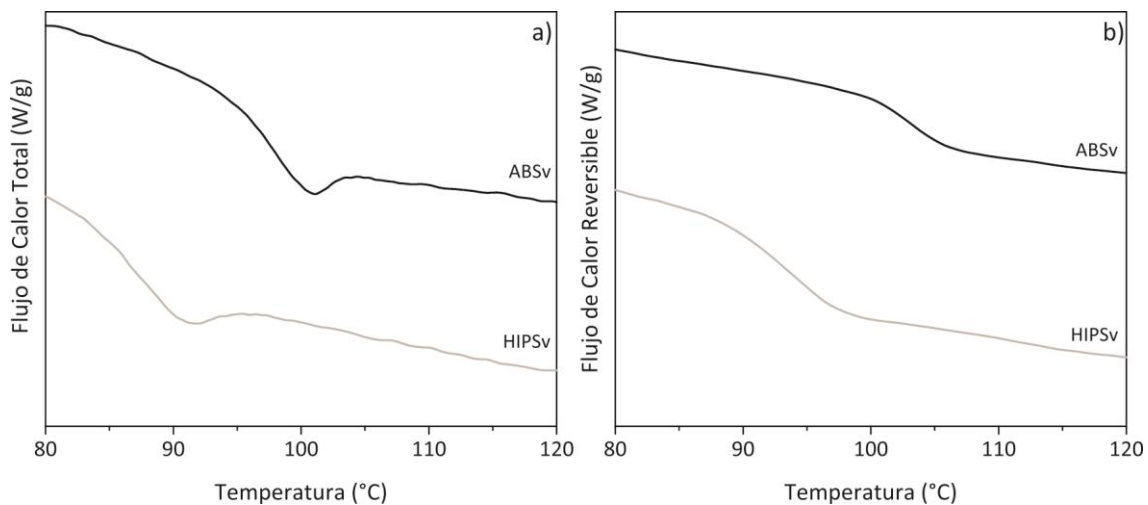
**Figura 4.2** Espectros FTIR de HIPSv antes y luego del procesado con los picos característicos señalados.

Por otra parte, en los espectros del HIPSv, (Fig. 4.2) sólo se identifican los picos correspondientes al Bu, St y carbonilos. Es importante destacar que el procesamiento no afectó ningún componente detectable por FTIR en ninguna de las dos resinas dado que no hay variación en los espectros.

#### 4.1.2. Caracterización térmica

Se realizaron ensayos de calorimetría diferencial de barrido modulada (MDSC) a fin de determinar la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de cada uno de los materiales vírgenes utilizados. Este método calorimétrico permite dividir el flujo de calor en tres partes, el flujo total, el no reversible y el reversible, pudiendo diferenciar de una manera más precisa los eventos que ocurren dentro del material. En la figura 4.3 se presentan los termogramas para el ABSv y HIPSv. La figura 4.3a muestra el flujo de calor total en función de la temperatura mientras que la figura 4.3b el flujo de calor reversible también en función de la temperatura. Es posible observar que la variación de flujo de calor total,

tanto para el ABSv como para el HIPSv, presenta ruido e indica la presencia de una  $T_g$  seguida de una aparente inducción térmica. Sin embargo, la definición clara del escalón del flujo de calor reversible (Fig. 4.3b) permite encontrar y definir claramente el valor de la  $T_g$  en cada caso. De acá en más se utilizará la curva de flujo de calor reversible para la determinación de la  $T_g$  dado que en la de flujo total se detectan eventos no reversibles que no necesariamente se corresponden con transiciones propias de los materiales.



**Figura 4.3** Termogramas (Exo up) del ABSv y HIPSv: a) Flujo de calor total y b) Flujo de calor reversible.

En la Tabla 4.2 se presentan los correspondientes valores de  $T_g$  para el ABSv y HIPSv. Para su cálculo se hicieron cinco termogramas dando un error menor del 2% entre ellos. La diferencia entre las  $T_g$ s del ABSv y HIPSv es aprox. de 10 °C, siendo mayor la del ABSv, lo que es esperable debido a la mayor rigidez de sus cadenas.

A su vez, por termogravimetría estándar (STGA) se obtuvieron las temperaturas de degradación para cada uno de los materiales iniciales utilizados cuyos valores también se incluyen en la Tabla 4.2. Esta técnica identifica un sólo evento de degradación y no separa los eventos correspondientes a cada uno de los componentes de los copolímeros, ABSv o el HIPSv, por lo que se puede considerar que esta temperatura es una media representativa de la temperatura de degradación total del material. El HIPSv se degrada a una temperatura aproximadamente 20 °C mayor que el ABSv, en completo acuerdo con lo reportado en la literatura y en las cartas de producto [Pielichowski y Njugun, 2005].

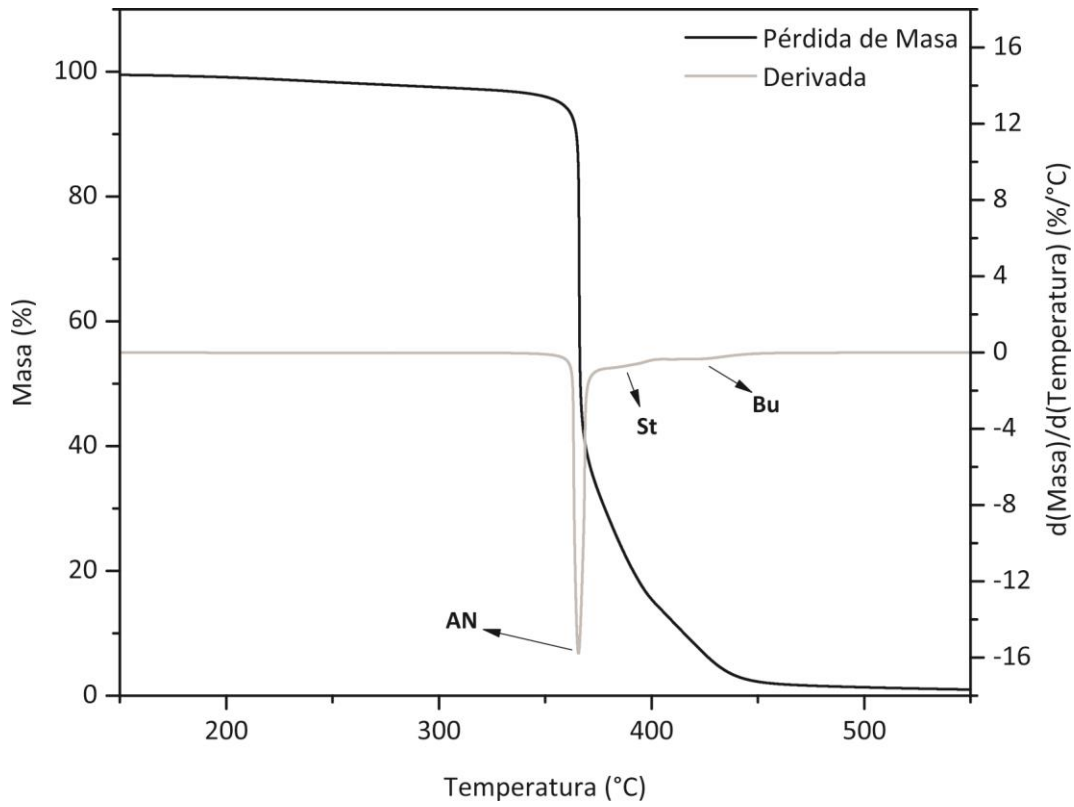
**Tabla 4.2** Temperaturas de transición vítrea y de degradación de los materiales iniciales vírgenes.

Muestra	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>deg</sub> (°C)
ABSv	103,0	430,6
HIPSv	93,3	451.2

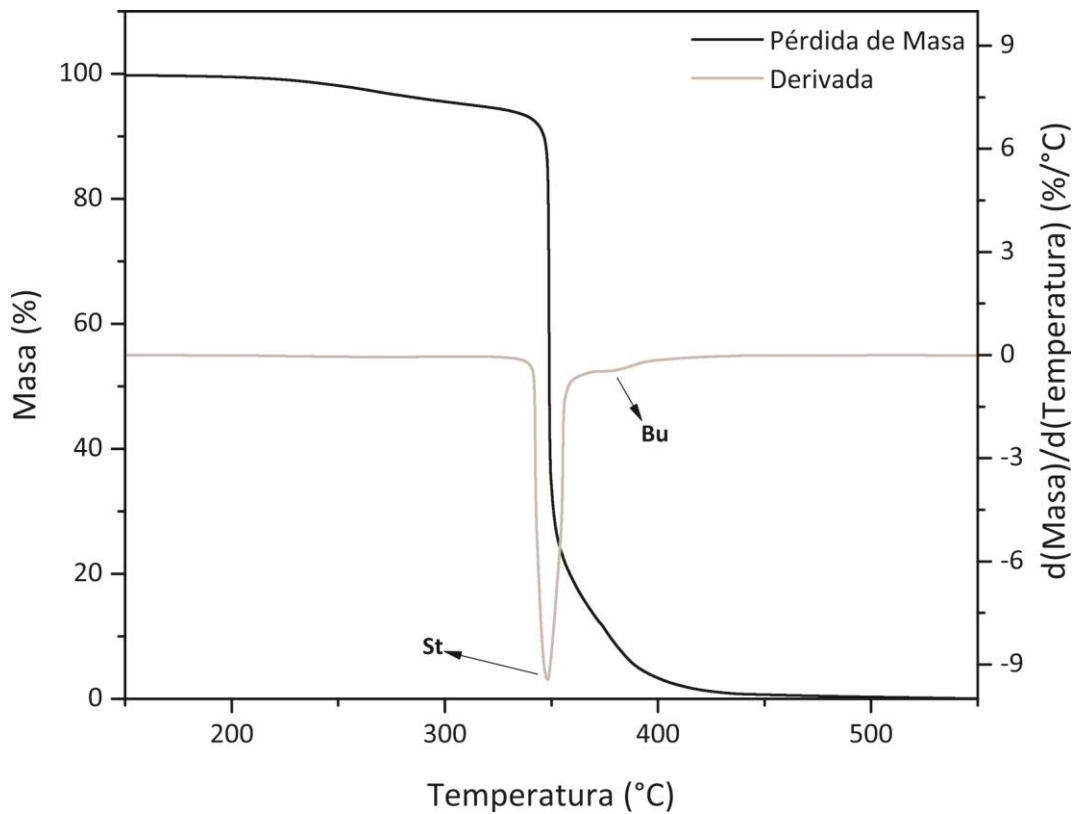
Teniendo en cuenta que cada copolímero tiene más de un componente y que la STGA enmascara eventos, se analizó la degradación de cada componente por medio de Hi-Res MTGA, técnica termogravimétrica de muy alta precisión y resolución que permite discriminar los eventos mediante un ajuste automático de la velocidad de calentamiento ante la pérdida infinitesimal de masa en la muestra. En el Anexo II se describen ambas técnicas y se las compara dado que son complementarias.

En la figura 4.4 se presenta el termograma Hi-Res MTGA para ABSv, graficando el porcentaje de pérdida de masa y la derivada del mismo en función de la temperatura. Este tipo de análisis, al poder separar eventos, da información sobre la cantidad relativa de cada uno de los componentes presentes en el copolímero, AN, St y Bu. Estas cantidades son aproximadas ya que, mediante la curva correspondiente a la derivada se deduce el comienzo y final de los eventos pero como no están totalmente separados sino que se solapan parcialmente, puede perderse una parte de la información [Xue et al., 1996; Pielichowski and Njuguna, 2005].

A su vez, en la figura 4.5 se presenta el termograma análogo correspondiente al análisis Hi-Res MTGA para el caso del HIPSv. En este caso se observan dos etapas de degradación, la del St y del Bu. Es importante remarcar que tanto el ABSv como el HIPSv, tienen una caída de peso inicial que se corresponde con los volátiles de cada material y representan una cantidad muy baja cercana al 2 %p/p.



**Figura 4.4** Análisis termogravimétrico del ABSv. Pérdida de masa y derivada de la pérdida de masa en función de la temperatura.



**Figura 4.5** Análisis termogravimétrico del HIPSv. Pérdida de masa y derivada de la pérdida de masa en función de la temperatura.

En la Tabla 4.3, se presenta la composición porcentual de los componentes del ABSv y el HIPSv obtenidos por esta técnica (Hi-Res MTGA). Los porcentajes correspondientes al ABSv concuerdan con valores típicos de los bloques presentes en este material [Polli et al., 2009]. Para el caso del HIPS los valores aproximados están dentro del rango de proporción informado por el proveedor, entre 7 y 15 %p/p de butadieno. Estos datos permiten verificar los resultados obtenidos por Hi-Res MTGA de manera muy sencilla sin preparación previa de la muestra.

**Tabla 4.3** Composición porcentual (%p/p) de ABSv y HIPSv.

Copolímero	Volátiles	AN	St	Bu
ABSv	1,9	55,6	28,3	16,1
HIPSv	2,5	0,0	85,2	12,3

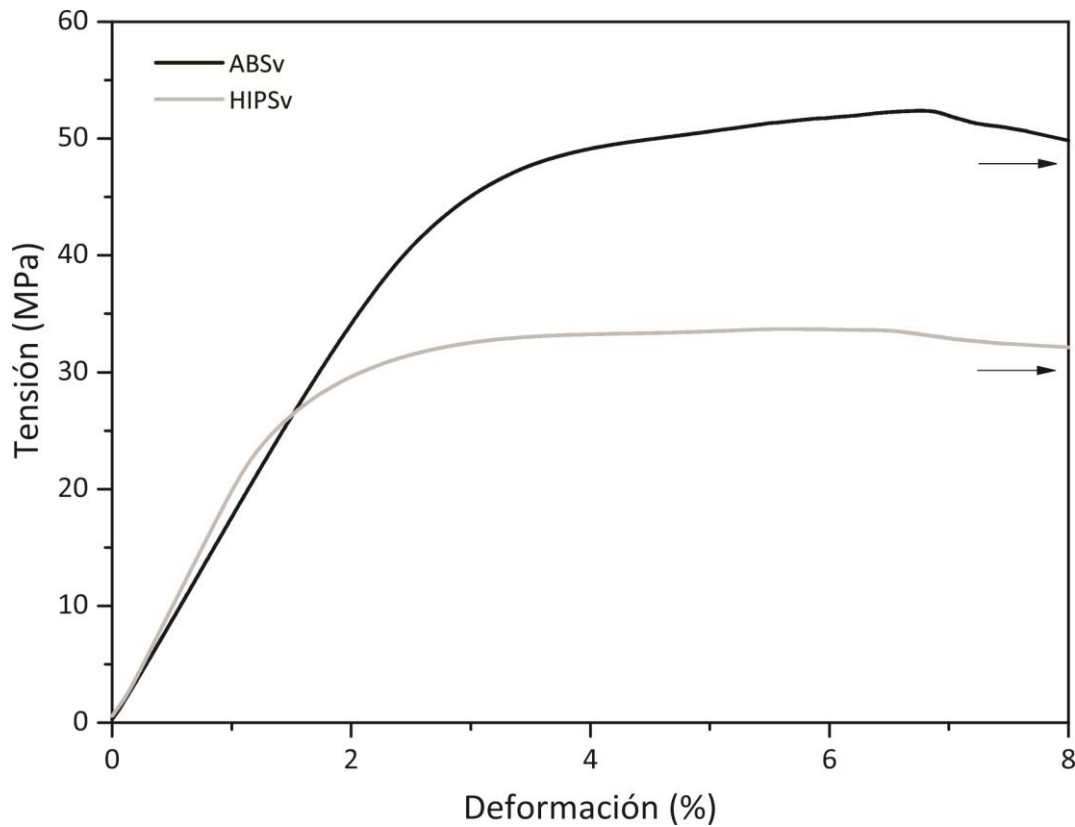
#### 4.1.3. Caracterización mecánica

La caracterización mecánica se llevó a cabo analizando los resultados de probetas de estos materiales sometidas a flexión en tres puntos según la norma ASTM D790-03. Para ello, se prepararon las probetas a partir de moldeo por compresión de placas de los materiales previamente procesados en la mezcladora Brabender y posterior cortado de las mismas con las dimensiones finales determinadas para ensayos de flexión de materiales termoplásticos. En la Tabla 4.4 se muestran, para ambas materias primas, las propiedades medidas durante el ensayo de flexión: Módulo elástico (E), Resistencia mecánica ( $\sigma_u$ ), elongación a la rotura o ductilidad ( $\epsilon_b$ ) y tenacidad. Es importante destacar que según la norma, los ensayos de flexión para materiales termoplásticos toman como máxima elongación un 8 % debido a que ese valor es suficiente para corroborar la buena performance del mismo. Por esta razón, la tenacidad, que es la energía por unidad de volumen necesaria para que el material se rompa, se calcula como el área total bajo la curva tensión-deformación hasta la rotura y/o en las muestras que no rompen se conviene que se calcule hasta la finalización del ensayo (8 % de elongación). De los valores de las propiedades mecánicas es posible notar la homogeneidad de las mismas dado que el error es menor que el 10 % en todas las

medidas para ambos materiales. El HIPSv es levemente más rígido que el ABSv, pero menos duro aunque ambos mantienen la ductilidad en términos de flexión pues no rompen en el límite del 8 % de  $\epsilon_b$ . El conjunto de propiedades le confiere al ABSv un 50% más de tenacidad. Estos valores pueden corroborarse en las curvas tensión deformación incluidas en la figura 4.6.

**Tabla 4.4** Propiedades mecánicas de flexión en tres puntos para ABSv y HIPSv.

Muestra	E (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	Tenacidad (J/m <sup>3</sup> )
HIPSv	1914 ± 173	33.4 ± 1.1	No rompe	2.14 ± 0.07
ABSv	1796 ± 58	54.1 ± 1.9	No rompe	3.23 ± 0.12



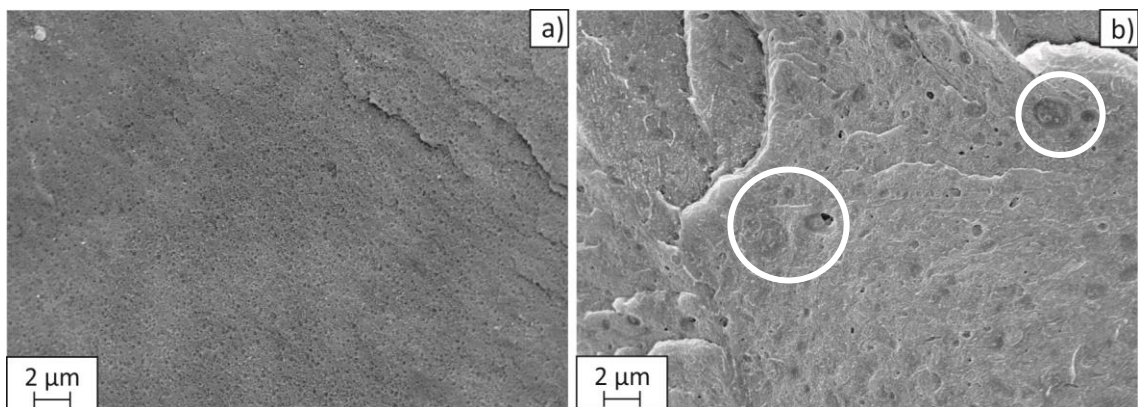
**Figura 4.6** Curvas tensión-deformación de ABSv y HIPSv (ensayo de flexión en tres puntos).

#### 4.1.4. Caracterización morfológica

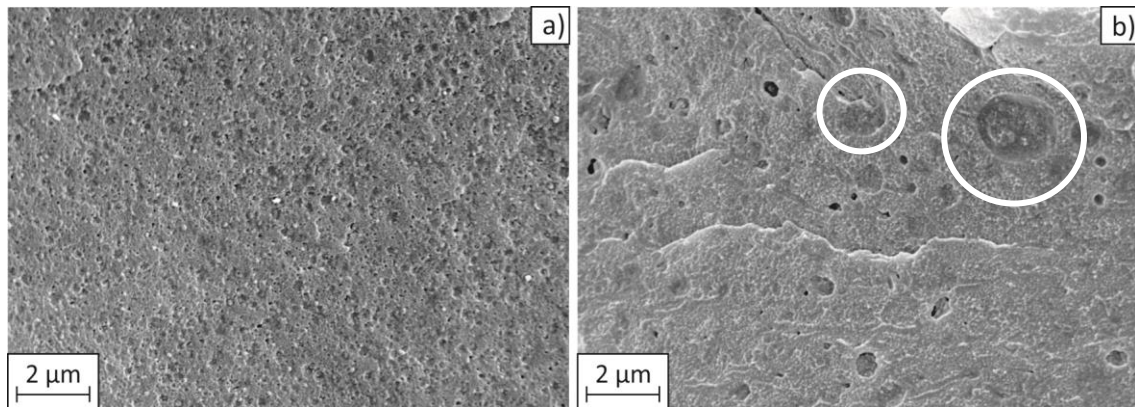
A fin de obtener información que permita completar el análisis estructural para poder relacionarlo con las propiedades de flexión medidas se realizó un estudio morfológico

mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). En la figura 4.7 se muestran las micrografías SEM a 10000x de las superficies de fractura criogénica para el ABSv y HIPSv. En ellas es posible observar que el ABSv (Fig. 4.7a) posee una superficie más lisa, aparentemente con muy pequeños dominios o partículas que no es sencillo apreciar a esta magnificación. Sin embargo, en el HIPSv (Fig. 4.7b) estos dominios son evidentes y están bien dispersos y distribuidos en toda la superficie y se notan además (círculos en la Fig. 4.7b) algunas típicas estructuras “salami” en este material [Sawyer and Grubb, 1996].

Un mejor análisis de los dominios y sus tamaños relativos se puede hacer a partir de la figura 4.8, dónde se presentan micrografías SEM con mayor resolución (20000x). En el ABSv (Fig. 4.8a) se pueden apreciar dominios distribuidos uniformemente y de aproximadamente 0,2 micras de diámetro muy similares entre sí. En el HIPSv (Fig. 4.8b) se observan los dominios más grandes y menos homogéneos en tamaño, con una media alrededor de 0,5 micrones. La presencia de estructuras salami (círculos en Fig. 4.8b) es clara y la superficie parece tener un comportamiento más rígido pero menos duro. Estos resultados se condicen con lo que se observa en las propiedades mecánicas de flexión, en donde el ABSv exhibe una mayor dureza que el HIPSv. Si bien ambos materiales son muy dúctiles, el ABSv posee una mayor resistencia mecánica, la cual viene dada por los dominios de menor tamaño. Esto genera una mayor área de contacto en la interface y permite distribuir la carga de mejor manera y en consecuencia otorgar al material una mayor resistencia.



**Figura 4.7** Micrografías SEM (10000x) de las superficies crio-fracturadas de: a) ABSv y b) HIPSv.



**Figura 4.8** Micrografías SEM (20000x) de las superficies crio-fracturadas de: a) ABSv y b) HIPSv.

## 4.2. HIPS y ABS RAEE

Teniendo en cuenta que los otros materiales iniciales utilizados en esta tesis son residuos provenientes de la chatarra electrónica, es esperable que estos contengan diferentes tipos de cargas minerales como aditivos. La presencia de estas cargas afectará el comportamiento de los mismos a posteriori, por lo que se llevó a cabo una amplia caracterización a fin de corroborar la hipótesis sobre los aditivos y evaluar tanto el comportamiento térmico como mecánico.

### 4.2.1. Caracterización estructural

Con el fin de analizar la composición de los materiales plásticos provenientes de RAEE utilizados en esta tesis, en primer lugar se llevó a cabo un análisis de FTIR sobre cada una de las muestras procesadas, HIPS y ABS provenientes de RAEE. La figura 4.9 incluye el espectro correspondiente al ABS mientras que la figura 4.10 el del HIPS. En dichos espectros se observan los picos típicos del ABS y del HIPS análogos a los de los materiales vírgenes, bandas en la zona de carbonilos y picos que se corresponden con bandas típicas de minerales. El espectro del ABS (Fig. 4.9) evidencia la presencia de AN a la longitud de onda de  $2237\text{ cm}^{-1}$ , la de St en  $1493\text{ cm}^{-1}$  y en  $966\text{ cm}^{-1}$  el Bu. Estas mismas bandas, pero con diferente intensidad están presentes en el espectro del HIPS (Fig. 4.10), lo que indica que este material RAEE posee trazas de AN, dado que el HIPS por sí mismo no contiene esta especie. Ambos espectros contienen bandas



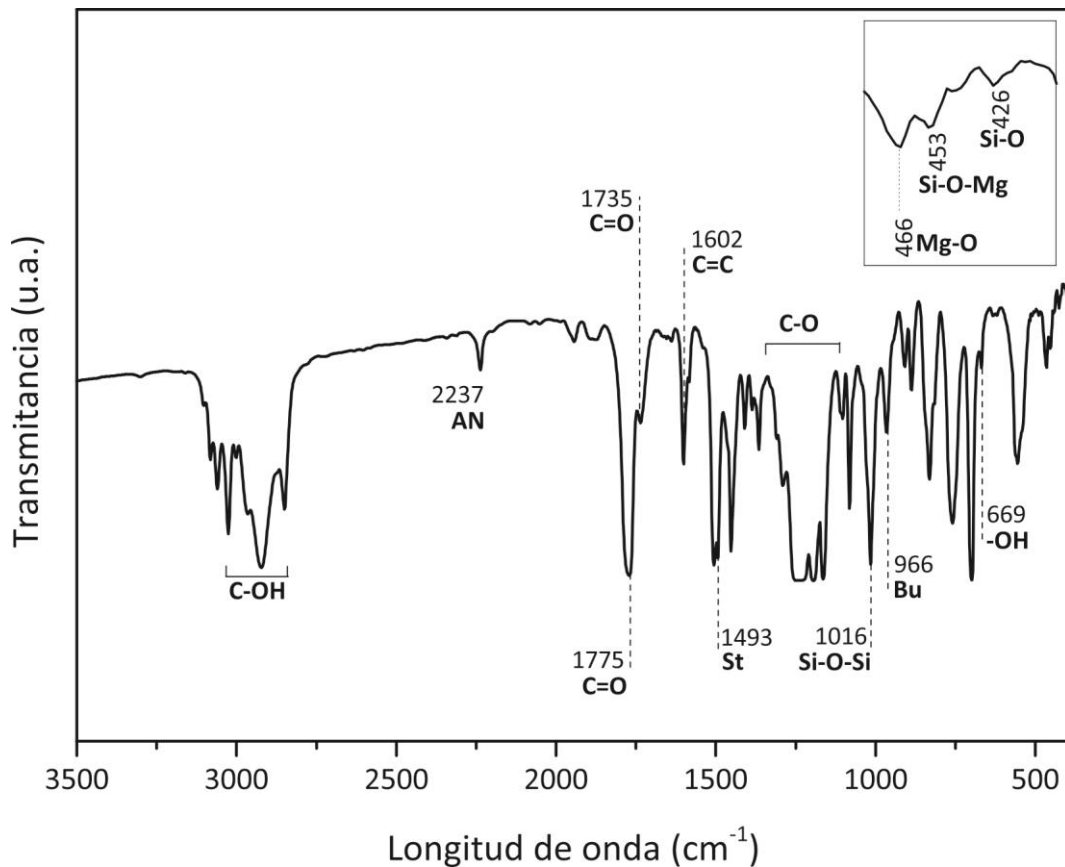
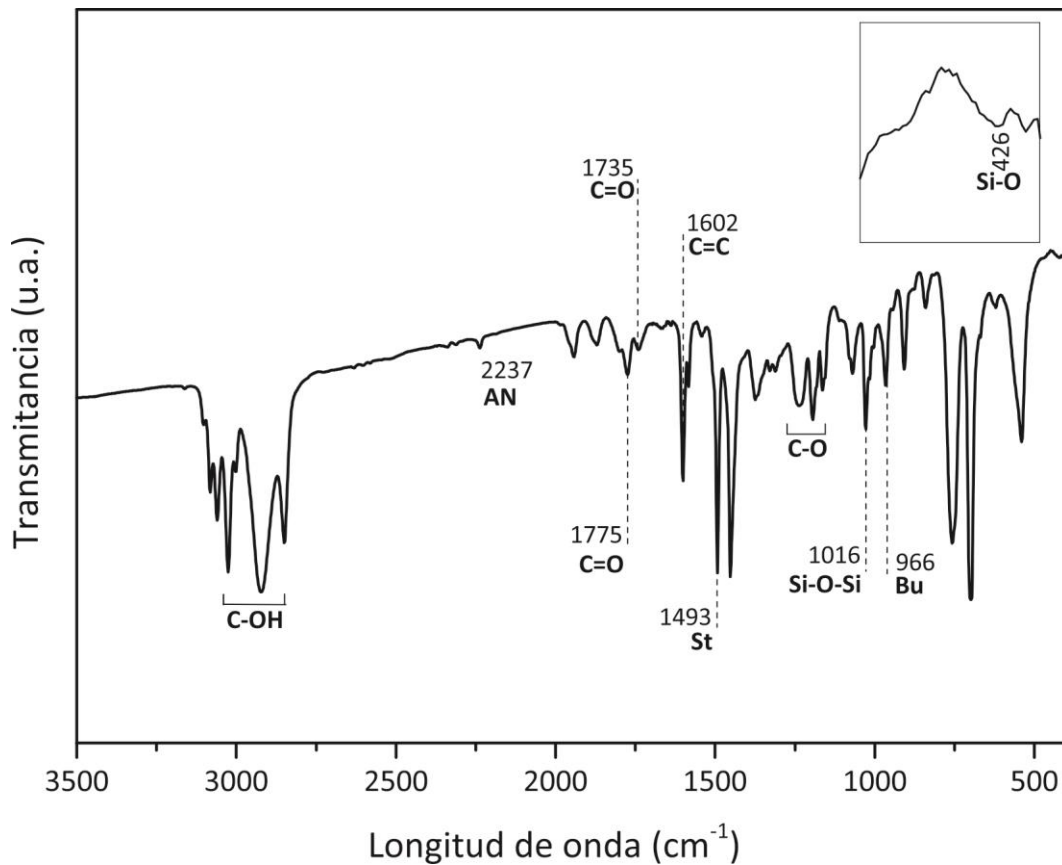


Figura 4.9 Espectro FTIR del ABS con los respectivos picos característicos señalados.

correspondientes a carbonilos en  $1735\text{ cm}^{-1}$  y en  $1775\text{ cm}^{-1}$ . Los primeros se corresponden con una posible oxidación en el material. Sin embargo si se calcula el índice de carbonilos como  $\text{Int}(1735\text{ cm}^{-1})/\text{Int}(1602\text{ cm}^{-1})$ , los valores son 0,12 para HIPS y 0,29 para ABS. En ambos casos son menores que para los correspondientes materiales vírgenes (Tabla 4.1), indicando que la oxidación no es importante y que estos materiales están mejor estabilizados térmicamente que las resinas vírgenes. El otro pico asociado a carbonilos ( $1775\text{ cm}^{-1}$ ) corresponde a enlaces C=O pertenecientes a cetonas derivadas de los compuestos brominados que se usan como típicos aditivos antinflama en estos materiales [Silverstein et al., 1991]. Además de la presencia de estos enlaces, se observan bandas correspondientes a alcoholes secundarios típicos de estos compuestos brominados en la zona cercana a los  $3000\text{ cm}^{-1}$  y de enlaces carbono-oxígeno entre  $1100\text{ cm}^{-1}$  y  $1400\text{ cm}^{-1}$  [Luda et al., 2002; Luda et al., 2007].



**Figura 4.10** Espectro FTIR de HIPS con los respectivos picos característicos señalados.

Por otra parte, en ambos espectros aparecen picos correspondientes a las cargas minerales. Las longitudes de onda  $1016\text{ cm}^{-1}$  y  $426\text{ cm}^{-1}$  corresponden a sílice, en tanto que, para el caso del ABS, las bandas en  $466\text{ cm}^{-1}$  y  $453\text{ cm}^{-1}$  son asignables al talco, típicas cargas minerales que se utilizan como aditivos en plásticos para equipos de eléctrica y electrónica. [Castillo, 2010; Nyquist y Kagel, 1971].

Por FTIR también se puede determinar la cantidad relativa de impureza de AN presente en el HIPS. Este método fue previamente aplicado por Bai *et al.* [2007] para analizar la influencia del reprocesado en ABS. El método se basa en el análisis del cociente de intensidades entre el pico típico de AN y el del doble enlace C=C de los aromáticos ( $1602\text{ cm}^{-1}$ ). Los resultados para la relación de intensidades AN/C=C son: 0,360 para ABS y 0,085 para HIPS. Este último valor, un orden de magnitud menor, corrobora la hipótesis de que el HIPS proveniente de RAEE posee sólo trazas de AN.

Para verificar fehacientemente el tipo de cargas detectadas por FTIR, se realizó un ensayo combinado de FRX y DRX. La Tabla 4.5 muestra los elementos químicos detectados por FRX y su porcentaje relativo. Titanio (Ti), Calcio (Ca), Silicio (Si) y Magnesio (Mg) son los principales elementos observados. Se detectó también Carbono que podría provenir de la propia matriz y/o de otra carga típica como el negro de humo. Pero dado que los datos de concentración no son precisos no se incluyen en la tabla. Para complementar el análisis y dilucidar la presencia o no de negro de humo, se llevaron a cabo estudios de DRX cuyos espectros se incluyen en la figura 4.11. En la misma se señalan los picos correspondientes a la difracción de talco, sílice, carbonato de calcio, óxido de titanio y el halo de negro de humo [Ungár et al., 2002], lo que concuerda con los elementos que se detectaron mediante FRX y FTIR, y se corresponden con cargas minerales utilizadas como típicos aditivos de RAEE [Goodship and Stevels, 2012].

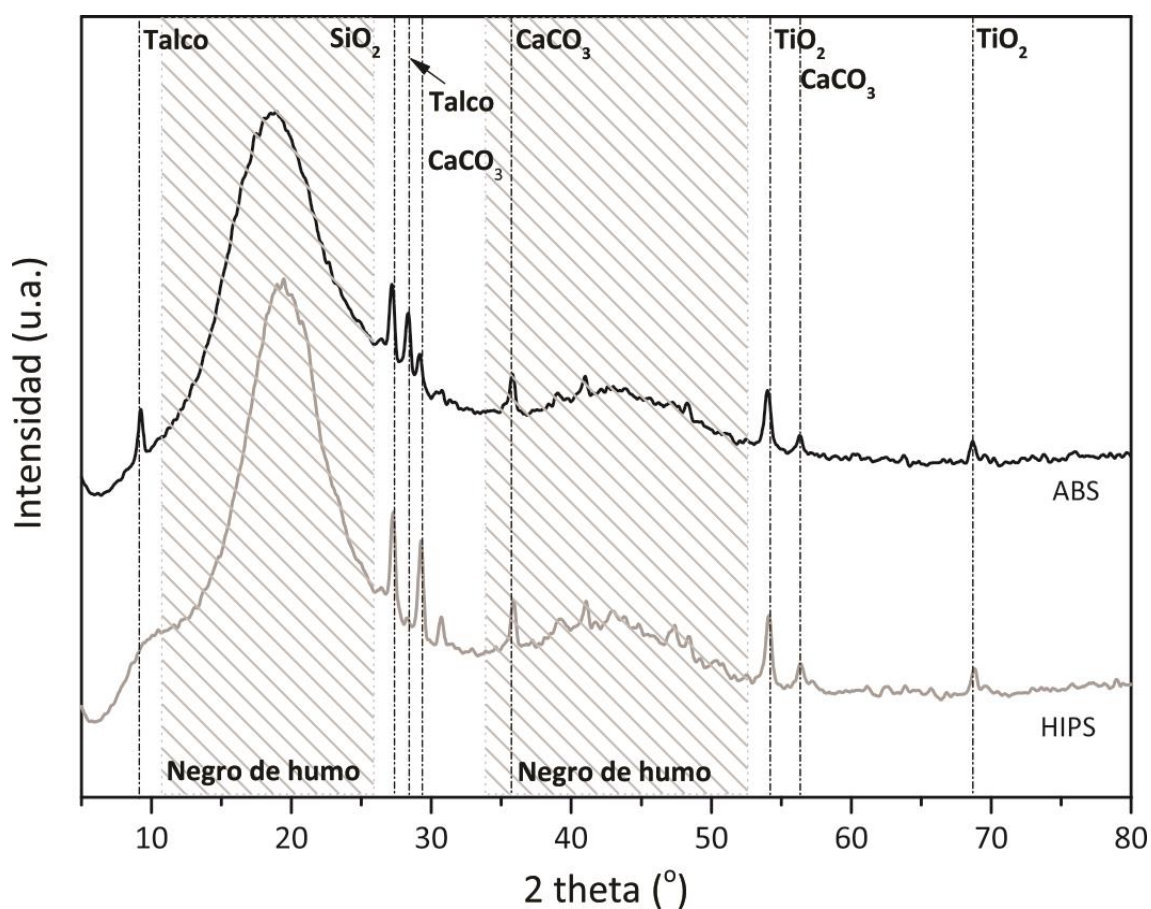
La concentración total de cargas presentes en cada uno de los plásticos RAEE se determinó mediante un ensayo STGA en atmósfera inerte, siendo la cantidad de cargas para el ABS de 8,84 %p/p y para el HIPS 4,58 %p/p.

Por otra parte, el ensayo de FRX también evidencia la presencia de Bromo (Br), proveniente de los retardantes de llama, los cuales son considerados como sustancias peligrosas. La cantidad total de Br presente en las muestras RAEE es de 0,34 %p/p para el ABS y 0,13 %p/p para el HIPS. La directiva 2002/95/EC de la Unión Europea [European Commission, 2003b] indica que cantidad máxima es permitida para cada sustancia brominada que puede aparecer en la e-scrap. Los valores son 1 %p/p para PDBEs (polibromodifeniléter) y 0,1 %p/p para PBBs (polibromobifenilo). Sin embargo, la determinación de la cantidad de cada una de las sustancias no es simple ni directa. Entonces, una alternativa es obtener la cantidad total de Br mediante un método analítico como FRX. En tal sentido, Aldrian et al. [2015] analizaron la efectividad del uso de FRX para determinar la cantidad total de Br mediante la incidencia del error experimental, y así propusieron un nivel máximo de Br equivalente a los que indica la directiva europea respecto a las sustancias brominadas. Mediante el uso de factores empíricos llega a que la cantidad total de Br admisible es 0,82 %p/p. Por lo tanto, según

este criterio, las muestras RAEE utilizadas en este trabajo cumplen con la directiva europea y no se consideran peligrosas.

**Tabla 4.5** Composición elemental (FRX) del ABS y HIPS RAEE.

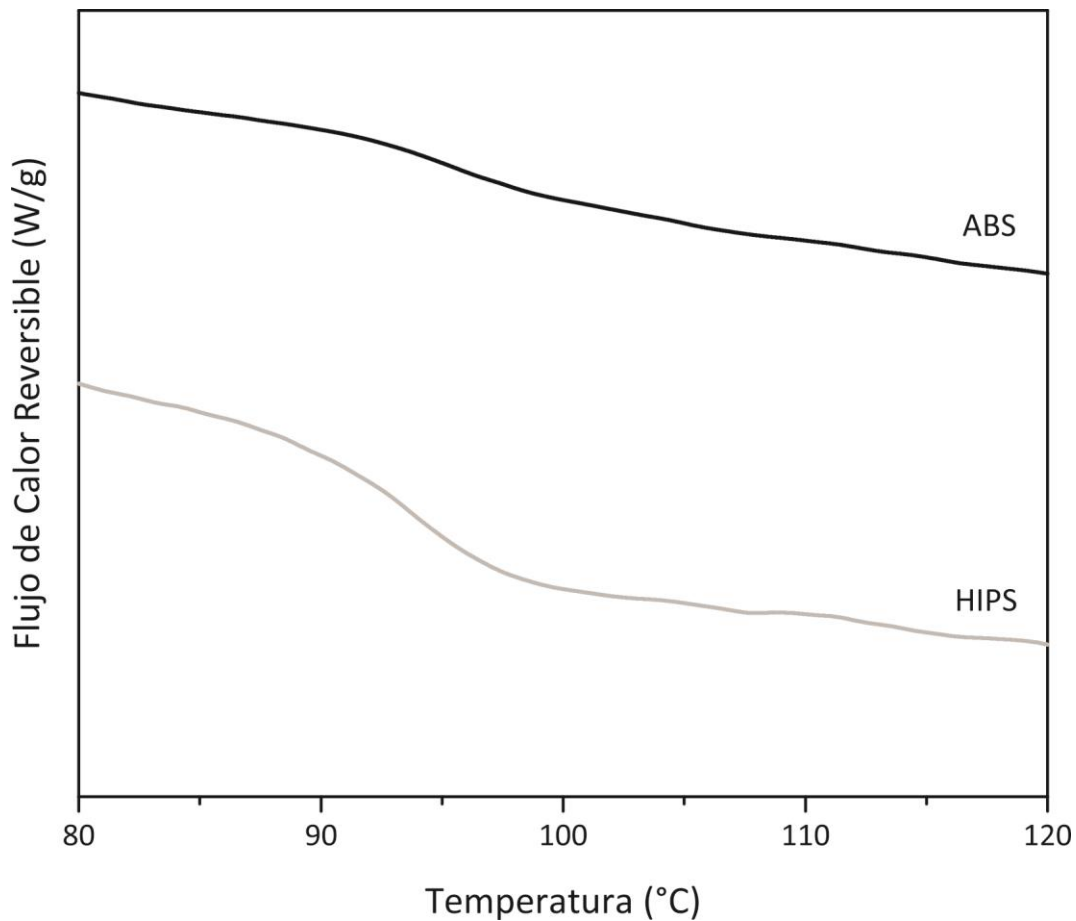
Elemento	% (masa de elemento/masa de la muestra)	
	ABS	HIPS
Titanio	1,40	0,97
Calcio	0,57	0,86
Silicio	1,10	0,27
Magnesio	0,43	0,07
Bromo	0,34	0,13



**Figura 4.11** Espectros DRX del ABS y HIPS provenientes de RAEE con identificación de picos.

#### 4.2.2. Caracterización térmica

En la figura 4.12 se presentan los termogramas correspondientes al flujo de calor reversible en función de la temperatura para el ABS y el HIPS. Es posible que debido a las cargas minerales y aditivos presentes en los RAEE no se haya eliminado el ruido con totalidad en el flujo de calor reversible, indicando interacción de las mismas con la matriz polimérica. En la Tabla 4.6 se muestran los valores correspondientes a las  $T_g$  y  $T_{deg}$  del ABS y del HIPS. La diferencia entre la  $T_g$  de ambos materiales es de aproximadamente 2 °C cuando en los materiales vírgenes era de aprox. 10 °C (ver Tabla 4.2). El HIPS proveniente de RAEE y el virgen tienen una  $T_g$  muy similar, sin embargo para el ABS la diferencia es de 8 °C entre el residuo y el plástico virgen. Esta diferencia da un primer indicio de que el ABS, que proviene de un conjunto de fuentes, de media no tiene una composición similar al virgen seleccionado. Es probable que el ABSv tenga mayor porcentaje de AN, lo que rigidizaría la cadena y aumentaría la  $T_g$ . Es importante destacar que el valor de la  $T_g$  no debería estar influenciado ni por las cargas ni por los aditivos dado que es una propiedad intrínseca de las moléculas del material relacionada con el calor necesario para que las mismas pasen de vibrar en un punto a deslizarse unas sobre otras. Sin embargo algunos autores, a través de estudios dinámicos en polímeros estirénicos con presencia de cargas, encontraron que las cadenas poliméricas cercanas a las partículas se encuentran estiradas y aplastadas y como consecuencia de la interacción de dichas cadenas con las cargas la  $T_g$  puede sufrir variaciones. Es decir, cambios en la dinámica de la interface polímero/carga pueden generar una disminución o aumento de la transición vítrea. Si el reacomodamiento de las moléculas poliméricas a lo largo de las partículas genera una capa con espesor considerable, las moléculas lejanas a esta zona se relajaran más rápido que estas y probablemente la  $T_g$  disminuya [Starr et al., 2002; Rong et al., 2006; Zhang et al., 2011]. En tal sentido, además de la posible variación en la cantidad de AN presente en el ABS en comparación a la resina virgen, puede ser que la mayor cantidad de cargas presentes en la resina RAEE también influya en la notable variación de la transición de este material, contribuyendo ambas particularidades a una disminución de la  $T_g$ .



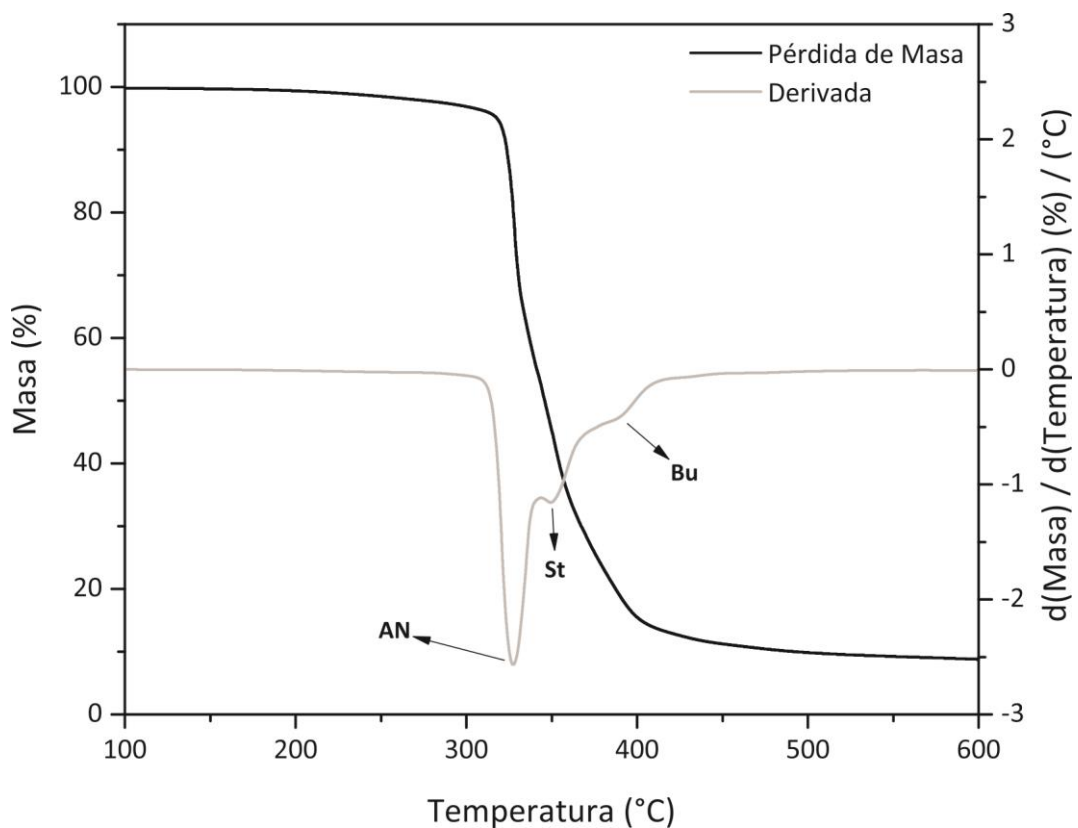
**Figura 4.12** Termogramas (Exo up) correspondientes al flujo de calor reversible del ABS y HIPS.

Por otra parte, a temperatura de degradación medida por STGA da un promedio de la degradación de todas las especies involucradas en los copolímeros. Los valores, que se incluyen en la Tabla 4.6, muestran que el ABS tiene una temperatura de degradación de aproximadamente 20 °C menor que el HIPS y además que, aunque la diferencia no sea grande, ambos presentan una temperatura de degradación menor que los correspondientes materiales vírgenes (Tabla 4.2). Esto sí podría atribuirse a la presencia de cargas que generen puntos calientes que favorezcan la degradación por concentración del calor en estos materiales, sin embargo teniendo en cuenta que la composición de los copolímeros es distinta, esta aseveración constituye sólo una suposición [Rothon, 2002; Troitzsch, 2004].

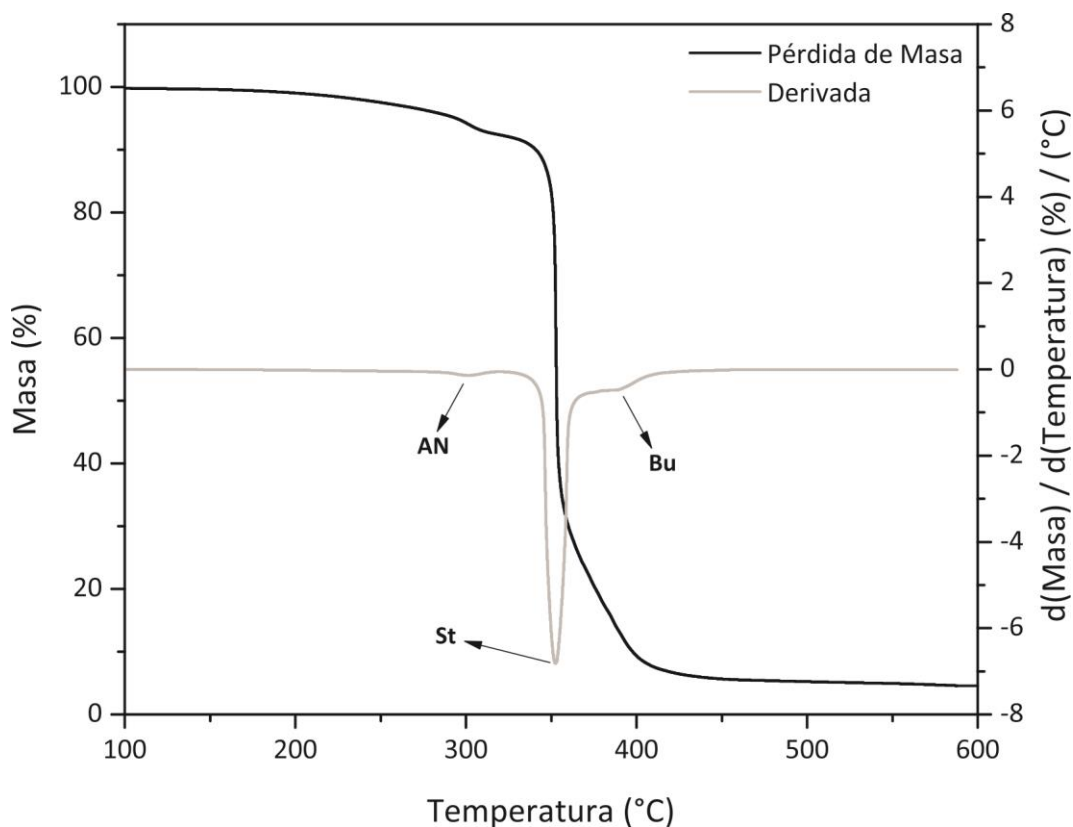
**Tabla 4.6** Temperaturas de transición vítrea y de degradación de los materiales iniciales RAEE.

Muestra	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>deg</sub> (°C)
ABS	95,2	423.4
HIPS	93,7	441.1

Teniendo en cuenta las diferencias obtenidas, el análisis de Hi-Res MTGA que permite separar eventos y dar una composición semicuantitativa de los polímeros es fundamental. En las figuras 4.13 y 4.14 se presentan los porcentajes de pérdida de masa y las derivadas de los mismos en función de la temperatura para el ABS y el HIPS, respectivamente. En tanto que los porcentajes relativos en peso de los componentes de cada uno se pueden observar en la Tabla 4.7. Para el caso del HIPS el contenido de St es de 60 %p/p y el de Bu 29 %p/p, aproximadamente. Además se puede observar la presencia de un 6 %p/p de AN, corroborando lo observado en FTIR.



**Figura 4.13** Análisis termogravimétrico del ABS. Pérdida de masa y derivada de la pérdida de masa en función de la temperatura.



**Figura 4.14** Análisis termogravimétrico del HIPS. Pérdida de masa y derivada de la pérdida de masa en función de la temperatura.

Por otra parte, el ABS contiene alrededor de 32 %p/p de AN, 28 %p/p de St y 30 %p/p de Bu. Los porcentajes encontrados para los RAEE difieren de los valores para el ABSv y el HIPSv (Tabla 4.3), principalmente en la cantidad de AN que es mucho menor en los RAEE. Esto corrobora la suposición hecha a partir de los valores de  $T_g$  (virgen: 103,0 °C y ABS, RAEE: 95,2 °C). El ABS virgen tiene mayor concentración de cadenas rígidas (AN) en sus moléculas que el ABS de los RAEE. En este último caso, se trata de un promedio de composición justamente porque proviene de residuos.

**Tabla 4.7** Composición porcentual (%p/p) de los componentes del ABS y HIPS.

Muestra	Volátiles	AN	St	Bu	Cargas
ABS	2,0	32,5	28,1	30,6	8,8
HIPS	2,1	6,0	60,6	28,8	4,6

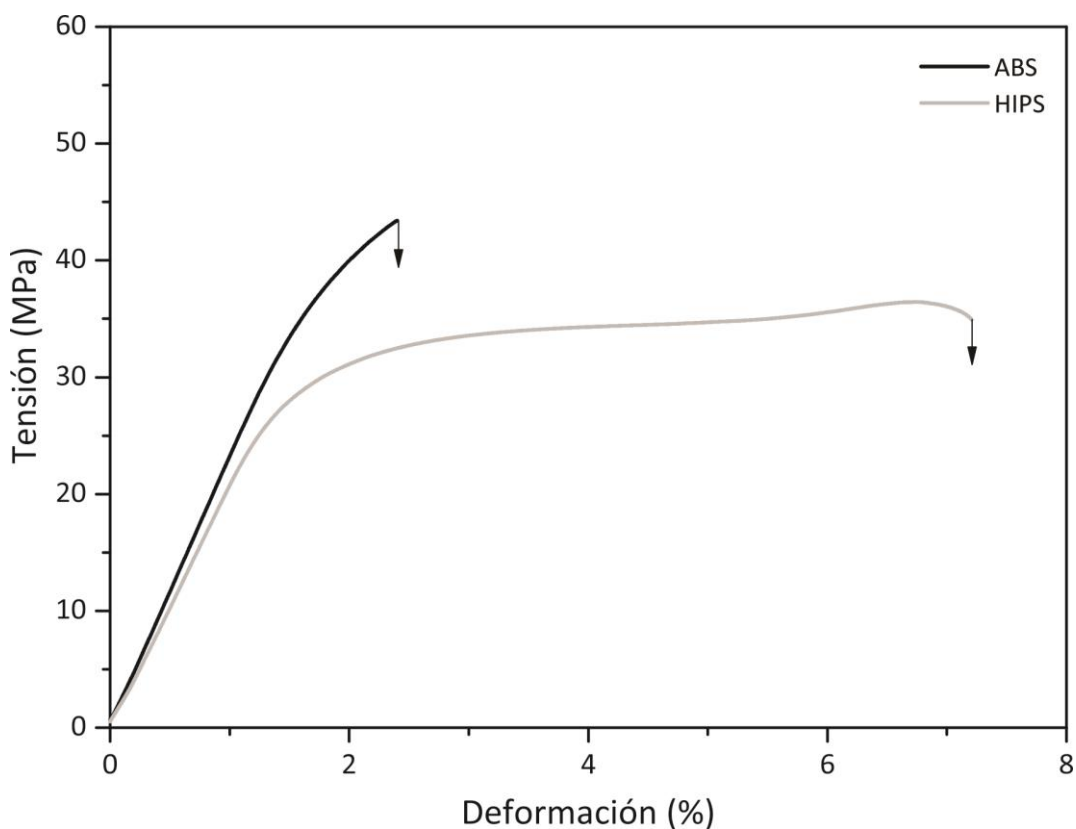


### 4.2.3. Caracterización mecánica

La Tabla 4.8 muestra las propiedades mecánicas a flexión,  $E$ ,  $\sigma_u$ ,  $\epsilon_b$  y Tenacidad del ABS y HIPS provenientes de RAEE, en tanto que en la figura 4.15 se presentan las curvas tensión-deformación correspondientes. Como es posible apreciar, los materiales RAEE presentan un comportamiento más rígido y duro que los correspondientes vírgenes (Tabla 4.4). Esto se relaciona directamente con la inclusión de las cargas minerales. El ABS es más rígido ( $E$ : 13 % mayor), resistente ( $\sigma_u$ : 22 % superior) y consecuentemente menos dúctil ( $\epsilon_b$ : 25% menor) que el HIPS. Es importante destacar la baja magnitud del error en las mediciones de propiedades mecánicas para materiales que provienen de una mezcla. La mayor desviación es del 10% en el módulo elástico, el resto son todos menores. Este es un indicio adicional de la homogeneidad de la muestra RAEE inicial.

**Tabla 4.8** Propiedades mecánicas a flexión en tres puntos del ABS y HIPS.

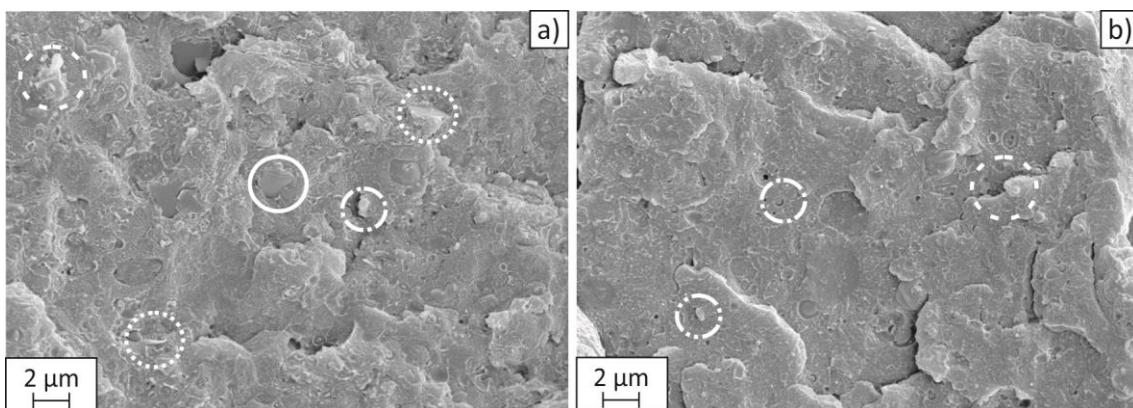
Muestra	$E$ (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	Tenacidad (J/m <sup>3</sup> )
ABS	2339 ± 29	43,4 ± 1,7	2,44 ± 0,16	0,63 ± 0,07
HIPS	2068 ± 208	35,6 ± 1,6	6,96 ± 0,26	2,25 ± 0,16



**Figura 4.15** Curvas tensión-deformación para el ABS y HIPS (ensayos de flexión en tres puntos).

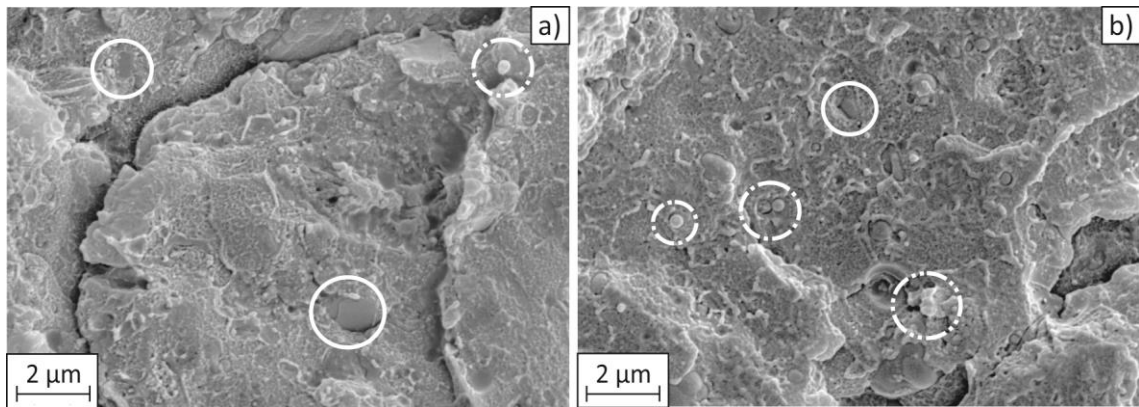
#### 4.2.4. Caracterización morfológica

En la figura 4.16 se presentan las micrografías SEM (10000x) de las superficies de fractura criogénica del ABS (Fig. 4.16a) y HIPS (Fig. 4.16b). A esta resolución ambos materiales parecen poseer dominios bien distribuidos, pero de diferente naturaleza y tamaño. También se puede apreciar que, en el ABS los bordes de fractura se marcan más, lo que concuerda con el comportamiento menos dúctil respecto del HIPS. Si bien se pueden observar cargas minerales en esta magnitud, en las micrografías con mayor resolución (20000x) de la Figura 4.17 se pueden apreciar mejor. Las cargas (marcadas con círculos en las Figs. 4.16 y 4.17) son de diferentes naturaleza y formas [Breuer *et al.*, 1996; Jiang *et al.*, 2005; Kim *et al.*, 2006; Hom *et al.*, 2008; Castillo, 2010; Liu *et al.*, 2012].



**Figura 4.16** Micrografías SEM (10,000x) de las superficies crio-fracturadas de: a) ABS and b) HIPS. Círculos referentes a las cargas: talco (.....), carbonato de calcio (---), negro de humo (-.-), óxido de titanio (-. .) y sílice (—).

Haciendo un recorrido sobre la muestra se pueden apreciar formas asociables a las cargas detectadas por otras técnicas: carbonato de calcio (aglomerados con bordes netos), sílice (bloques), negro de humo (partículas redondas de bordes lisos), talco (laminares) y dióxido de titanio (aglomerados de partículas cuasi-esféricas). Por otra parte en esta resolución se corrobora que los dominios de fase gomosa se encuentran bien distribuidos en ambas superficies poliméricas pero, es posible apreciar que los correspondientes al HIPS (Fig. 4.17b) tienen un mayor tamaño y no están bien



**Figura 4.17** Micrografías SEM (20,000x) de las superficies crio-fracturadas de: a) ABS and b) HIPS. Círculos referentes a las cargas: negro de humo ( - . - ), óxido de titanio ( — . . ) y sílice ( — ).

dispersos, en comparación al ABS (Fig. 4.17a). Este tipo de morfología se corresponde con los mayores errores en la medida de las propiedades mecánicas del HIPS a cero y baja deformación,  $E$  y  $\sigma_u$ , respectivamente. De hecho, la desviación estándar del  $E$  es del 10 % para el HIPS y sólo del 1 % para el ABS. Es importante destacar que ambos valores son muy buenos para materiales provenientes de residuos.

### 4.3. Análisis comparativo

A fin de evaluar las diferencias entre los materiales iniciales vírgenes y RAEE se realiza un análisis comparativo de los resultados de la caracterización de estos. El mismo se lleva a cabo en función de la relación entre las propiedades mecánicas, morfología y la influencia de las cargas minerales de los RAEE frente a los vírgenes.

A lo largo de la caracterización estructural de los plásticos provenientes de e-scrap se evidencia la diferencia principal con los materiales vírgenes al detectarse la presencia de cargas minerales. Sin embargo también se detecta una diferencia en la composición relativa de AN/St/Bu/ en ABSv respecto del ABS proveniente de e-scrap. Esta diferencia haría que el ABS de los RAEE fuese más dúctil, sin embargo, la caracterización mecánica muestra lo contrario, por lo que claramente el efecto de “endurecimiento” en este está dominado por las cargas, que normalmente se agregan para poder alcanzar las propiedades necesarias y así lograr una correcta performance de los plásticos en las partes de artículos de eléctrica y electrónica. En tal sentido, los materiales vírgenes que

le dan origen a los RAEE sufren modificaciones. El total de las cargas detectadas representa alrededor de un 4,6 %p/p para el HIPS y un 8,8 %p/p para el ABS, constituyendo a los materiales RAEE en “materiales compuestos” y en función de esto se planifica la metodología de estudio más similar a la de “compuestos” que a las de “mezclas” poliméricas. Por otra parte, también se detectaron trazas de acrilonitrilo en el HIPS proveniente de RAEE, lo que en principio no cambia notablemente la performance mecánica que sigue siendo dominada por las cargas, pero demuestra que la separación de los RAEE por tipo con técnicas manuales y/o espectroscópicas en línea contiene errores, tal como se anticipa en la literatura [*Cui and Frossberg, 2003; Baldé et al., 2014*].

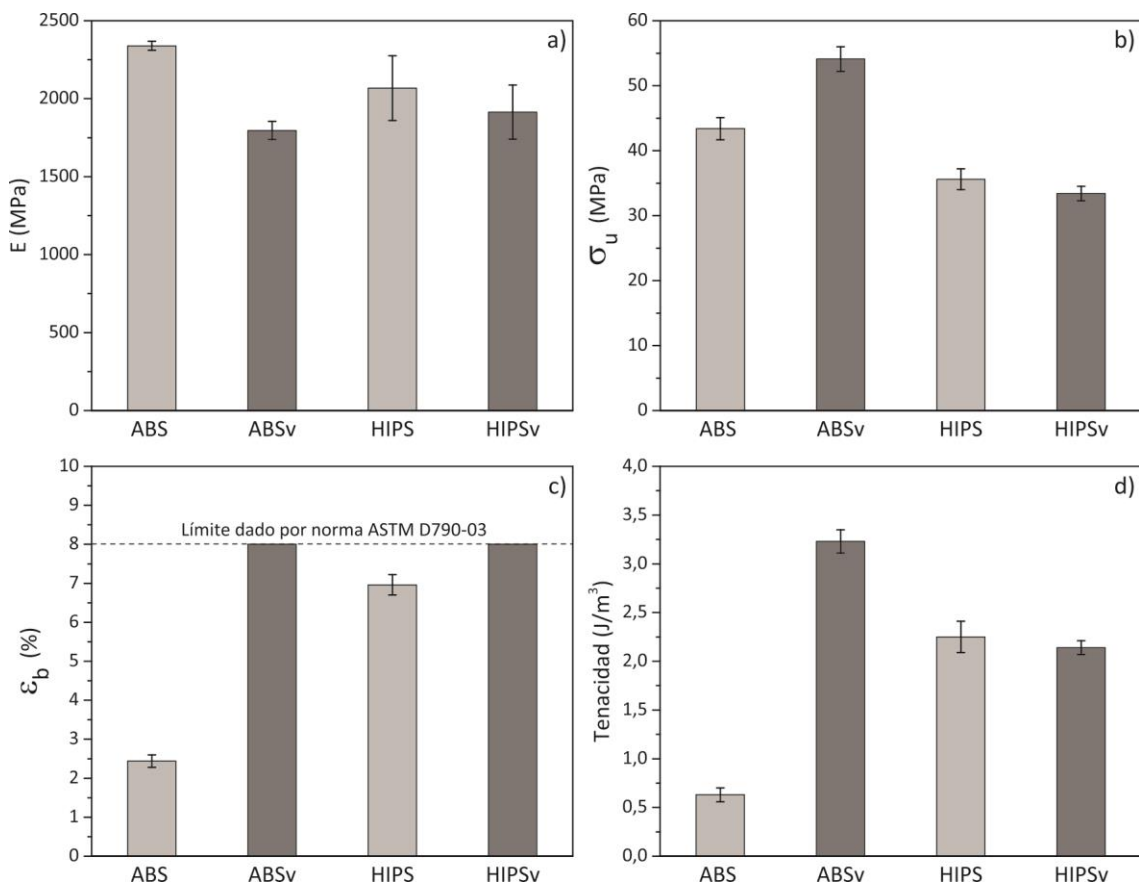
Las diferencias estructurales detectadas en una primera parte se observan luego al momento de analizar la transición vítrea, temperatura de degradación y concentraciones relativas de los bloques involucrados en ambos polímeros. En las Tablas 4.2 y 4.6 podemos observar las  $T_g$  de los materiales iniciales vírgenes y RAEE, respectivamente. Para el caso del HIPS la  $T_g$  prácticamente no se ve afectada. Tanto para el polímero virgen como para el RAEE el valor de dicha temperatura es cercano a 93 °C. Para el ABS hay una diferencia de aproximadamente 8 °C, siendo cercana a 103 °C para el ABSv y 95 °C para el ABS proveniente de e-scrap. Esta diferencia puede atribuirse a las cantidades relativas de los componentes del ABS y la presencia de cargas minerales tal como se discutió.

En cuanto a la degradación térmica, se observa una diferencia de aproximadamente 10 °C para ambos materiales. En el caso del ABS proveniente de RAEE la temperatura de degradación es de alrededor de 423 °C, mientras que para el ABSv es de 430 °C. Para el HIPS es aproximadamente 441 °C y para el HIPSv 450 °C. Nuevamente, los aditivos presentes en los plásticos de chatarra electrónica modifican las propiedades térmicas de los materiales.

Por otra parte, estas variaciones se pueden atribuir al simple hecho de que en los plásticos RAEE no tenemos un único tipo de ABS o de HIPS, como en el caso de los vírgenes. Ambas resinas RAEE, son mezclas de distintas variantes que provienen de diferentes artefactos o artículos eléctricos lo que hace que la composición relativa de

estos sea una media. Esto se evidencia en los resultados obtenidos mediante termogravimetría con el ensayo Hi-Res MTGA en las Tabla 4.3 y 4.7, vírgenes y RAEE respectivamente.

Respecto de las propiedades mecánicas, en la figura 4.18 se presentan gráficos de barras que permiten comparar la rigidez ( $E$ ), la resistencia mecánica ( $\sigma_u$ ), la ductilidad ( $\epsilon_b$ ) y la tenacidad en función de los materiales iniciales. Es posible apreciar que la rigidez (Fig. 4.18a) y la resistencia mecánica (Fig. 4.18b) para el caso del HIPS no presentan variaciones considerables entre el material virgen y el RAEE, mientras que para el caso del ABS las diferencias son notables. La gran cantidad de cargas presentes en el ABS y la variación en la cantidad relativa de AN/St/Bu generan un incremento del módulo de un 30 % y una reducción en la resistencia de un 20 % aproximadamente, siendo más rígido y menos duro que la resina virgen. Por otra parte, en la ductilidad (Fig. 4.18c) y la tenacidad (Fig. 4.18d) para el caso del HIPS nuevamente no se observan grandes



**Figura 4.18** Análisis comparativo de propiedades mecánicas de flexión de los materiales iniciales vírgenes y RAEE: a) Módulo elástico ( $E$ ); b) Resistencia mecánica ( $\sigma_u$ ); c) Elongación a rotura ( $\epsilon_b$ ); y d) Tenacidad.

cambios. La tenacidad se encuentra dentro de los márgenes de error para el material virgen y el RAEE, mientras que la elongación a rotura del HIPS disminuye aproximadamente un 10 % respecto del HIPSv pero el material continúa siendo dúctil. Caso contrario, el ABS sufre una disminución en la elongación de aproximadamente un 70 % volviéndose frágil en comparación al ABSv. Consecuentemente la tenacidad del ABS proveniente de e-scrap disminuye un 80 % respecto al ABSv. Estos resultados se relacionan directamente con la morfología como se discutió anteriormente. En las figuras 4.9 y 4.17, vírgenes y RAEE respectivamente, se puede apreciar que el ABS (Fig. 4.17a) presenta una superficie de fractura mucho más frágil que el ABSv (Fig. 4.8a), y también es posible observar las cargas minerales presentes en ambos plásticos de e-scrap.

#### 4.4. Copolímeros compatibilizantes: SBS, SAN y SBR

##### 4.4.1. Caracterización estructural

En la Tabla 4.9 se presenta la composición elemental, determinada por FRX, de los tres compatibilizantes seleccionados SBS, SAN y SBR. De este análisis, se puede observar que tanto para el SAN como para el SBS no se detectó la presencia de ningún elemento además de los de su composición base, como era esperable dado que son copolímeros vírgenes sin aditivos según dice la carta de producto.

**Tabla 4.9** Elementos detectados en SBR y no detectados en SAN y SBS.

Elemento	% (masa del elemento/ masa de la muestra)
	SBR
Níquel	<i>n/d</i>
Hierro	<i>n/d</i>
Potasio	0,049
Azufre	0,038
Silicio	0,027
Aluminio	0,011
Titanio	<i>n/d</i>

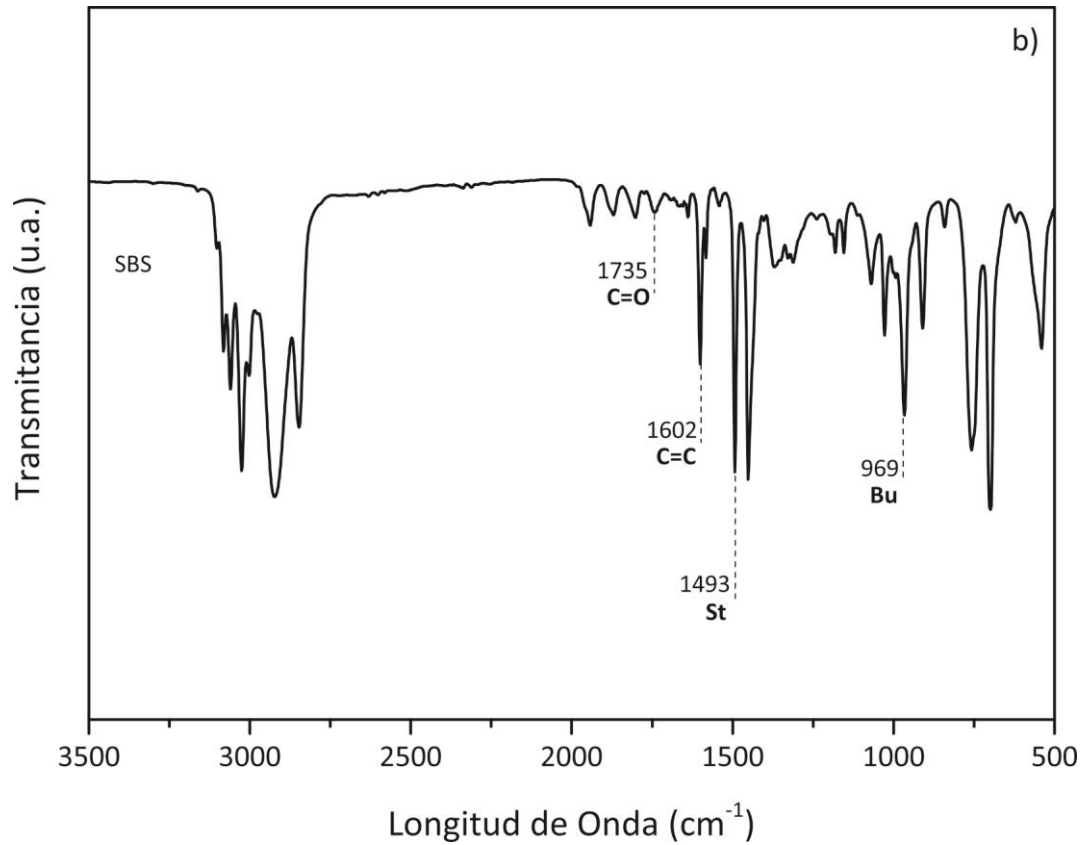
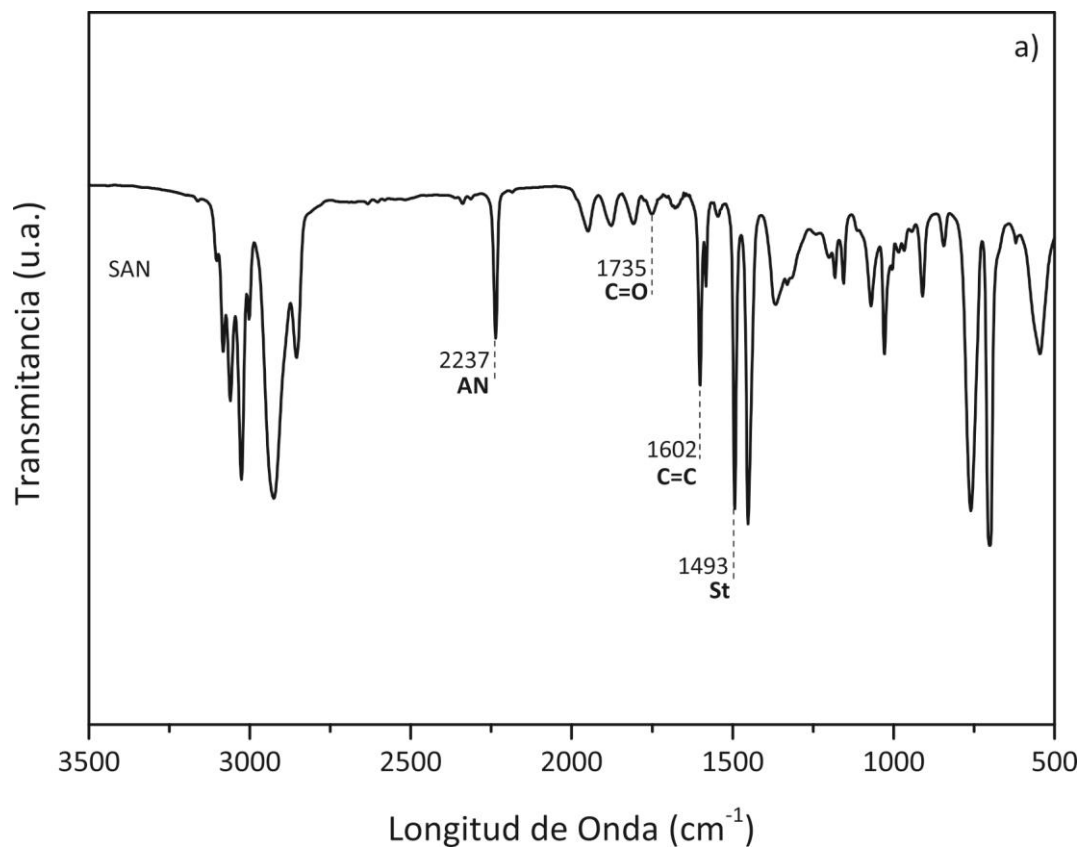
Sin embargo, en el SBR se detectaron trazas de Potasio (K), Azufre (S), Silicio (Si) y Aluminio (Al). Según la hoja de especificación del SBR (Anexo II) e información aportada por el proveedor, este material posee restos de ácido orgánico generado en el proceso por la transformación del emulsionante, que contiene K. El S puede deberse a trazas remanentes del proceso de coagulación, en donde se adiciona ácido sulfúrico diluido en suero. En cuanto al Si y Al, pueden atribuirse a contaminantes propios del proceso de producción. Dado que la cantidad relativa de estos elementos es muy pequeña, aunque se la considerará en los análisis posteriores, se prevé que no interaccionarán en forma perjudicial cuando se use SBR como compatibilizante.

Como para el ABSv y HIPSv, mediante los ensayos de FTIR de los compatibilizantes SAN y SBS se pudo determinar que el procesado no introduce degradación térmica. En la Tabla 4.10 se presenta el índice de carbonilos, calculado como el cociente:  $\text{Int}(1735 \text{ cm}^{-1})/\text{Int}(1602 \text{ cm}^{-1})$  para el SBS y el SAN, antes y después de ser procesado. Como es posible apreciar el índice para ambos materiales se mantiene constante dentro del error experimental. Al SBR no fue posible procesarlo sólo con el proceso análogo al mezclado debido a su consistencia altamente gomosa. Por este motivo no se presentan resultados respecto al índice de carbonilos antes y luego del procesado para este material.

**Tabla 4.10** Índice de carbonilos del SAN y SBS antes y después del procesado.

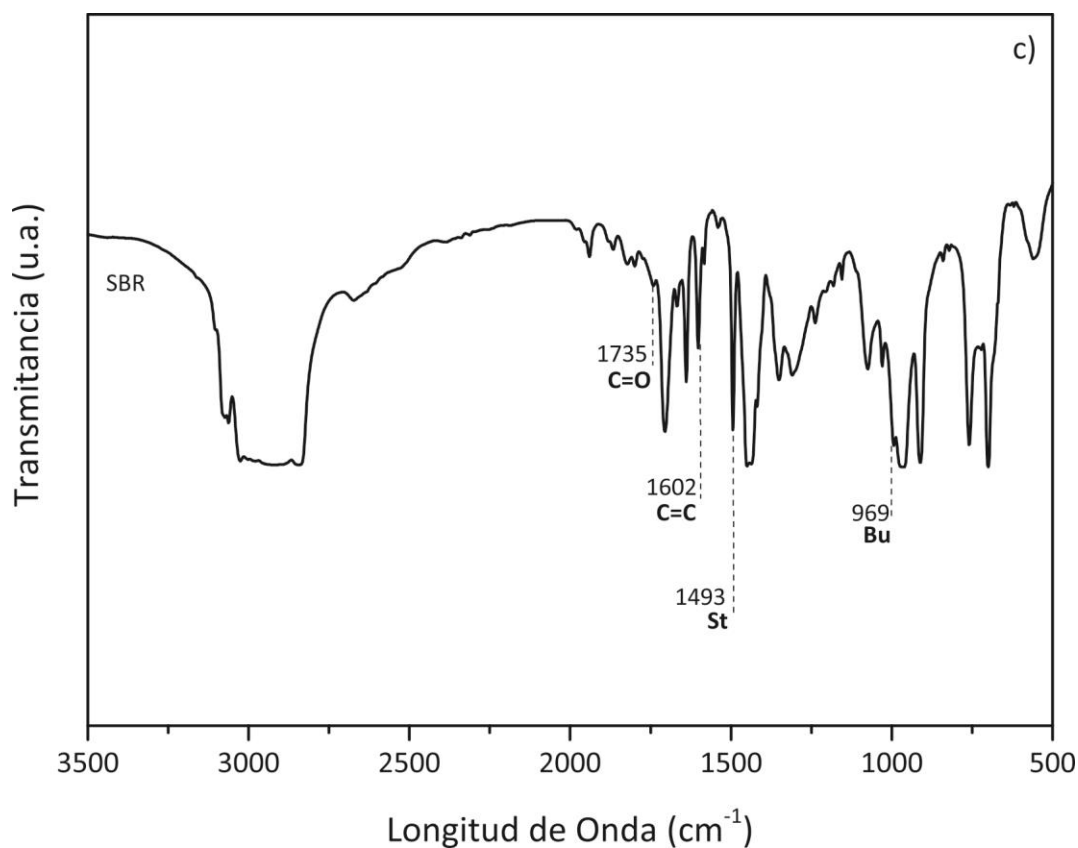
Muestra	$\text{Int}(1735 \text{ cm}^{-1})/\text{Int}(1602 \text{ cm}^{-1})$	
	Sin Procesar	Procesado
SAN	$0,21 \pm 0,03$	$0,20 \pm 0,03$
SBS	$0,32 \pm 0,02$	$0,31 \pm 0,02$

En la figura 4.19 se presentan los espectros FTIR de SAN, SBS y SBR con sus correspondientes picos característicos. El SAN (Fig. 4.19a), presenta en  $2237 \text{ cm}^{-1}$  el pico correspondiente al enlace AN, en  $1493 \text{ cm}^{-1}$  el característico del St y en  $1602 \text{ cm}^{-1}$  el del doble enlace carbono-carbono (C=C) perteneciente a los aromáticos del estireno.



**Figura 4.19** Espectros FTIR dónde ese señalan los picos característicos para: a) SAN, b) SBS y c) SBR.





**Figura 4.19 (Cont.)** Espectros FTIR dónde se señalan los picos característicos para: a) SAN, b) SBS y c) SBR.

El SBS (Fig. 4.19b), presenta los picos característicos del St y además el pico característico del Bu en 969 cm<sup>-1</sup>. El SBR presenta los mismos picos característicos de St y Bu que el SBS (Fig. 4.19c). Sin embargo, en el SBR la banda correspondiente al Bu es más intensa, lo que indicaría que contiene una mayor cantidad de goma (Bu). Por otra parte, las bandas evidentes en las zonas alrededor de 3000 cm<sup>-1</sup> y 1300 cm<sup>-1</sup> se relacionan con enlaces -OH y C-O provenientes del ácido orgánico.

#### 4.4.2. Caracterización térmica

En la Tabla 4.11 se muestran las temperaturas de transición vítrea de los materiales utilizados como compatibilizantes determinada por MDSC. La mayor  $T_g$ , de 105,5 °C, corresponde al SAN mientras que la del SBS es de 100,7 °C. La presencia del Bu en el SBS hace que la  $T_g$  sea menor, ya que la propia de este bloque es cercana a los -80 °C. Para el caso del SBR, la  $T_g$  se encuentra alrededor de los -40 °C [Arrighi et al., 2003], cercana

a la del Bu. Por limitaciones técnicas no pudo realizarse el ensayo modulado en el rango de temperatura correspondiente.

Las temperaturas de degradación medias fueron determinadas mediante el ensayo termogavimétrico estándar (STGA) como se hizo con las materias primas y también se listan en la Tabla 4.11. En los tres materiales son muy cercanas y sensiblemente mayores que las de los materiales a compatibilizar, pero notablemente superiores que las de procesamiento usadas (180 °C). Es importante remarcar que el SBR tiene una caída de peso inicial, donde pierde alrededor de un 6 % a 160,3 °C. Esta caída se corresponde con la degradación del ácido graso y deberá tenerse en cuenta en los resultados de compatibilización pues es menor que la de procesamiento. Es decir, se prevé que el ácido graso se degradará durante la compatibilización.

**Tabla 4.11** Temperaturas de transición vítrea y de degradación del SAN, SBS y SBR.

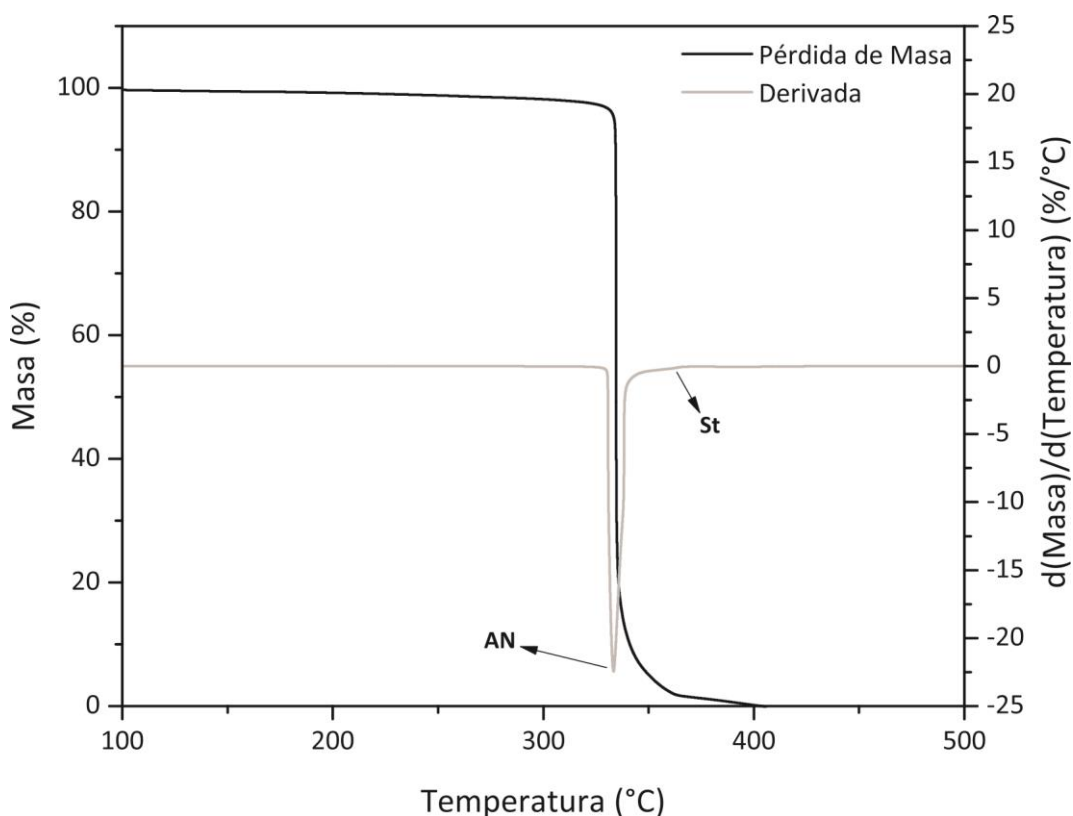
Muestra	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>deg</sub> (°C)
SAN	105,5	341.2
SBS	100,7	360.1
SBR	--	365,3

Para conocer la proporción de cada componente en los copolímeros compatibilizantes se utilizó la misma técnica que para las materias primas, Hi-Res MTGA. En la Tabla 4.12 se presentan los porcentajes relativos de los componentes de cada uno de los compatibilizantes. Los resultados obtenidos se corresponden con los valores típicos de composición de los bloques presentes en cada material. Para el caso del SBR, se corrobora que la cantidad de ácido orgánico está dentro de los límites dados por el fabricante en la hoja de especificación, entre 5 %p/p y 7 %p/p (ver Anexo II). De la Tabla 4.12, es posible además corroborar la aseveración hecha anteriormente dónde a partir de los espectros FTIR y por la intensidad relativa del pico de Bu, se preveía que el contenido del mismo en el SBR era mucho mayor que en el SBS. De acuerdo a esta determinación es del orden de tres veces más.

**Tabla 4.12** Concentraciones relativas de los componentes del SAN, SBS y SBR.

Muestra	%Volátiles	%AN	%St	%Bu	%Ácido Orgánico
SAN	1,3	78,2	20,5	---	---
SBS	0,9	---	72,3	26,8	---
SBR	0,5	---	15,4	78,6	5,5

La figuras 4.20, 4.21 y 4.22 muestran los termogramas que dieron lugar a los cálculos anteriores y representan la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa en función de la temperatura para el SAN, el SBS y el SBR respectivamente. En los tres termogramas se puede observar la separación de eventos, como ya fue explicado anteriormente para los materiales iniciales. Además en las derivadas también se puede ver nuevamente que para el SAN y el SBS, los eventos se solapan. En el caso del SBR se observa primero la degradación neta del ácido orgánico y posteriormente la del estireno y butadieno, presentando un leve solapamiento de estos dos eventos.

**Figura 4.20** Análisis termogravimétrico del SAN. Pérdida de masa y derivada de la pérdida de masa en función de la temperatura.

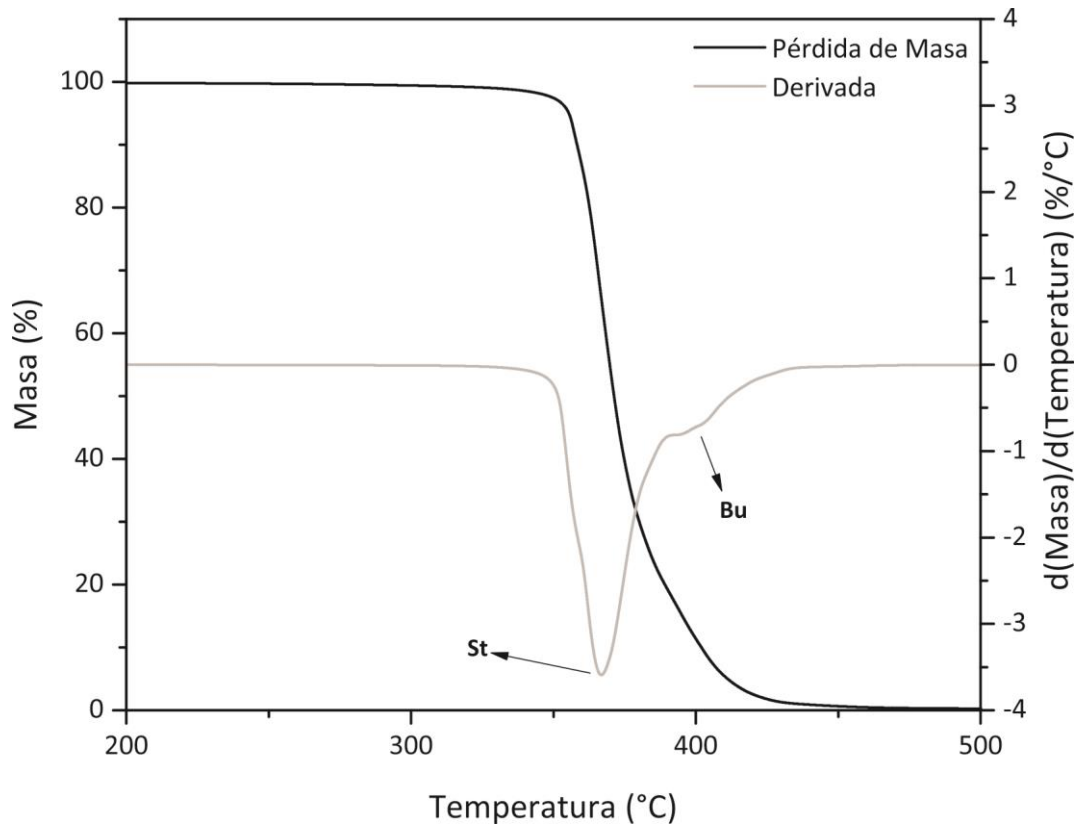


Figura 4.21 Análisis termogravimétrico del SBS. Pérdida de masa y derivada de la pérdida de masa en función de la temperatura.

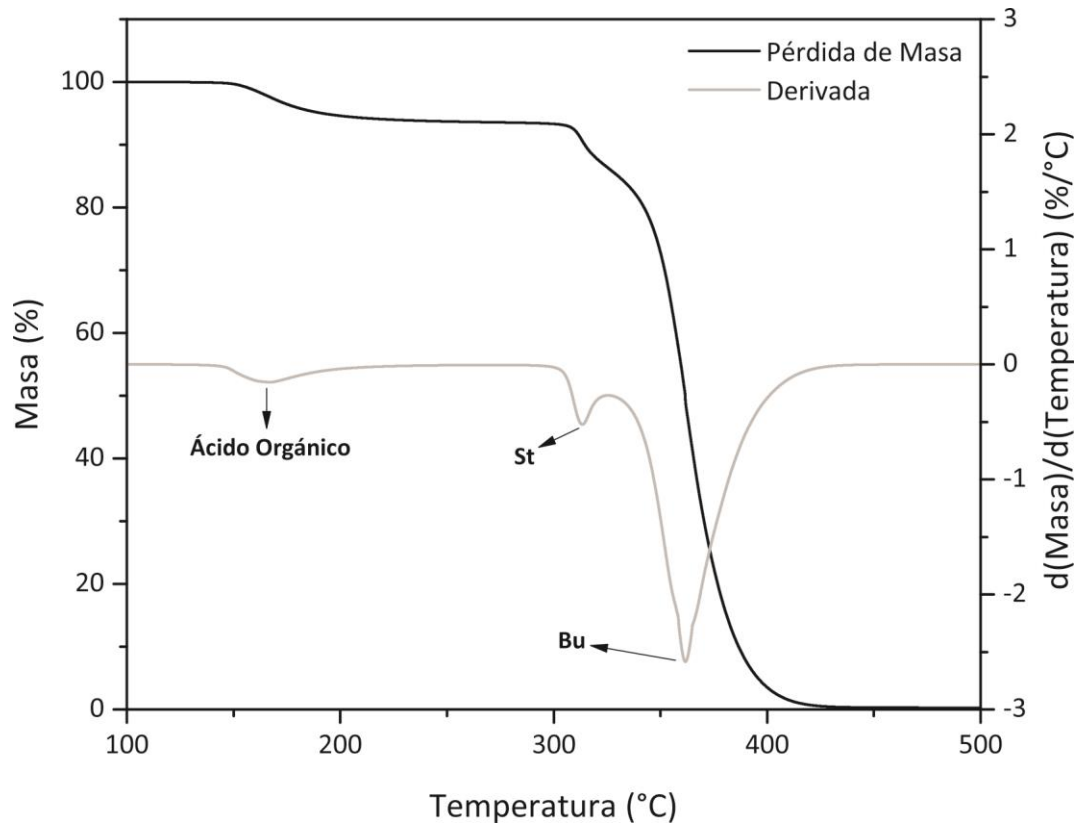


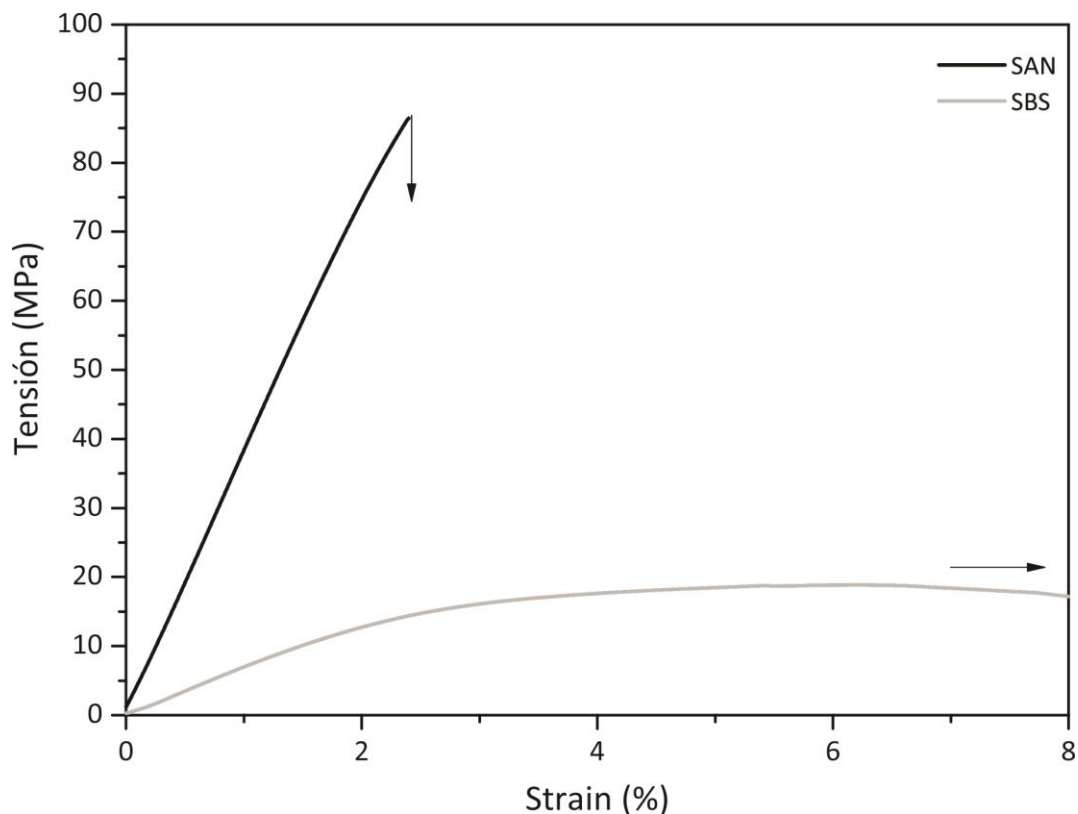
Figura 4.22 Análisis termogravimétrico del SBR. Pérdida de masa y derivada de la pérdida de masa en función de la temperatura.

#### 4.4.3. Caracterización mecánica

En la Tabla 4.13 se presentan las propiedades mecánicas a flexión en tres puntos del SAN y SBS, en tanto que en la figura 4.23 se muestran las curvas tensión-deformación correspondientes. Para el caso del SBR no fue posible la realización del ensayo debido a su comportamiento altamente gomoso. La muestra se doblaba sola al momento de apoyarla en el soporte de flexión. Es posible apreciar que el SAN es un material duro y rígido, con un muy alto módulo elástico y resistencia mecánica, pero muy frágil. Por otra parte el SBS es un material muy dúctil, no rompe durante el ensayo y a su vez es blando. Tanto el módulo como la resistencia mecánica del SBS, son la cuarta parte de los correspondientes al SAN.

**Tabla 4.13** Propiedades mecánicas a flexión en tres puntos para SAN y SBS

Muestra	E (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	Tenacidad (J/m <sup>3</sup> )
SAN	3234±186	79,8±7,9	2,25±0,67	1,08 ± 0,15
SBS	670±122	20,1±3,2	No Rompe	1,71 ± 0,22



**Figura 4.23** Curvas tensión-deformación para el SAN y SBS (ensayo de flexión en tres puntos).

Por otra parte, las curvas permiten apreciar de mejor manera las diferencias en las propiedades mecánicas y como el SAN se rompe de manera vítrea. Además es posible notar que, si bien este es más duro y resistente, el SBS por su gran ductilidad es el más tenaz. Es importante mencionar que se prevé que en el SBR el E y la  $\sigma_u$  tengan un valor menor a los correspondientes al SBS porque contiene el triple de Bu (componente gomoso) como se evidencia en la Tabla 4.12.

#### 4.4.4. Caracterización morfológica

En la figura 4.24 se muestran las micrografías SEM (20000x) de las superficies de fracturas criogénicas del SAN y del SBS. Para el caso del SAN (Fig. 4.24a), se observan bordes de fractura marcados y una superficie uniforme, consistente con el comportamiento frágil presentado en el diagrama tensión-deformación. Por otra parte, el SBS presenta una superficie con bordes de fractura del tipo gomoso consistente con la gran ductilidad observada en las propiedades mecánicas. La muestra de SBR no pudo ser fracturada adecuadamente por lo que no se analizó de esta manera.

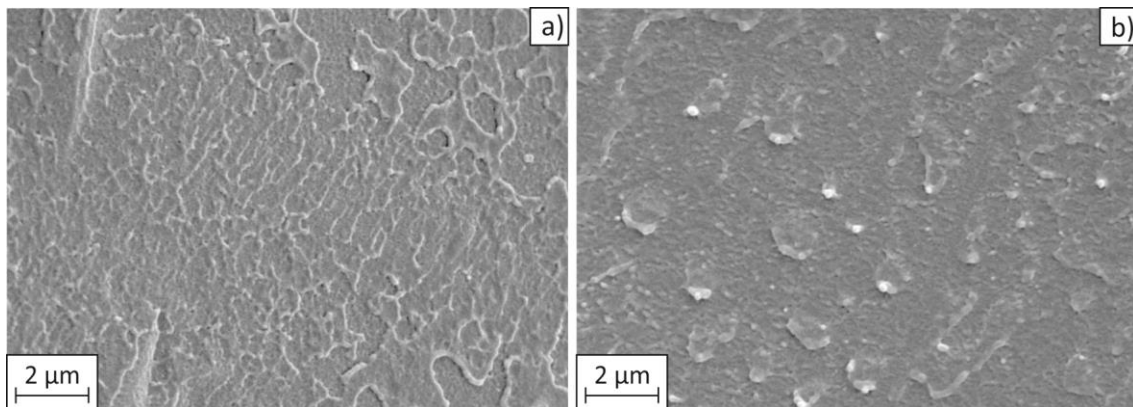


Figura 4.24 Micrografías SEM (20000x) de las superficies crio-fracturadas de a) SAN y b) SBS.

### 4.5. Conclusiones Parciales

El ABS y el HIPS vírgenes presentan complejas morfologías provenientes de la separación de fases de los bloques en el copolímero. No contienen aditivos, son estables térmicamente y, a pesar de incluir más de un monómero, tiene una sola temperatura de transición vítrea. Se determinó la proporción de los bloques de acrilonitrilo, butadieno y estireno y son: 55,6/16,1/28,3 para ABSv y 0/12,3/85,2 para HIPSv. En ambos casos se

determinaron muy bajos porcentajes de volátiles. Ambos materiales presentan muy alta ductilidad a la flexión, siendo el HIPSv más rígido y menos duro que el ABSv, en concordancia con su composición.

Por el contrario, el ABS y el HIPS provenientes de RAEE contienen cargas minerales en concentraciones suficientemente altas que les confieren características de materiales compuestos con sus propias resinas base como matriz. Además incluyen distintos aditivos, de los cuales los más importantes son los de tipo retardante de llama que contienen compuestos brominados. Se determinó que la concentración de estos compuestos está por debajo de los límites de peligrosidad. Presentan una sola temperatura de transición vítrea, que son distintas de la de los vírgenes, y son estables térmicamente. Respecto de la proporción de cada componente, bloques de acrilonitrilo, butadieno y estireno, y carga son: 32,5/30,6/28,1/8,8 para ABS y 6,0/28,8/60,6/4,6 para HIPS. Este último contiene acrilonitrilo proveniente de una mala separación de residuos en origen. En ambos casos se determinaron muy bajos porcentajes de volátiles similares a los de los vírgenes. El comportamiento mecánico es completamente diferente al de las resinas vírgenes y está determinado por la presencia de las cargas. En este caso el HIPS es más dúctil, y menos rígido y resistente que el ABS que contiene más cargas. A partir de esta caracterización se puede asegurar que los resultados del comportamiento de mezclas de resinas vírgenes no es directamente extrapolable a mezclas de materiales RAEE.

Respecto de los copolímeros seleccionados como compatibilizantes: el SAN es un copolímero de acrilonitrilo y estireno en proporciones relativas 78,2/20,5 resultando un material rígido y duro, con baja ductilidad, aun cuando no contiene cargas; el SBS es un copolímero de butadieno y estireno en proporciones relativas 26,8/72,3 presentando un comportamiento más blando y dúctil que el SAN; en tanto que el SBR es un copolímero gomoso de butadieno y estireno en proporciones relativas 78,6/15,4. Justamente el contenido de butadieno es el que le confiere su carácter gomoso. Todos los compatibilizantes son estables térmicamente, aunque el SBR contiene un aditivo no intencional (5,5 %p/p) que a las temperaturas de proceso se degrada en forma de volátiles.





## **Capítulo 5:**

Resultados y discusión II.

Compatibilización de mezclas  
de HIPS Y ABS vírgenes





*Este capítulo se presenta el estudio de la compatibilización de mezclas de HIPS y ABS vírgenes dividido en dos partes. En la primera se discuten los resultados obtenidos del mezclado directo en tres proporciones distintas, 20/80, 50/50 y 80/20 HIPSv/ABSv. Se analizan comparativamente, entre sí y con los materiales iniciales. Se evalúa la auto-compatibilización de las tres mezclas físicas a través de la morfología, la estructura, las propiedades térmicas y mecánicas de flexión.*

*En una segunda parte se analizan los resultados de la compatibilización de TODAS las mezclas HIPSv/ABSv mediante el agregado de dos compatibilizantes distintos, SBS y SAN. Se realizó un análisis exploratorio con dos concentraciones, 2 %p/p y 20 % p/p, para cada una de las tres proporciones de HIPSv/ABSv. Para el caso del SBS se trabajó además con una concentración intermedia de 10 %p/p. Los resultados se discuten por tipo de compatibilizante y, para cada uno de ellos, se analiza el efecto de la variación de la concentración, comparándolos con la mezcla física base. Se discute la eficacia de cada compatibilizante en función de los resultados de la caracterización morfológica, estructural y térmica combinados con las propiedades mecánicas de las mezclas.*

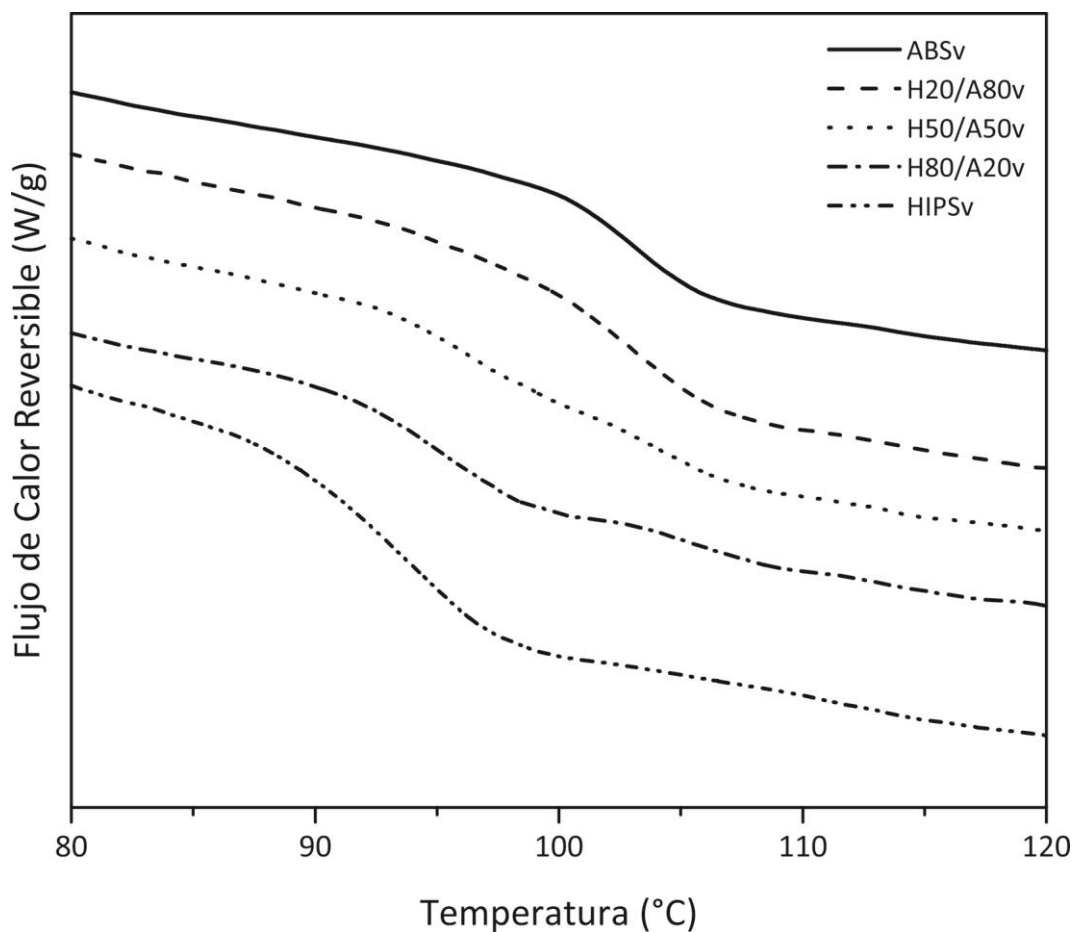
## 5.1. Mezclas Físicas – Auto-compatibilización

Se prepararon tres mezclas físicas binarias HIPSv/ABSv con proporciones 20/80, 50/50 y 80/20 a fin de estudiar la posible auto-compatibilización de las mismas. El comportamiento de estas mezclas se analiza comparativamente entre ellas y a su vez con los materiales iniciales. La auto-compatibilización de las tres mezclas físicas se evalúa a través del análisis combinado de las propiedades térmicas, mecánicas y morfológicas. Es decir, hasta donde pueden mezclarse y conservar las características necesarias para la misma aplicación, en caso de que esto suceda.

Inicialmente se llevó a cabo un análisis de FTIR sobre TODAS las mezclas físicas preparadas siguiendo el *índice de carbonilos*: intensidad C=C/intensidad C=O, para determinar si se produce degradación térmica durante el mezclado. En ningún caso, el índice de carbonilos superó los valores de la Tabla 4.1, confirmando que las mezclas no sufren degradación.

La primera aproximación en el análisis de auto-compatibilización se llevó a cabo siguiendo la variación de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) con la concentración de cada componente. Para mezclas binarias inmiscibles, la  $T_g$  de cada componente es sensible a las concentraciones relativas si hay interacción entre ellos, siendo un único valor para mezclas miscibles [Utracki, 1991]. En la figura 5.1 se presentan los termogramas del calor reversible en función de la temperatura medidos por MDSC

para los materiales vírgenes y las tres mezclas físicas. Analizando la figura, el ABSv y el HIPSv presentan una sola transición. Un comportamiento análogo se observa en la mezcla con ABS mayoritario. Sin embargo, las mezclas con H50/A50v y H80/A20v presentan dos transiciones. Analizando los valores relativos es claro que cada una de ellas se corresponde con el componente que la generó. En la Tabla 5.1 se presentan los valores de las transiciones separados por la correspondencia con la  $T_g$  de los materiales iniciales, ABSv y HIPSv ( $T_g'$  y  $T_g''$ , resp.).



**Figura 5.1** Termogramas (Exo up) correspondiente al flujo de calor reversible de los materiales vírgenes y sus mezclas físicas.

Claramente, la mezcla con ABS mayoritario presenta una muy buena interacción entre los componentes. Si bien no son miscibles, el valor medido es muy similar al que podría calcularse por la regla de las mezclas de Dimarzio-Gibbs que supone válido que los

**Tabla 5.1** Temperaturas de transición vítrea de los materiales vírgenes y sus mezclas físicas.

Muestra	$T_g'$ (°C)	$T_g''$ (°C)
ABSv	--	103,0
H20/A80v	--	102,2
H50/A50v	96,0	103,2
H80/A20v	94,7	103,9
HIPsv	93,3	--

volúmenes libres son aditivos [Van Krevelen, 1997]. En las otras mezclas, dónde la definición de dos valores de transición es neta y que cada temperatura puede asociarse a cada componente, se nota una variación que tiende a aumentar el valor relacionado a la fase estirénica y mantiene casi constante con un leve aumento el de la fase AN. Esto evidencia que los componentes interaccionan manteniendo su inmiscibilidad neta. Sin embargo ninguna de estas evidencias es prueba de un buen grado de compatibilización.

Las observaciones anteriores se llevan a cabo a partir de una aproximación termodinámica muy simplificada y teniendo en cuenta lo complejo del sistema bajo estudio serán necesarias ulteriores pruebas. La evidencia más conclusiva de la miscibilidad parcial o auto-compatibilización viene dada por el mejoramiento de las propiedades mecánicas del material final. La variación de propiedades relacionadas con la resistencia a la “deformación”, es decir cuando los valores de deformación aplicados son significativos, permiten apreciar mejor la adhesión entre las fases. Así, si la resistencia mecánica ( $\sigma_u$ ) y la elongación a rotura ( $\epsilon_b$ ), prueba de la ductilidad, evidencian cambios, estos dan una medida de la efectividad de la compatibilización dado que están directamente relacionados con la interacción entre las fases involucradas. La tenacidad, definida como la cantidad de energía necesaria para romper un material, también es una propiedad dónde está involucrada la deformación y es muy sensible a la compatibilización por razones análogas a las explicadas anteriormente. El módulo elástico (E), que es una propiedad a deformación cero (definida como el límite cuando la deformación tiende a cero de  $\sigma/\epsilon$ ), da una idea de la rigidez del material cuando no está deformado. En el caso de las mezclas solo depende

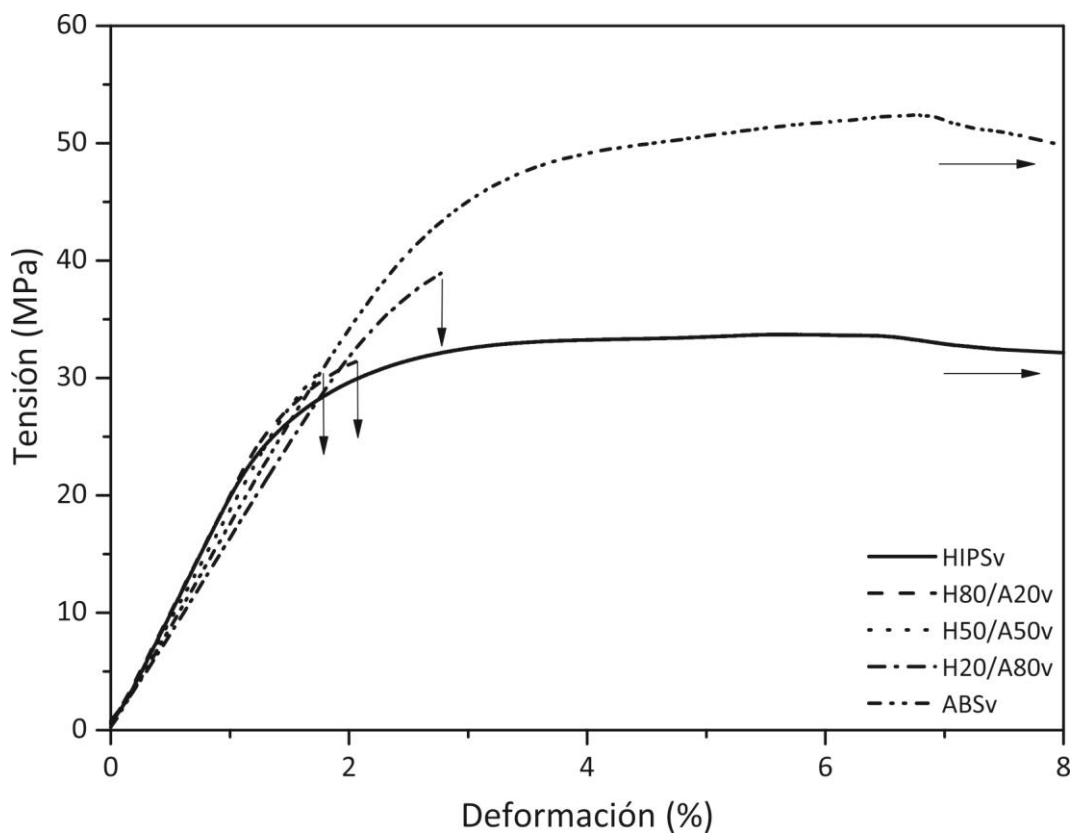
de la estructura interna de las especies y la concentración relativa de sus componentes, lo que hace que sea la menos sensible al proceso de compatibilización. En la Tabla 5.2 se presentan las propiedades mecánicas a flexión ( $E$ ,  $\sigma_u$ ,  $\epsilon_b$  y Tenacidad) de todas las mezclas físicas junto con la de los materiales iniciales, todos medidos según la norma ASTM D790-03. Por otra parte, las curvas tensión-deformación correspondientes al ensayo de flexión en tres puntos se muestran en la figura 5.2.

La rigidez ( $E$ ) de la mezcla con mayor contenido de ABSv no sigue la tendencia esperable para este tipo de mezclas. Particularmente la mezcla con mayor contenido de ABSv presenta una desviación negativa, es decir, su valor es menor que el que predice el promedio ponderado. Esta menor rigidez relativa podría ser atribuida a un posible encapsulamiento la fase AN por la fase gomosa Bu. A su vez, las propiedades mecánicas a mayor deformación se ven mayoritariamente deterioradas respecto a los materiales base, salvo la resistencia mecánica de la mezcla con ABSv mayoritario, dónde el valor medido es muy similar al predicho con el promedio ponderado. A su vez, la  $\epsilon_b$  disminuye notablemente. Estas muestras rompen a flexión deformándolas como máximo un 3 %, cuando los materiales base no rompen. Estos datos evidencian problemas de baja adhesión entre fases en las mezclas para todos los casos. [Nielsen y Landel, 1994; Ward y Sweeney, 2012]. Como es esperable en función de los resultados de  $\sigma_u$  y  $\epsilon_b$ , la tenacidad en todas las mezclas físicas decrece notablemente. El comportamiento tensión-deformación presentado en la figura 5.2 corrobora lo antes discutido. La forma de la curva se mantiene en todos los casos, sólo que rompen a

**Tabla 5.2** Propiedades mecánicas a flexión en tres puntos de los materiales vírgenes y sus mezclas físicas.

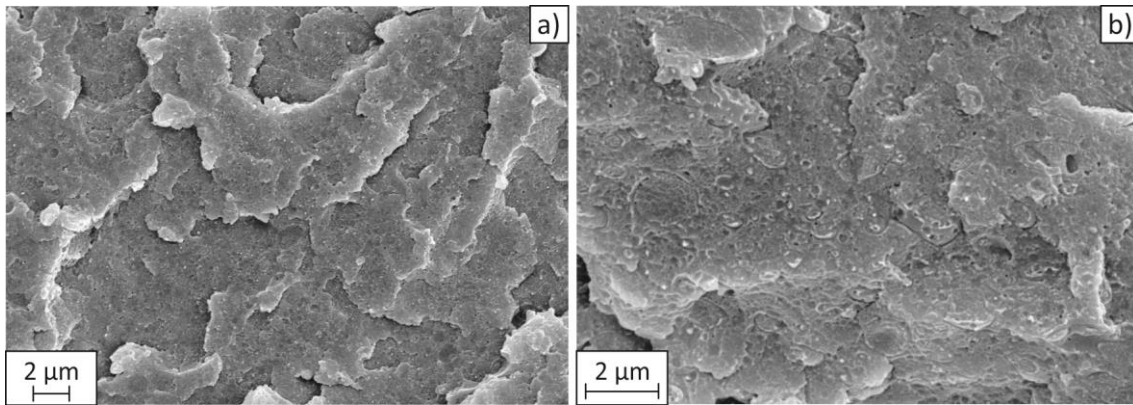
Muestra	$E$ (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	Tenacidad ( $J/m^3$ )
ABSv	$1796 \pm 58$	$54,1 \pm 1,9$	No rompe	$3,23 \pm 0,12$
H20/A80v	$1613 \pm 70$	$37,1 \pm 2,0$	$2,92 \pm 0,10$	$0,68 \pm 0,04$
H50/A50v	$1809 \pm 69$	$30,1 \pm 1,6$	$1,84 \pm 0,20$	$0,31 \pm 0,05$
H80/A20v	$1878 \pm 132$	$29,4 \pm 2,2$	$2,04 \pm 0,40$	$0,34 \pm 0,11$
HIPSv	$1914 \pm 173$	$33,4 \pm 1,1$	No rompe	$2,14 \pm 0,07$

menores deformaciones por no tener una buena adhesión entre fases. El posible encapsulamiento del AN por parte del Bu mejora levemente la adhesión (mezcla con mayor  $\epsilon_b$ ) pero no es suficiente para considerarlo una auto-compatibilización. Es claro que la utilización de la variación de la  $T_g$  con la composición es un primer indicio de posibles interacciones, pero no es conclusivo por sí mismo respecto de la eficiencia y eficacia de la compatibilización en sistemas multifásicos per se y tan complejos como los bajo estudio.



**Figura 5.2** Curvas tensión-deformación para los materiales vírgenes y sus mezclas físicas (ensayo de flexión en tres puntos).

En la figura 5.3 se presentan las micrografías SEM de la superficie de fractura criogénica para la mezcla física H20/A80v. Particularmente la figura 5.3a corresponde a la micrografía de superficie de fractura a una magnitud de 10000x de la mezcla física con mayor contenido de HIPSv. En ella es posible observar bordes de fractura frágiles que se corresponden con el comportamiento mecánico. En la figura 5.3b se presenta

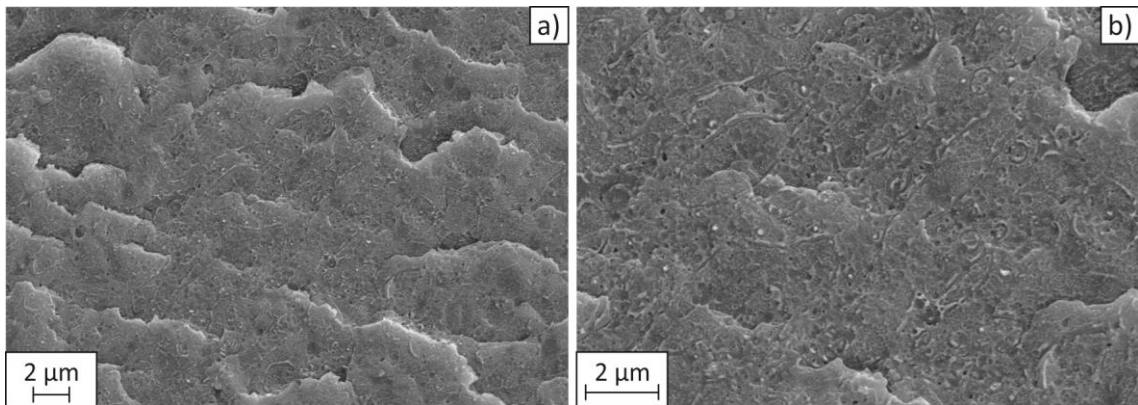


**Figura 5.3** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla física H20/A80v con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.

una ampliación (20000x) de la superficie en la que es posible observar, además de los bordes de fractura marcados, una amplia distribución de tamaños de dominios. En ésta micrografía, algunos de los dominios evidencian la encapsulación de fase corroborando así las afirmaciones hechas de acuerdo al comportamiento mecánico en lo que respecta a la desviación negativa del valor del módulo elástico de esta mezcla.

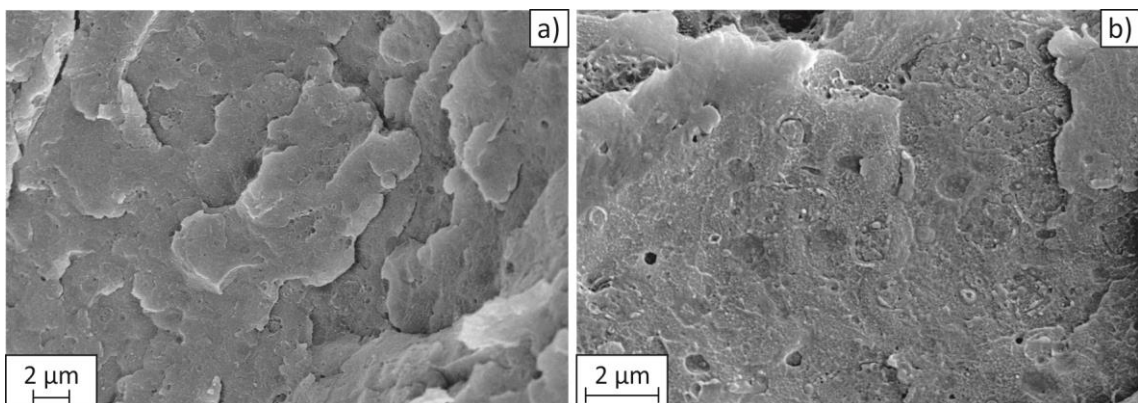
Las micrografías SEM de superficie de fractura criogénica para la mezcla H50/A50v se muestran en la figura 5.4. A una ampliación de 10000x (Fig. 5.4a) es posible observar bordes de fractura frágiles y dominios de mayor tamaño que en la mezcla anterior. Esto se evidencia aún más en la figura 5.4b a una magnitud de 20000x. El mayor tamaño de los dominios hace que la carga no sea distribuida uniformemente generando así una disminución en las propiedades mecánicas de los materiales que dan origen a la mezcla. Los bordes de fractura en conjunto con los dominios de gran tamaño se corresponden con el comportamiento mecánico que presenta esta mezcla. Esto es esperable dado que la misma es casi co-continua, es decir contiene la misma cantidad en peso de un componente que del otro, por lo que la distribución de las fases es la más heterogénea.





**Figura 5.4** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla física H50/A50v con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.

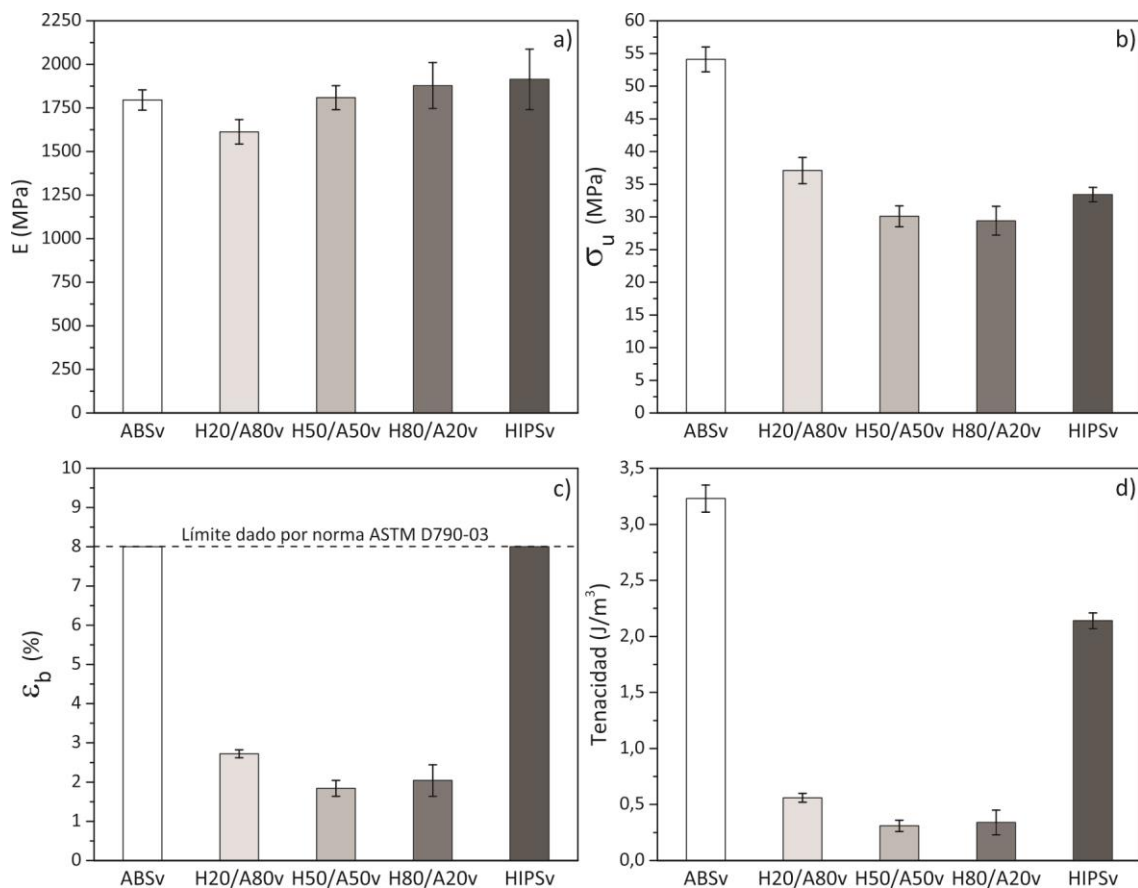
Por último, en la figura 5.5 se presentan las micrografías SEM de superficie de fractura criogénica para la mezcla con HIPSv como componente mayoritario. Al igual que en las otras mezclas físicas, la H80/A20v presenta bordes de fractura frágiles que pueden observarse en la figura 5.5a (10000x). Teniendo en cuenta una mayor amplificación de la superficie (20000x), en la figura 5.5b es posible observar una amplia distribución de tamaños aunque más pequeños de media que para el caso de las otras mezclas físicas. Sin embargo, los dominios no poseen buena dispersión ni distribución a lo largo de la superficie, lo que afecta la performance mecánica de la mezcla. Estos resultados morfológicos corroboran lo evidenciado en el ensayo mecánico.



**Figura 5.5** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla física H80/A20v con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.

A fin de poder determinar si las mezclas de HIPSv/ABSv pueden utilizarse de la misma manera que los materiales vírgenes por sí solos, y además obtener un parámetro de comparación para las mezclas a partir materiales RAEE, se realiza un análisis comparativo general de las propiedades mecánicas de las mezclas físicas y los materiales iniciales. La figura 5.6 muestra las propiedades mecánicas a flexión ( $E$ ,  $\sigma_u$ ,  $\epsilon_b$  y Tenacidad) en función de la concentración relativa de las muestras. Es posible observar que el  $E$  (Fig. 5.6a) es la propiedad que se ve menos afectada. Para el caso del HIPSv se mantiene constante incluso con un 50 %p/p de ABSv adicionado. Por otra parte, si se agrega un 20 %p/p de HIPSv al ABSv el módulo presenta una disminución debido al encapsulamiento de la fase gomosa. Sin embargo con el agregado de un 50 %p/p de HIPSv el  $E$  se mantiene cercano e incluso algo por encima del valor correspondiente al del ABSv. Si observamos la  $\sigma_u$  (Fig. 5.6b), se puede apreciar que para el caso del HIPSv la misma decrece aproximadamente un 10 % con el agregado de un 20 %p/p de ABSv y de igual manera con un 50 %p/p. En lo que respecta al ABSv, el agregado de un 20 %p/p de HIPSv decrece notablemente la resistencia mecánica (30 % menor). La  $\sigma_u$  es una de las propiedades sensible a la compatibilización, lo que indica que respecto al HIPSv, el agregado del ABSv hasta en un 50 %p/p no afectaría su performance mecánica, en tanto que al ABSv un 20 %p/p de HIPSv no estaría compatibilizando de manera efectiva. La otra propiedad que es necesaria evaluar es la  $\epsilon_b$  (Fig. 5.6c), la cual independientemente desde que punto de vista se la evalúe (HIPSv o ABSv) decrece aproximadamente un 65 % para cada una de las mezclas físicas en comparación a ambos materiales iniciales. Consecuentemente, la tenacidad (Fig. 5.6d) exhibe el mismo comportamiento que la elongación a la rotura, se deteriora en gran medida respecto al ABSv y HIPSv.

Este análisis comparativo indica que la auto-compatibilización no fue efectiva, corroborando lo dicho anteriormente, por lo que ninguna mezcla física alcanza o mejora el comportamiento del ABSv o del HIPSv por sí mismos, siendo la falla más contundente la ductilidad.



**Figura 5.6** Análisis comparativo de propiedades mecánicas de flexión de las mezclas físicas y los materiales iniciales vírgenes: a) Módulo Elástico (E); b) Resistencia Mecánica ( $\sigma_u$ ); c) Elongación a Rotura ( $\epsilon_b$ ) y d) Tenacidad.

## 5.2. Mezclas compatibilizadas

Teniendo en cuenta que las propiedades mecánicas de las mezclas físicas sufrieron un notable deterioro y una marcada desviación negativa respecto de las matrices, en este ítem se plantea el estudio de la compatibilización por adición de un tercer componente afín a ambas. Es importante aclarar que un buen compatibilizante es aquel que, respecto de la mezcla física, genera mezclas con mejor dispersión y distribución de los dominios, reduciendo su tamaño e incrementando la adhesión entre fases [Bucknall et al., 1986].

Se estudió el efecto compatibilizante de dos copolímeros distintos, SBS y SAN. Estos fueron seleccionados, principalmente, por poseer estructuras similares tanto al HIPSv como al ABSv. Para el caso de SBS se prevé que la mezcla física con mayor contenido de HIPSv, y por ende de Bu, se llegue a compatibilizar mejor. Por el contrario, cuando

se use SAN como compatibilizante, la mezcla con ABSv como componente mayoritario mejoraría su performance debido a la mayor presencia del AN. Se planteó entonces realizar un estudio exploratorio, utilizando dos concentraciones extremas para cada compatibilizante: 2 %p/p (baja) y 20 %p/p (muy alta). La eficiencia de la compatibilización se analizó mediante un análisis combinado, y comparativo con las correspondientes mezclas físicas, de las propiedades térmicas, la morfología y la performance mecánica de todas las muestras preparadas, analizando la influencia del tipo y cantidad de compatibilizante y la composición de la mezcla base en cada caso. Además, luego de analizar los resultados con las concentraciones extremas de compatibilizante, para el caso del SBS se decidió explorar una concentración adicional de 10 %p/p. Los resultados se presentan divididos por tipo de compatibilizante y en ellos por concentración relativa de HIPSv/ABSv en la mezcla base.

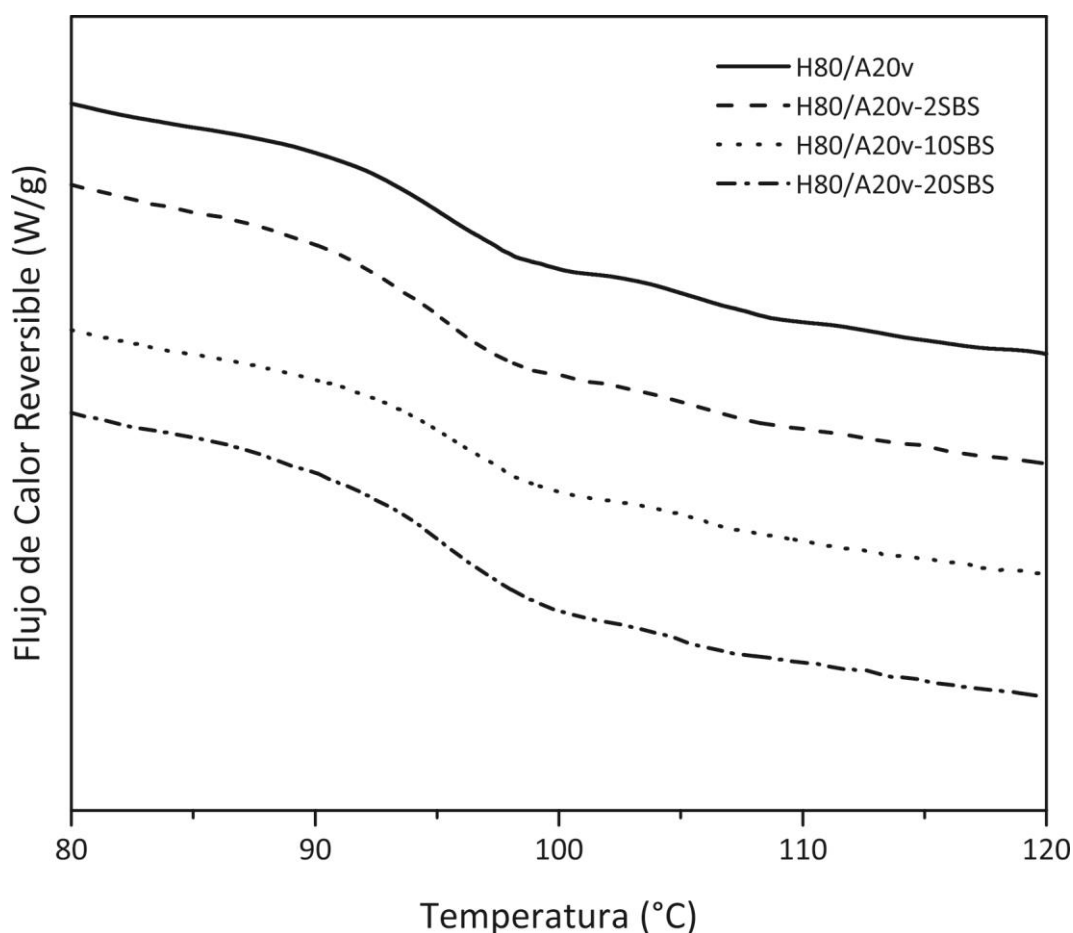
Es importante aclarar en primer lugar se analizaron los espectros FTIR de todas las mezclas compatibilizadas para verificar que no habían sufrido oxidación durante su procesado, lo cual fue corroborado mediante el cociente de intensidades entre la banda correspondiente a los carbonilos y la del doble enlace C=C,  $\text{Int}(1735 \text{ cm}^{-1})/\text{Int}(1602 \text{ cm}^{-1})$ . Los resultados obtenidos indican que el índice de carbonilos no se incrementó respecto a los del ABSv y HIPSv.

### 5.2.1. Compatibilización con SBS

EL SBS es un copolímero que presenta un típico comportamiento gomoso, con  $E$  y  $\sigma_u$  menores (Tabla 4.13) que los correspondientes a los materiales base y mezclas físicas (Tabla 5.2). Sus moléculas contienen bloques de St y Bu. Se espera que estos bloques actúen como compatibilizante ya que ambos materiales iniciales contienen las mismas moléculas, pero en distintas concentraciones relativas. Entonces, la eficiencia de la compatibilización va a depender de la cantidad relativa de HIPSv/ABSv en la mezcla. Los resultados se discuten por separado dependiendo de la mezcla física involucrada.

## 5.2.1.1. HIPSv como componente mayoritario (H80/A20v)

La figura 5.7 presenta los termogramas correspondientes al flujo de calor reversible en función de la temperatura para las mezclas H80/A20v con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBS determinadas por MDSC. Se puede observar que el agregado de un 2 %p/p de SBS mantiene las dos transiciones presentes en la mezcla física. Sin embargo, cuando se agrega un 10 %p/p de SBS la transición asociada al componente AN se hace mucho menos distinguible y aparentemente desaparece cuando se incorpora un 20 %p/p de SBS. Esto es esperable, si hay interacción, aun cuando la compatibilización no sea eficiente, porque se está agregando un material con una  $T_g$  de 100,7 °C.



**Figura 5.7** Termogramas (Exo-up) correspondientes al flujo de calor reversible de las mezclas H80/A20v con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBS.

La Tabla 5.3 resume las temperaturas de transición vítrea,  $T_g'$  y  $T_g''$ , de todas las muestras analizadas determinadas a partir de los termogramas presentados en la

**Tabla 5.3** Temperaturas de transición vítrea de las mezclas H80/A20v con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBS.

Muestra	T <sub>g</sub> ' (°C)	T <sub>g</sub> '' (°C)
H80/A20v	94,7	103,9
H80/A20v-2SBS	94,4	104,0
H80/A20v-10SBS	95,3	--
H80/A20v-20SBS	95,8	--

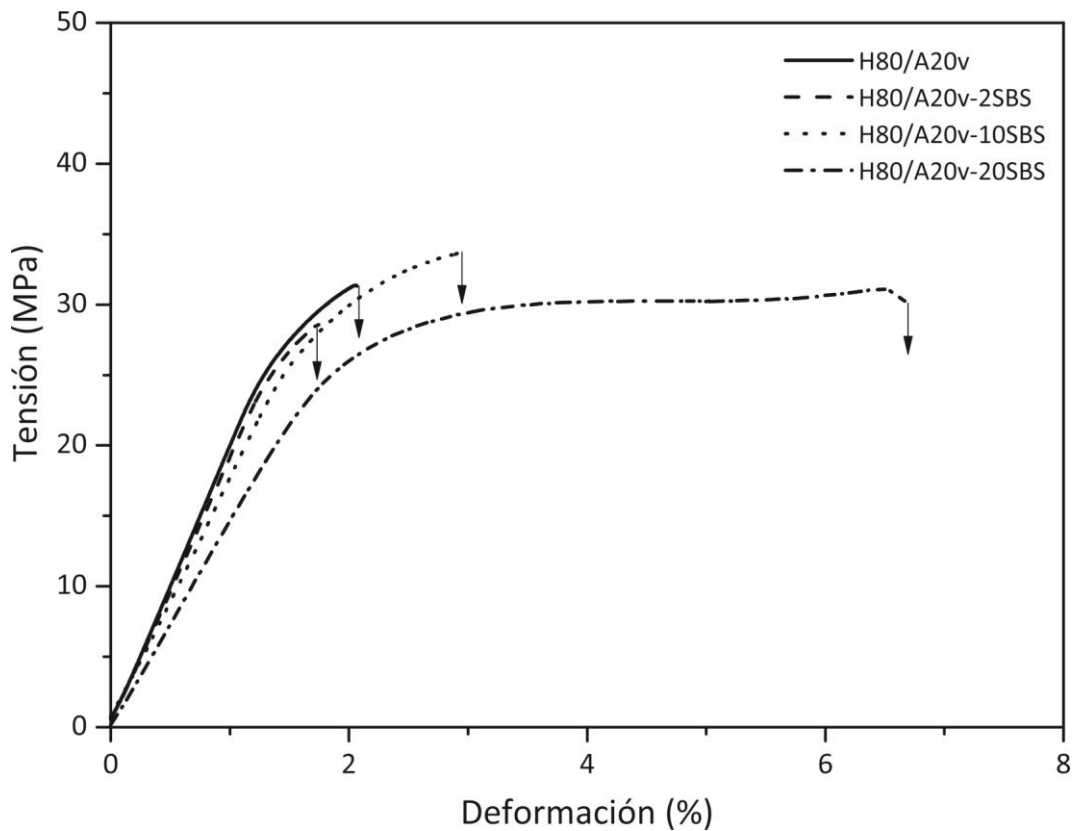
figura 5.7. Es posible observar que la T<sub>g</sub>', temperatura asociada a la fase estirénica, se mantiene prácticamente constante con el agregado de un 2%p/p de SBS, como así también T<sub>g</sub>''. A medida que la cantidad de SBS se incrementa, el valor de T<sub>g</sub>' crece en relación a la concentración de compatibilizante mientras que la T<sub>g</sub>'' desaparece, lo cual indica un incremento en la interacción de los materiales iniciales.

En la Tabla 5.4 se muestran las propiedades mecánicas a flexión en tres puntos de las mezclas H80/A20v con 0, 2, 10 y 20 %p/p, determinadas según norma ASTM D970-03, mientras que en la figura 5.8 se presentan las curvas tensión-deformación de las mismas mezclas. Es posible observar que con el agregado de un 2 p/p% de SBS, todas las propiedades mecánicas decrecen levemente respecto a la mezcla física. Esto puede atribuirse a que la baja cantidad de SBS posiblemente no sea suficiente para llegar a la interface, mejorar la adhesión y así poder transferir la carga entre fases. A pesar que los valores de las propiedades permanecen dentro del error, una hipótesis válida para el decrecimiento de la ductilidad podría ser que el SBS no se distribuya homogéneamente en la interface y genere sus propios dominios incrementando el número de interfaces y así los puntos de falla que bajan la ductilidad. Por otra parte, cuando la cantidad agregada de SBS es del 20 %p/p, la ductilidad se incrementa notablemente alcanzando valores 250 % mayores que los de la mezcla física. La resistencia mecánica también crece pero de menor manera. Por otro lado, dada la alta concentración de material gomoso agregado, la rigidez dada por el valor del módulo elástico decrece en un 20 %. Sin embargo, la tenacidad final crece cinco veces indicando que sin lugar a dudas, el SBS actúa como compatibilizante, mejorando la adhesión de fases. Sin embargo, la cantidad agregada es demasiado alta para que sea

viable su uso como compatibilizante real. Por esta razón y en vistas de los buenos resultados, se exploró una concentración intermedia, agregado de 10%p/p de SBS.

**Tabla 5.4** Propiedades mecánicas a flexión en tres puntos de las mezclas H80/A20v con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBS.

Muestra	E (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	Tenacidad (J/m <sup>3</sup> )
H80/A20v	1878 ± 132	29,4 ± 2,2	2,04 ± 0,40	0,34 ± 0,11
H80/A20v-2SBS	1811 ± 75	28,2 ± 1,9	1,84 ± 0,16	0,30 ± 0,05
H80/A20v-10SBS	1685 ± 116	32,8 ± 1,1	2,88 ± 0,35	0,61 ± 0,14
H80/A20v-20SBS	1442 ± 85	30,4 ± 3,5	5,69 ± 1,38	1,66 ± 0,36



**Figura 5.8** Curvas tensión-deformación de las mezclas H80/A20v con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBS (ensayo de flexión en tres puntos).

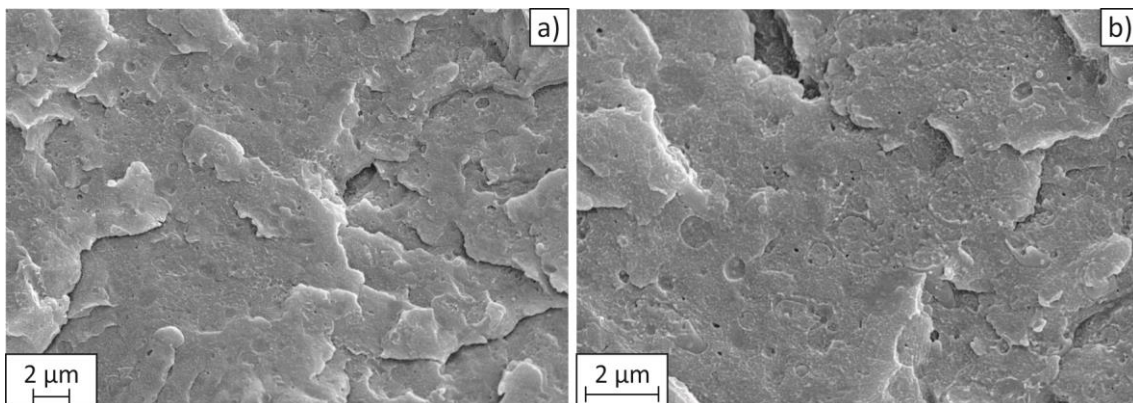
La performance mecánica de la mezcla con 10 %p/p de SBS mostró una leve mejora de las propiedades respecto a la mezcla física H80/A20v, aunque no de manera notable. Estos resultados indican que existe un pequeño grado de compatibilización, ya que la

$\sigma_u$  y  $\epsilon_b$  se incrementaron. Por otra parte demuestra que la cantidad no es suficiente para poder alcanzar propiedades similares a los materiales iniciales.

Los resultados mecánicos obtenidos de las mezclas con 10 %p/p y 20 %p/p de SBS muestran mejoras en la adhesión entre fases, lo que puede relacionarse con mayor interacción molecular y por ende la obtención de un único valor de  $T_g$  en el análisis calorimétrico de las mezclas (Fig. 5.7).

Las micrografías de la mezcla H80/A20v-2SBS se pueden observar en la figura 5.9. Particularmente, en la figura 5.9a (Micrografía a 10000x) se puede apreciar que la superficie presenta bordes de fractura marcados, con dominios de tamaño similar a la mezcla física H80/A20v (Fig. 5.5). En la figura 5.9b (Micrografía a 20000x) es posible observar aún mejor que la mezcla con 2 %p/p de SBS presenta, como es esperable, una estructura morfológica similar a la que posee la mezcla física correspondiente corroborando los resultados del ensayo mecánico.

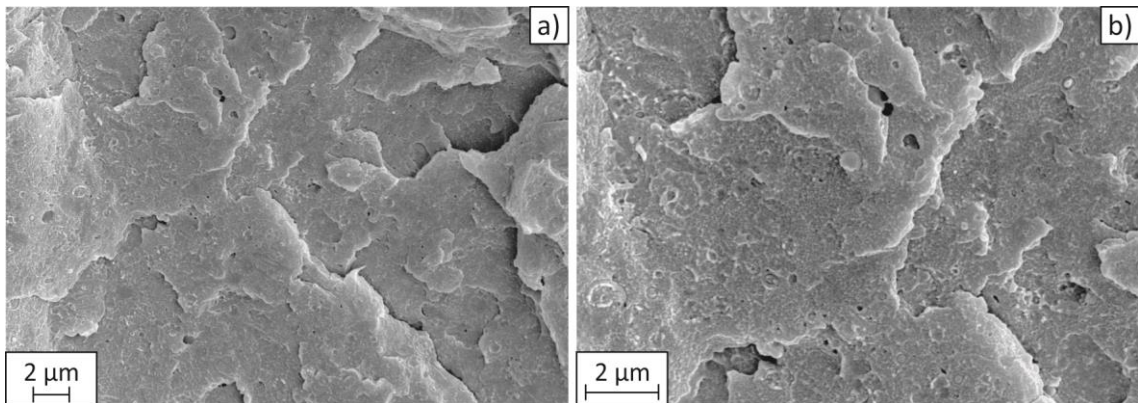
En la figura 5.10 se incluyen micrografías SEM de la superficie de fractura criogénica para la mezcla con 10 %p/p de SBS. Particularmente, a 10000x (Fig. 5.10a) es posible observar un comportamiento similar a aquella con solo 2 %p/p de SBS y consecuentemente a la mezcla física. En la figura 5.10b (20000x) se puede apreciar que los dominios para el caso de la concentración intermedia de SBS son más pequeños que para el caso con menor concentración. Esto se corresponde con el comportamiento mecánico, en el cual se observa que las propiedades mecánicas incrementaron respecto de la mezcla física.



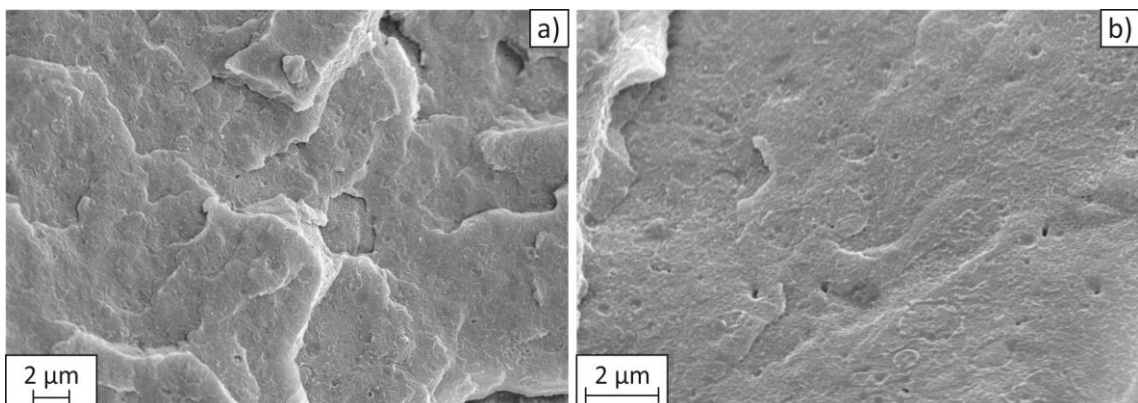
**Figura 5.9** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla H80/A20v-2SBS con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.



Por último, en la figura 5.11 se muestran las micrografías SEM de la superficie de fractura de la mezcla H80/A20-20SBS. A 10000x (Fig. 5.11a) es evidente el incremento de la adhesión. La morfología resultante es más gomosa que las otras mezclas, incluida la mezcla física. A 20000x (Fig. 5.11b) se pueden apreciar los dominios más pequeños y completamente adheridos a la matriz, lo que concuerda con la performance mecánica. A pesar de los resultados promisorios, agregar un 20 %p/p de un tercer copolímero para mejorar las propiedades finales no es económicamente viable, por lo que no es una alternativa posible para la compatibilización de la mezcla con mayor contenido de HIPSv, como se dijo anteriormente.



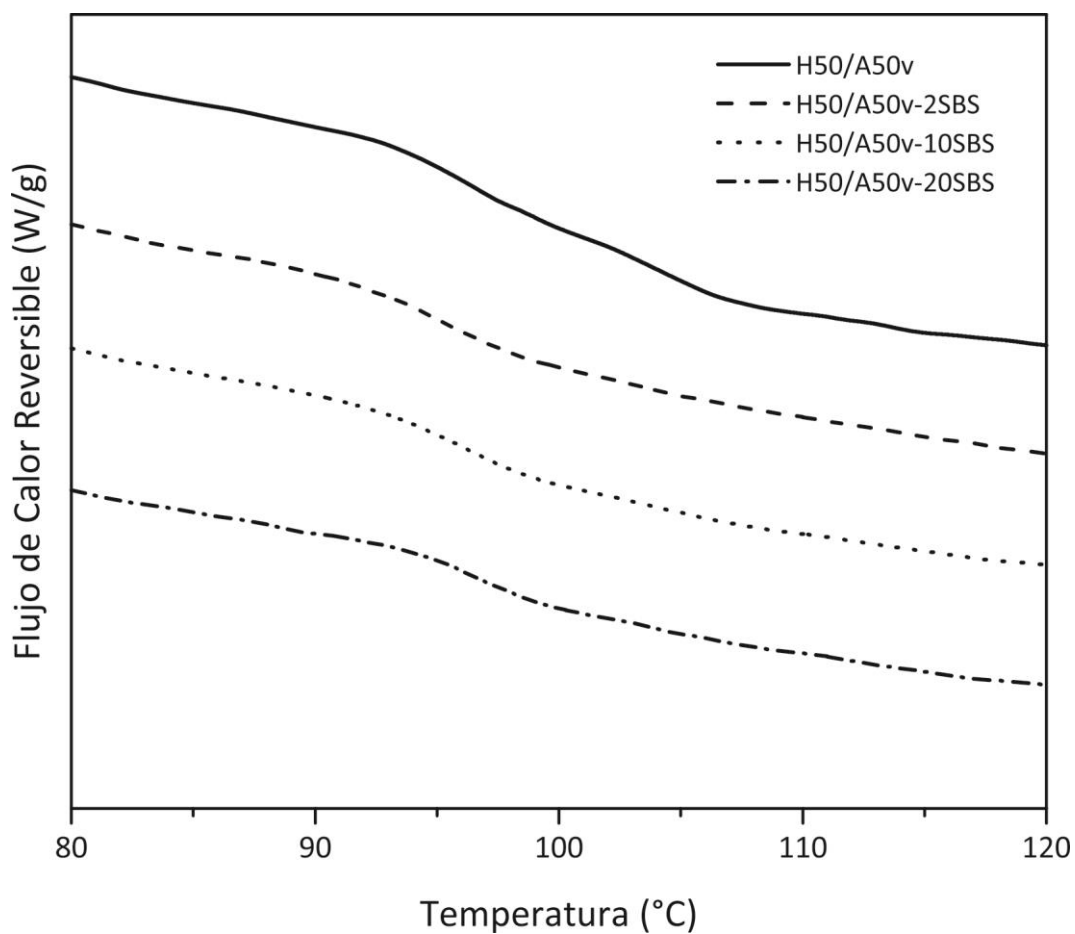
**Figura 5.10** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla H80/A20v-10SBS con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.



**Figura 5.11** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla H80/A20v-20SBS con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.

### 5.2.1.2. Igual proporción de ABS y HIPS (H50/A50v)

La figura 5.12 presenta los termogramas de flujo de calor reversible en función de la temperatura de las mezclas H50/A50v compatibilizadas con SBS junto con la de la correspondiente mezcla física. Como ya se ha mencionado anteriormente, estos resultados no aseguran la compatibilización pero sí brinda una primera aproximación. Para ello es necesario evaluar el comportamiento mecánico de las mezclas con SBS en comparación a la mezcla física H50/A50v. En los termogramas se puede observar la presencia de las dos transiciones en la mezcla física H50/A50 correspondientes a la fase estirénica y AN, como se describió anteriormente. Cuando se adiciona SBS, independientemente de la cantidad del mismo, es posible apreciar que los termogramas solamente muestran una sola transición, lo que estaría indicando un aumento de interacción entre los materiales con la presencia del compatibilizante.



**Figura 5.12** Termogramas (Exo up) correspondientes al flujo de calor reversible de las mezclas H50/A50v con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBS.

La Tabla 5.5 resume las temperaturas de transición vítrea,  $T_g'$  y  $T_g''$ , determinadas a partir de los termogramas presentados en la figura 5.12. Es posible observar que la  $T_g'$  de la mezcla con un 2 %p/p de SBS física no varía respecto de la mezcla física a pesar de que el compatibilizante posee una temperatura mayor  $T_g$  (100,7 °C). Sin embargo, como se dijo anteriormente, la segunda transición ( $T_g''$ ) que presenta la mezcla física H50/A50v desaparece con la presencia de solo un 2 %p/p de SBS. El agregado de concentraciones mayores de SBS, 10 y 20 %p/p, genera un aumento mínimo de aprox. 1 °C en la  $T_g'$  además de no presentar  $T_g''$ . Estos resultados indicarían que la presencia de SBS en principio mejoraría la interacción los componentes, aunque no es posible asegurar la existencia de la compatibilización.

**Tabla 5.5** Temperaturas de transición vítrea de las mezclas H50/A50v con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBS.

Muestra	$T_g'$ (°C)	$T_g''$ (°C)
H50/A50v	96,1	103,2
H50/A50v-2SBS	95,7	--
H50/A50v-10SBS	97,1	--
H50/A50v-20SBS	97,0	--

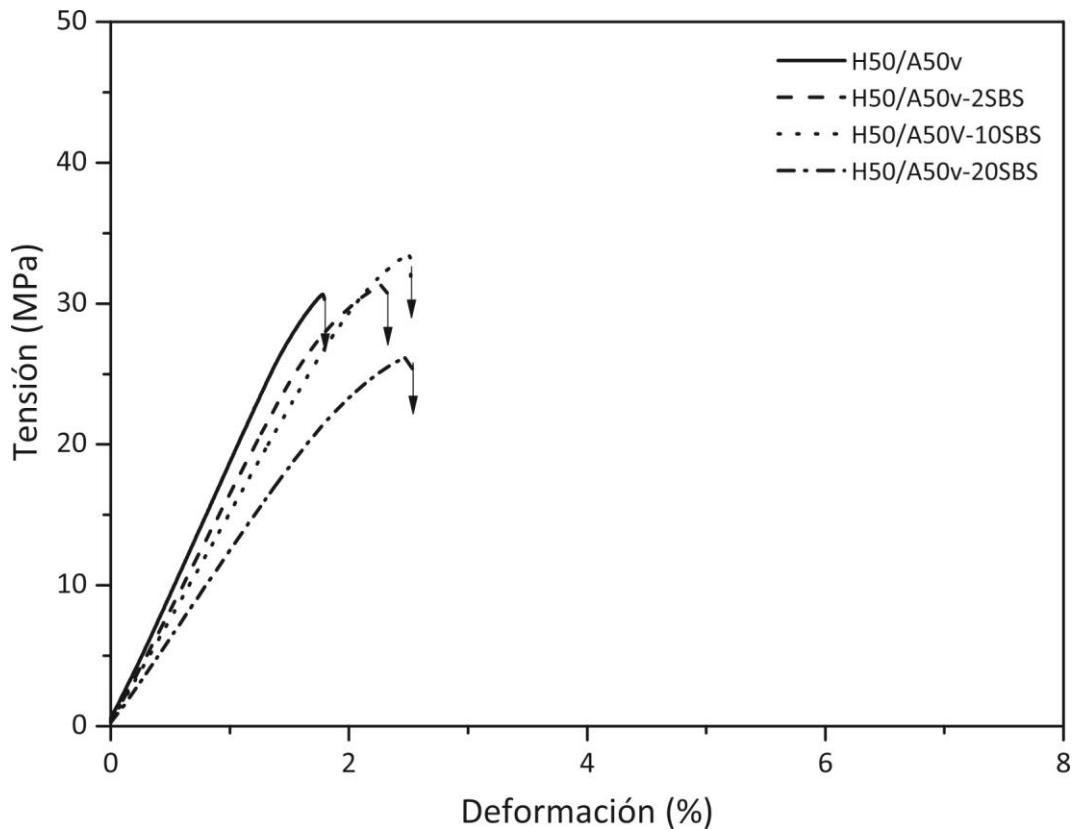
En la Tabla 5.6 se presentan las propiedades mecánicas a flexión en tres puntos de las mezclas H50/A50v compatibilizadas con SBS en conjunto a las de la mezcla física correspondiente, todas calculadas según norma ASTM D970-03. El agregado de un 2 %p/p de SBS no genera cambios considerables ni en rigidez ni en resistencia mecánica, pero si aumenta levemente la ductilidad (en aprox. 16 %) y consecuentemente la tenacidad aumentó un 25 %. Estos resultados indican un pequeño incremento en la adhesión, lo que hace muy promisorio al SBS como compatibilizante de la mezcla con cantidades equitativas de HIPSv y ABSv. Cuando se incrementa la cantidad de SBS a 10 %p/p se puede observar que el módulo disminuye aproximadamente un 16 %, lo cual se corresponde con el agregado de una cantidad considerable de un material mucho más blando, pero  $\sigma_u$  aumenta un 15 %,  $\epsilon_b$  un 48 % y la tenacidad un 87 %, respecto de la mezcla física. Los resultados muestran que existe un grado de compatibilización, no

solo por el incremento en la elongación sino también por el aumento en la resistencia mecánica, a pesar de haber introducido un material más blando y gomoso. Por último, el agregado de una cantidad aún mayor de SBS (20 %p/p) genera una disminución considerable en el E (33 % menor) y la  $\sigma_u$  (13 % menor) respecto a la mezcla física mientras que la elongación se incrementó un 40 %. Claramente en este caso la cantidad de SBS agregado es excesiva. Incrementa la adhesión, es decir, compatibiliza dado que aumenta la ductilidad, sin embargo podría estar segregando en una fase propia y/o encapsulando al AN, por lo que baja la rigidez y la resistencia mecánica, dado que es un material muy blando el que se agrega en exceso. Estos resultados se corresponden con los observado en calorimetría en cuanto al aumento en la interacción de los materiales iniciales en la mezcla H50/A50v con el agregado de SBS, por la desaparición de la segunda transición.

**Tabla 5.6** Propiedades mecánicas a flexión en tres puntos de las mezclas H50/A50v con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBS.

Muestra	E (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	Tenacidad (J/m <sup>3</sup> )
H50/A50v	1809 ± 69	30,1 ± 1,6	1,84 ± 0,20	0,31 ± 0,05
H50/A50v-2SBS	1725 ± 109	31,5 ± 2,9	2,14 ± 0,20	0,39 ± 0,08
H50/A50v-10SBS	1534 ± 38	34,5 ± 3,6	2,68 ± 0,33	0,58 ± 0,16
H50/A50v-20SBS	1217 ± 128	25,0 ± 3,2	2,58 ± 0,68	0,41 ± 0,21

En la figura 5.13 se presentan las curvas tensión-deformación para la mezcla física H50/A50v y las compatibilizadas con SBS que permiten apreciar lo que los valores de propiedades mecánicas indican. Si bien la elongación se incrementó levemente respecto a la mezcla H50/A50v para todos los casos, y también la resistencia mecánica para el caso con 10 %p/p de SBS, el comportamiento general de las mezclas con SBS no varía demasiado en cuanto a la mezcla física. La performance mecánica sigue correspondiéndose con un material de baja ductilidad en todos los casos.

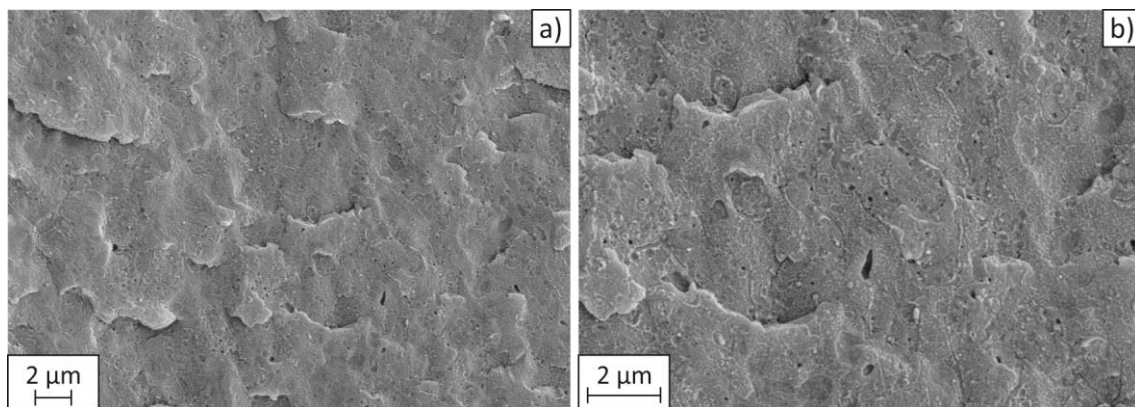


**Figura 5.13** Curvas tensión-deformación de las mezclas H50/A50v con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBS (ensayo de flexión en tres puntos).

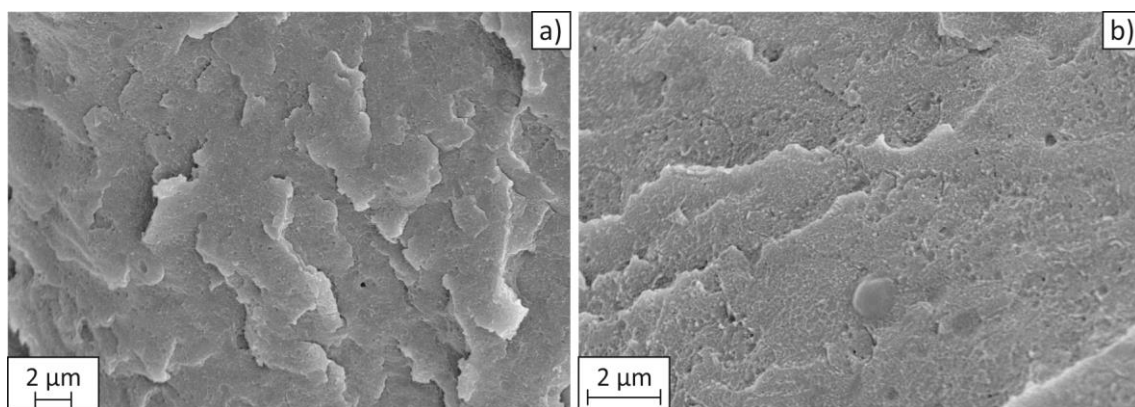
En la figura 5.14 se presentan las micrografías SEM de la superficie de fractura para la mezcla H50/A50v-2SBS. En la figura 5.14a (10000x) se pueden apreciar los bordes de fractura frágiles y dominios de gran tamaño. A una mayor magnitud, en la figura 5.14b (20000x) podemos ver los grandes dominios de una mejor manera. Estas características presentan gran similitud con la mezcla física y a su vez se corresponden con las propiedades mecánicas.

Las micrografías correspondientes a la mezcla H50/A50v con 10 %p/p de SBS se muestran en la figura 5.15. En la micrografía correspondiente a una magnitud de 10000x (Fig. 5.15a) se observan bordes frágiles de fractura, como para la mezcla física y la que posee un 2 %p/p de SBS. Por otra parte, a 20000x (Fig. 5.15b) se puede ver que los dominios son de menor tamaño de media, aunque hay algunos más grandes. Esta reducción en el tamaño de los dominios corrobora el aumento de propiedades respecto a la mezcla física, ya que a menor tamaño la adhesión entre fases es mayor.

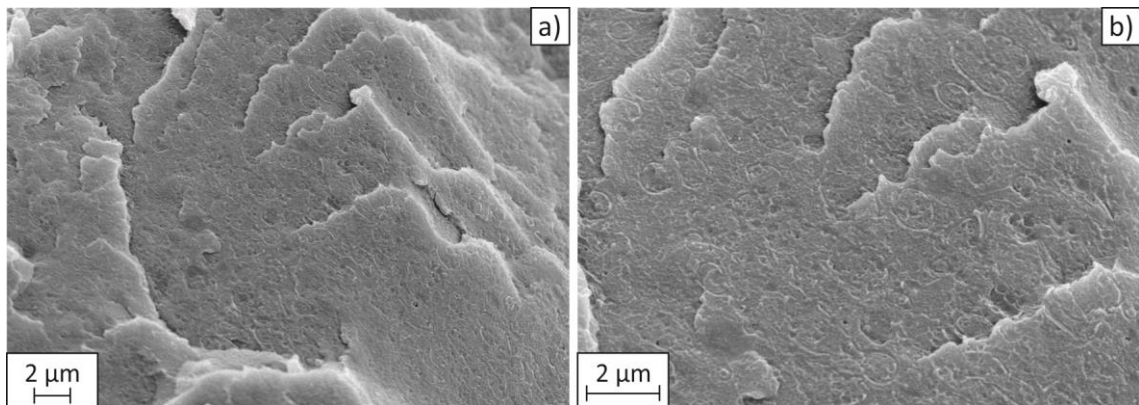
En la figura 5.16 se presentan las micrografías SEM de la superficie de fractura criogénica de la mezcla H50/A50v con 20 %p/p de SBS. Particularmente, en la figura 5.16a (10000x) se puede apreciar que los bordes de fractura no son tan marcados como los de la mezcla física, sino que en este caso son más suaves. En la figura 5.16b (20000x), se pueden apreciar dominios de menor tamaño en comparación a la mezcla H. También presenta indicios de co-continuidad de fases, y una superficie con un aspecto más gomoso. La gran cantidad de SBS hace que, como se observó en el comportamiento mecánico, la mezcla sea relativamente más blanda aunque no muy dúctil.



**Figura 5.14** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla H50/A50v-2SBS con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.



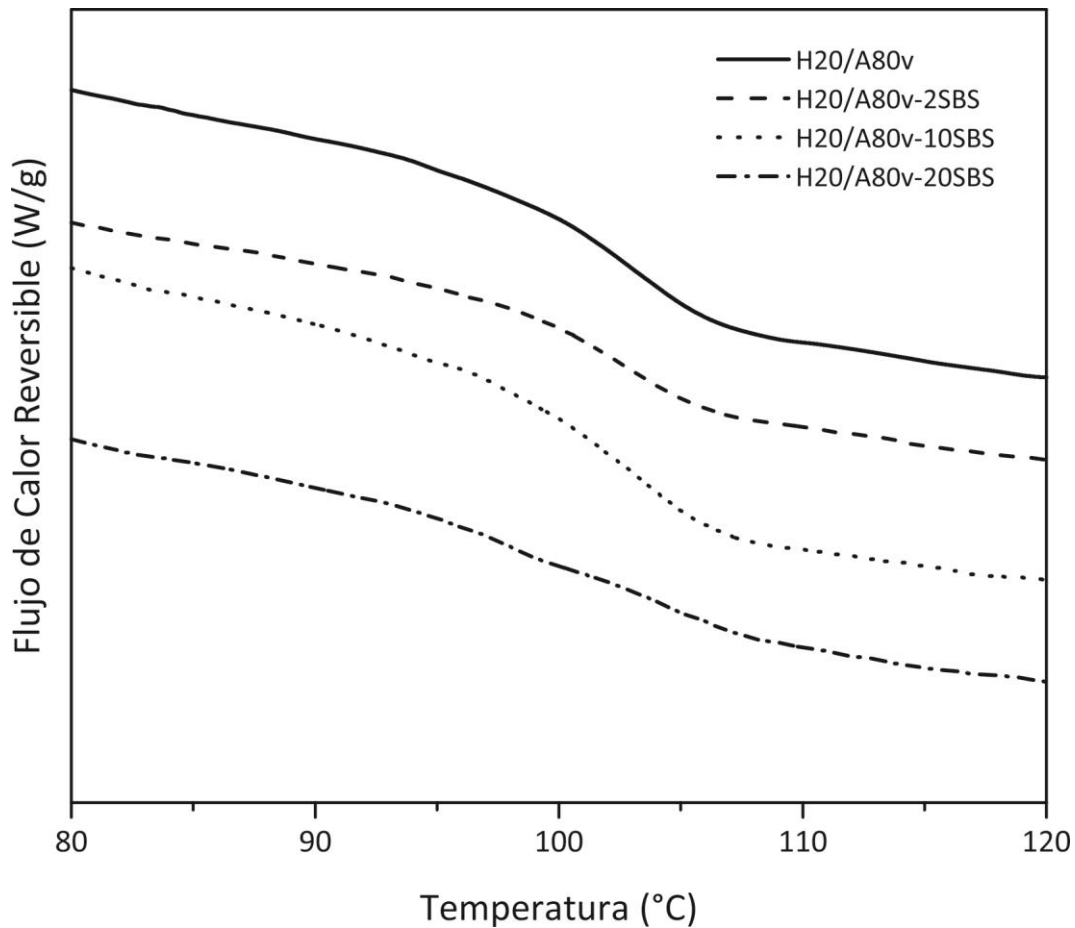
**Figura 5.15** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla H50/A50v-10SBS con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.



**Figura 5.16** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla H50/A50v-20SBS con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.

### 5.2.1.3. ABS como componente mayoritario (H20/A80v)

En la figura 5.17 se presentan los termogramas correspondientes el flujo de calor reversible en función de la temperatura para las mezclas H20/A80v con el agregado de SBS y la de la mezcla física correspondiente, en tanto que la Tabla 5.7 muestra las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) determinadas a partir del análisis de los termogramas. Es posible observar que las transiciones de todas las mezclas, incluida la mezcla física, ocurren prácticamente a la misma temperatura, exceptuando la de la mezcla con 20 %p/p de SBS que ocurre aproximadamente un grado antes. El SBS posee una temperatura de 100,7 °C, muy cercana a la mezcla física por lo que la no variación de las  $T_g$  de las mezclas con menores cantidades de SBS es esperable. Para el caso de la mezcla con el agregado de un 20 %p/p era de esperar que la temperatura tienda a acercarse a la del SBS. Los resultados indican homogeneidad en la mezcla e interacción entre sus componentes pero no asegura la efectividad del SBS como compatibilizante. Las propiedades mecánicas son evaluadas para determinar la performance del SBS como agente compatibilizador de las mezclas H20/A80v.



**Figura 5.17** Termogramas (Exo up) correspondientes al flujo de calor reversible de las mezclas H20/A80v con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBS.

**Tabla 5.7** Temperaturas de transición vítrea de las mezclas H20/A80v con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBS.

Muestra	T <sub>g</sub> (°C)
H20/A80v	102,2
H20/A80v-2SBS	102,5
H20/A80v-10SBS	102,4
H20/A80v-20SBS	101,6

En la Tabla 5.8 se muestran las propiedades mecánicas a flexión en tres puntos de las mezclas con ABSv como componente mayoritario con y sin el agregado de SBS, en tanto que en la figura 5.18 se presentan las correspondientes curvas tensión-deformación de las mismas. La mezcla con 2 p/p% de SBS presenta una leve disminución en la ductilidad respecto a la mezcla física correspondiente, H20/A80v. E,

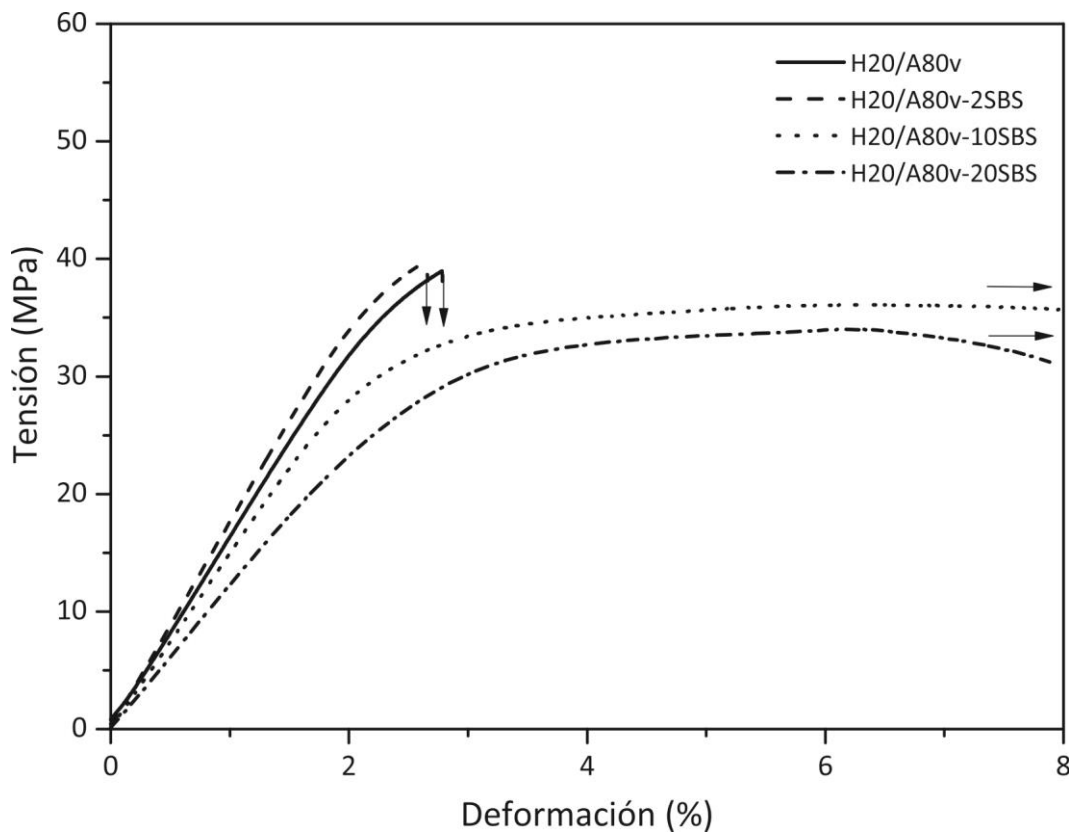


$\sigma_u$  y la tenacidad no sufren cambios considerables. Este comportamiento indica que el SBS no está actuando como compatibilizante debido a que las propiedades mecánicas relacionadas a la adhesión y distribución de fases, no han sido mejoradas. Por otra parte, como era de esperarse, con el agregado de 20 %p/p de SBS decrecen el E (10 % menor) y la  $\sigma_u$  (25 % menor) debido a la naturaleza más blanda del compatibilizante, mientras que la tenacidad se incrementó un 195 % y  $\epsilon_b$  alcanza los valores correspondientes a los materiales iniciales. Entonces, es evidente que la mejora en la adhesión entre fases ocurre pero debido a la gran cantidad de material blando la mezcla final tiene baja resistencia mecánica y rigidez. Esto podría suceder además porque por el alto contenido de SBS se produzca la segregación de la fase gomosa (Bu) o un encapsulamiento de la fase AN por el Bu.

**Tabla 5.8** Propiedades mecánicas a flexión en tres puntos de las mezclas H20/A80v con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBS.

Muestra	E (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	Tenacidad (J/m <sup>3</sup> )
H20/A80v	1613 ± 70	37,1 ± 2,0	2,92 ± 0,10	0,68 ± 0,04
H20/A80v-2SBS	1684 ± 182	38,0 ± 8,0	2,73 ± 0,70	0,65 ± 0,24
H20/A80v-10SBS	1427 ± 100	35,1 ± 1,5	Not rompe	2,29 ± 0,12
H20/A80v-20SBS	1204 ± 37	33,3 ± 1,1	Not rompe	2,01 ± 0,12

Estos resultados llevaron a explorar la mezcla con un 10 %p/p de SBS. Allí, es posible apreciar que supera la performance mecánica de la mezcla con 20 %p/p. Esto corroboraría la aseveración de que probablemente el agregado de un 20 %p/p de SBS además de actuar como compatibilizante, segregue en fases generando una disminución considerable en la resistencia y el módulo por la naturaleza propia del SBS. En cuanto a la mezcla H20/A80v-10SBS, el E presenta una disminución del 12 % y la  $\sigma_u$  decrece aproximadamente un 6 %. Al igual que para el caso con la mayor cantidad de SBS, la mezcla con el 10 %p/p del mismo no llega a romperse durante el ensayo y la tenacidad se incrementa en 237 %. Estos resultados indican que la mezcla con 10 %p/p de SBS fue compatibilizada a pesar de haber perdido parte de la rigidez y resistencia, sin embargo este deterioro no es tan notable como en el caso del 20 %p/p.



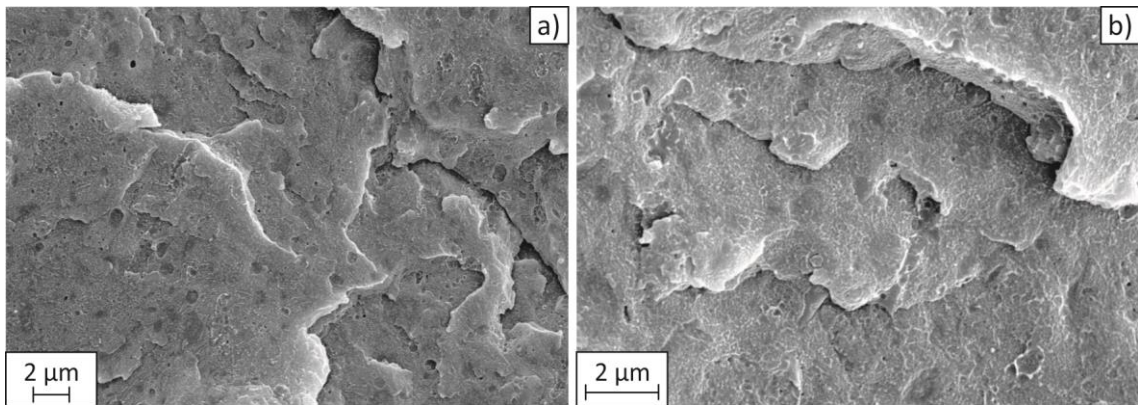
**Figura 5.18** Curvas tensión-deformación de las mezclas H20/A80v con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBS (ensayo de flexión en tres puntos).

En la figura 5.19 se muestran las micrografías de la superficie de fractura criogénica de la mezcla H20/A80v con 2 p/p% SBS. La morfología de la mezcla H20/A80v-2SBS a 10000x (Fig. 5.19a) presenta bordes de fractura más marcados que para el caso de la H20/A80v. Además, existe una reducción en el tamaño de los dominios con una menor distribución lo cual puede observarse a 20000x (Fig. 5.19b). Estas apreciaciones son consistentes con los análisis de la performance mecánica.

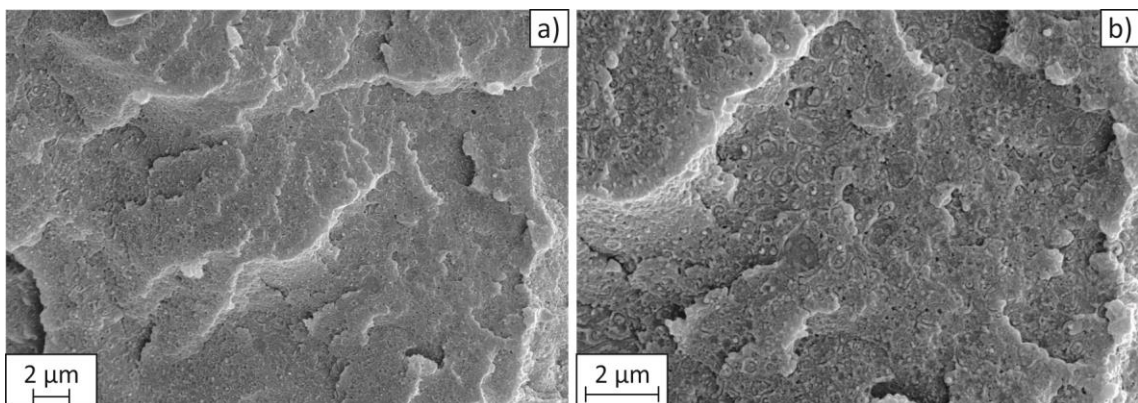
Para el caso de la mezcla H20/A80v con 10 %p/p de SBS, las micrografías de superficie de fractura se presentan en la figura 5.20. Particularmente, en la figura 5.20a (10000x) se puede ver que los bordes de fractura exhiben un comportamiento menos frágil. Y si se observa la figura 5.20b (20000x) se puede apreciar una disminución considerable del tamaño de los dominios en comparación a la mezcla física, con buena distribución de los mismos. Esta disminución en el tamaño y la buena dispersión son consistentes con la mejora en la adhesión entre fases y transferencia de cargas. La morfología de la

mezcla con un 10 %p/p concuerda con los resultados obtenidos mediante el ensayo mecánico, indicando efectividad en la compatibilización de la misma.

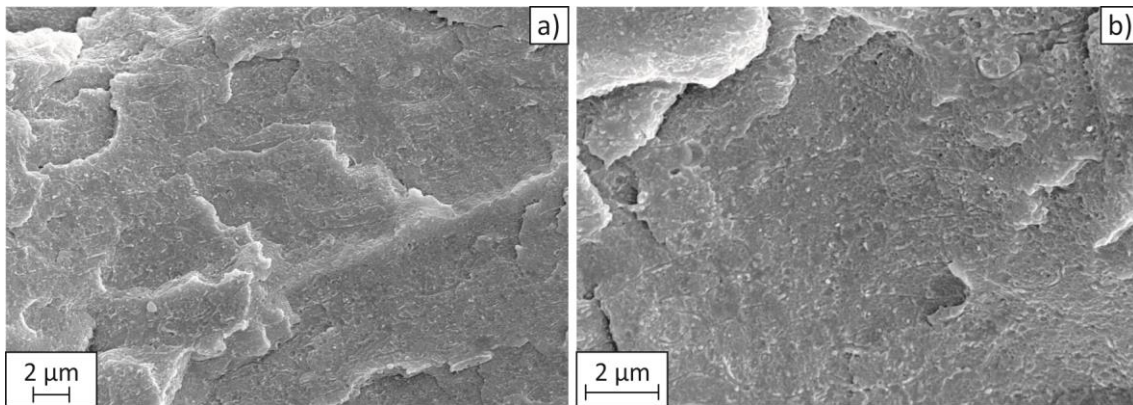
En la figura 5.21 se presentan las micrografías SEM correspondientes a la mezcla H20/A80v con el agregado de un 20 %p/p de SBS. En la figura 5.21a (10000x) se puede observar que la morfología muestra una superficie mucho más gomosa. Por otra parte, en la figura 5.21b (20000x) se puede apreciar de mejor manera que la superficie de la mezcla presenta dominios pequeños y ampliamente distribuidos, en comparación a la mezcla física H20/A80v, corroborando las apreciaciones hechas a partir del comportamiento mecánico.



**Figura 5.19** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla H20/A80v-2SBS con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.



**Figura 5.20** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla H20/A80v-10SBS con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.



**Figura 5.21** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla H20/A80v-20SBS con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.

### 5.2.2. Compatibilización con SAN

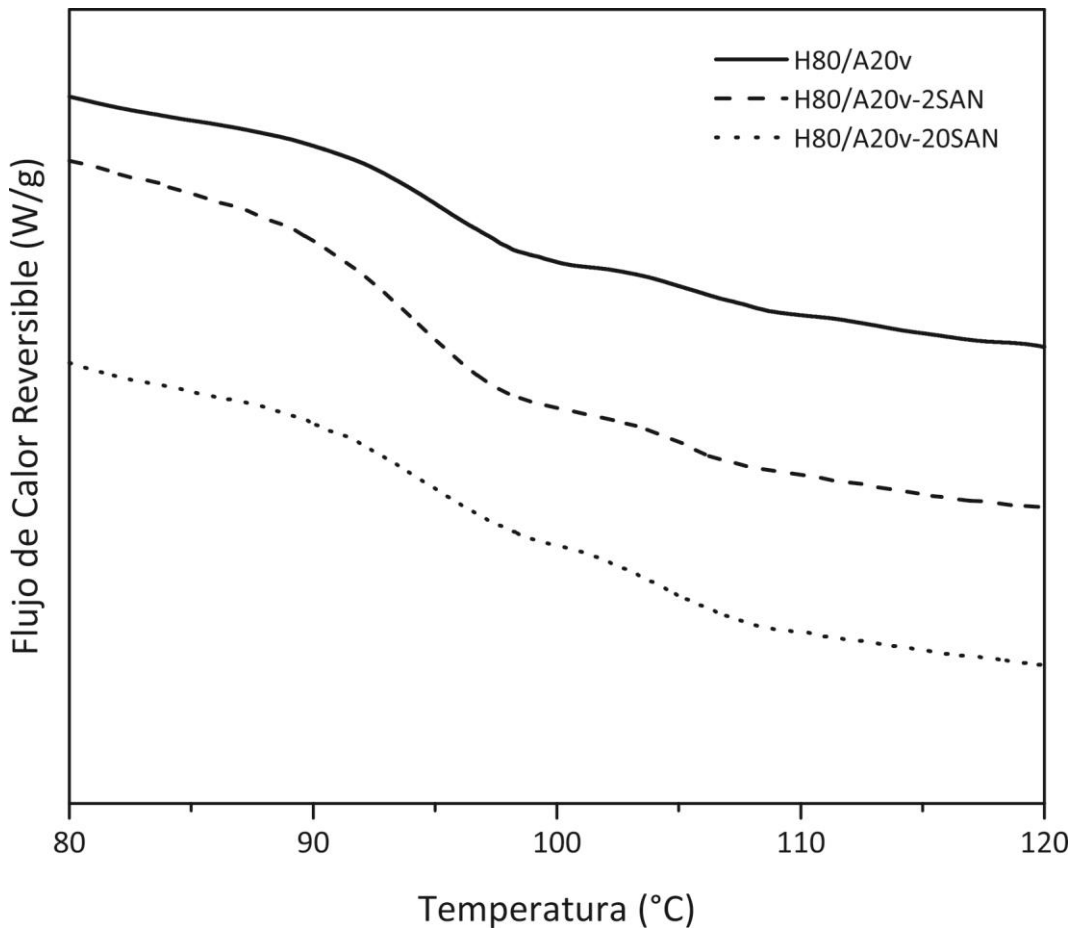
El SAN es un copolímero duro con alto  $E$  y  $\sigma_u$  pero baja  $\epsilon_b$  (Tabla 4.13). Sus moléculas se componen por bloques de St, el cual se encuentra tanto en el HIPSv como en el ABSv, y también por bloques de AN que está presente en el ABSv. Es más duro, rígido y frágil que los materiales base lo que hace que sea posible asumir que la interacción de sus moléculas con las del HIPSv y ABSv pueda compatibilizar y a su vez reforzar las mezclas de estos. Como se dijo anteriormente para el caso de las mezclas con SBS, la eficiencia de la compatibilización dependerá de la cantidad relativa de los materiales iniciales en las mezclas. Nuevamente los resultados se discuten por separado en función de la mezcla física involucrada.

#### 5.2.2.1. HIPSv como componente mayoritario (H80/A20v)

En la figura 5.22 se muestran los termogramas correspondientes al flujo de calor reversible de las mezclas H80/A20v con y sin el agregado de SAN determinados por MDSC. En los termogramas se puede observar que la presencia de SAN en ambas concentraciones, pareciera incrementar la segunda transición correspondiente a la componente AN, lo cual se relaciona con el agregado de moléculas más rígidas a la mezcla.

En la Tabla 5.9 se presentan las temperaturas de transición vítrea ( $T_g'$  y  $T_g''$ ) correspondientes a las mezclas H80/A20v con y sin el agregado de SAN determinadas a partir de los termogramas de la figura 5.22. Se puede ver que tanto para la mezcla con

2 %p/p como para la de 20 %p/p de SAN el valor de la  $T_g'$  disminuye levemente y la  $T_g''$  se incrementa. Esto muestra una separación de las temperaturas que puede asociarse a una mayor separación de fases indicando una disminución de interacción entre los componentes con la presencia de SAN.



**Figura 5.22** Termogramas (Exo up) correspondientes al flujo de calor reversible de las mezclas H80/A20v con 0, 2 y 20 %p/p de SAN.

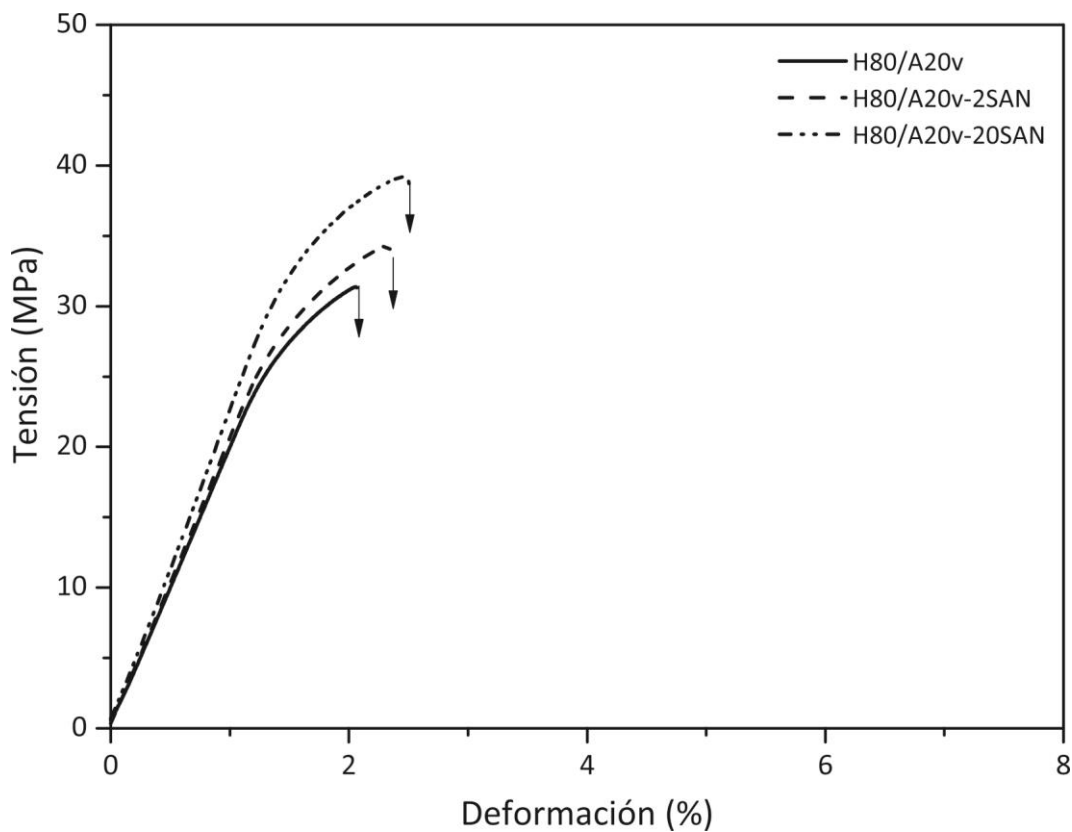
**Tabla 5.9** Temperaturas de transición vítrea de las mezclas H80/A20v con 0, 2 y 20 %p/p de SAN

Muestra	$T_g$ (°C)	$T_g'$ (°C)
H80/A20v	94,7	103,9
H80/A20v-2SAN	93,9	104,4
H80/A20v-20SAN	94,1	104,6

Las propiedades mecánicas a flexión en tres puntos de las mezclas H80/A20v con 2 p/p% y 20 p/p% de SAN y las de la mezcla física H80/A20v se presentan en la Tabla 5.10, mientras que la figura 5.23 muestra las curvas tensión-deformación correspondientes.

**Tabla 5.10** Propiedades mecánicas a flexión en tres puntos de las mezclas H80/A20v con 0, 2 y 20 %p/p de SAN,

Muestra	E (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	Tenacidad (J/m <sup>3</sup> )
H80/A20v	1878 ± 132	29.4 ± 2.2	2.04 ± 0.40	0.34 ± 0.11
H80/A20v-2SAN	2042 ± 146	32.6 ± 3.1	2.17 ± 0.35	0.44 ± 0.11
H80/A20v-20SAN	2213 ± 108	37.1 ± 1.5	2.27 ± 0.13	0.52 ± 0.06

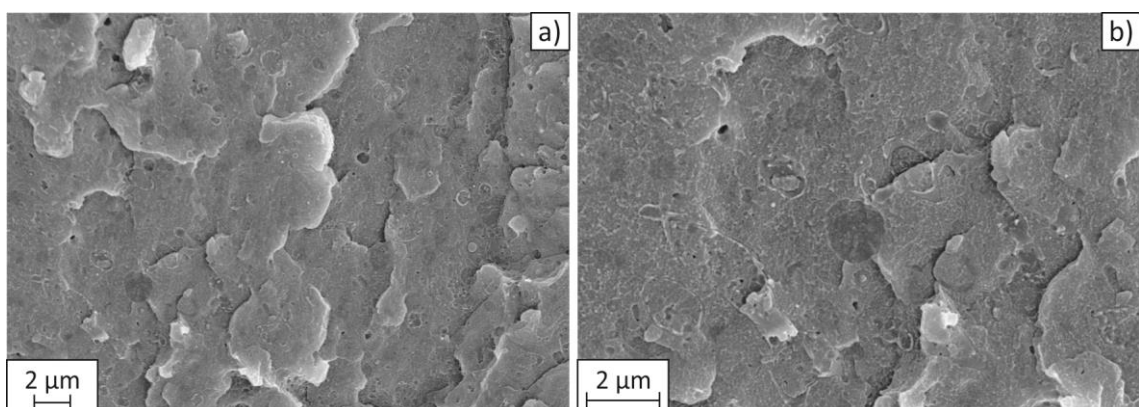


**Figura 5.23** Curvas tensión-deformación de las mezclas H80/A20v con 0, 2 y 20 %p/p de SAN (ensayo de flexión en tres puntos).

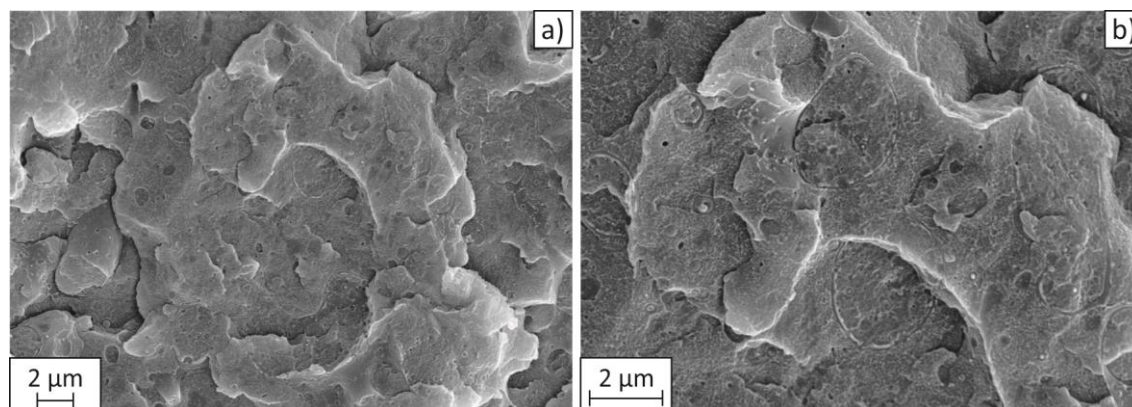
Cuando se agrega un 2 p/p% de SAN las propiedades finales aumentan levemente respecto a la H80/A20, indicando que el SAN, aun en pequeñas proporciones podría comportarse como agente de refuerzo pero no como compatibilizante. Esta suposición se confirma cuando se agrega una mayor cantidad de SAN, 20 %p/p, dado que las propiedades aumentan muy poco más que para el caso anterior. Este comportamiento puede atribuirse a la baja proporción de ABSv, que no proveería suficiente acrilonitrilo para que interactúe con el SAN y así compatibilizar las mezclas. Estos resultados corroboran la hipótesis hecha a partir del análisis calorimétrico de incremento en la separación de fases y por ende disminución de la interacción entre los componentes con el agregado de SAN.

En la figura 5.24 se muestran las micrografías SEM para la mezcla H80/A20v con 2 p/p% de SAN a magnitudes de 10000x (Fig. 5.24a) y 20000x (Fig. 5.24b). En la primera se puede observar que, en comparación a la mezcla física correspondiente (Fig. 5.6), la mezcla con 2 %p/p de SAN presenta bordes de fractura más marcados y una superficie más uniforme y dura. Por otra parte, en la figura 5.24b se puede apreciar que los dominios son de mayor tamaño que los de la correspondiente mezcla física.

La figura 5.25 muestra las micrografías de superficie de fractura de la muestra H80/A20v con 20 %p/p de SAN. A 10000x (Fig. 5.25a) es posible observar que los bordes de fractura son aún más frágiles que para el caso de la mezcla con menor



**Figura 5.24** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla H80/A20v-2SAN con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.



**Figura 5.25** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla H80/A20v-20SAN con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.

cantidad de SAN. Además, en la figura 5.25b (20000x) se pueden apreciar los dominios de mayor tamaño, inclusive más grandes que los de la mezcla con 2 %p/p de SAN (Fig. 5.24). La morfología observada en ambas mezclas es consistente con la performance mecánica, evidenciando características que se corresponden con un material frágil. Estos resultados corroboran que el SAN no compatibiliza las mezclas con HIPSv como componente mayoritario en ninguna de las cantidades estudiadas, aunque sí actúa como agente de refuerzo.

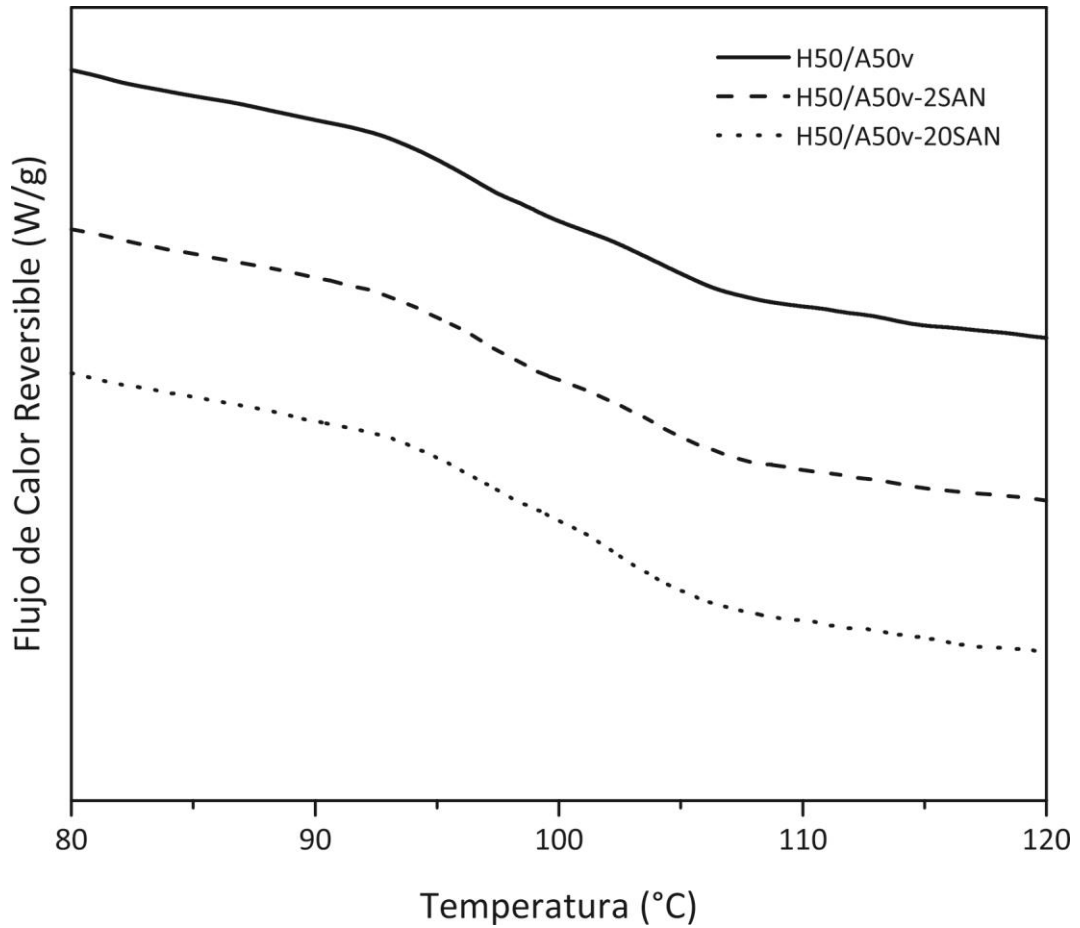
#### 5.2.2.2. Igual proporción de HIPS y ABS (H50/A50v)

En la figura 5.26 se presentan los termogramas correspondientes al flujo de calor reversible de las mezclas H50/A50v con y sin SAN. Estos termogramas presentan gran similitud entre ellos y muestran que aparentemente las transiciones no sufren cambios considerables. Para el caso de la mezcla con un 20 %p/p de SAN la segunda transición es menos perceptible que para la mezcla con menor cantidad de compatibilizante y la mezcla física. Esto podría indicar un leve incremento en la compatibilidad aunque no es posible asegurarlo.

En la Tabla 5.11 se presentan las temperaturas de transición vítrea,  $T_g'$  y  $T_g''$ , para las mezclas H50/A50v con 0, 2 y 20 %p/p. Es posible apreciar que tanto la  $T_g'$  como la  $T_g''$  de la mezcla física H50/A50v no presentan variaciones con el agregado del compatibilizante. Incluso con un 20 %p/p de SAN las temperaturas no varían significativamente, a pesar que el material adicionado posee una  $T_g$  de 105,5 °C. Esto



parece indicar que la mezcla física H50/A50v no presenta cambios luego de la adición de SAN. La performance mecánica se analizará para corroborar la suposición de no compatibilización de las mezclas.



**Figura 5.26** Termogramas (Exo up) correspondientes al flujo de calor reversible de las mezclas H50/A50v con 0, 2 y 20 %p/p de SAN.

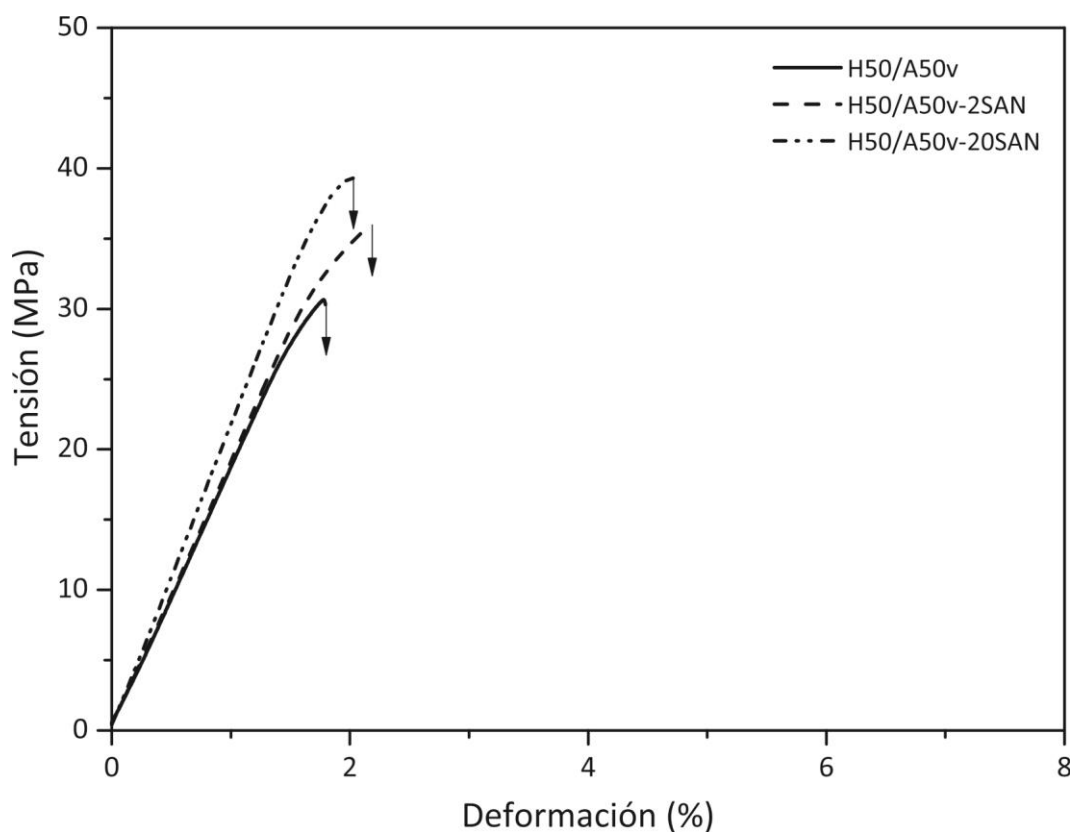
**Tabla 5.11** Temperaturas de transición vítrea de las mezclas H50/A50v con 0, 2 y 20 %p/p de SAN.

Muestra	$T_g'$ (°C)	$T_g''$ (°C)
H50/A50v	96,1	103,2
H50/A50v-2SAN	96,0	103,4
H50/A50v-20SAN	95,8	103,3

La Tabla 5.12 presenta las propiedades mecánicas determinadas por el ensayo a flexión en tres puntos según norma ASTM D970-03 para las muestras H50/A50v con el agregado de SAN como compatibilizante y la de la mezcla física correspondiente. Por otra parte, en la figura 5.27 se muestran las curvas tensión-deformación para dichas mezclas.

**Tabla 5.12** Propiedades mecánicas a flexión en tres puntos de las mezclas H50/A50v con 0, 2 y 20 %p/p de SAN.

Muestra	E (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	Tenacidad(J/m <sup>3</sup> )
H50/A50v	1809 ± 69	30,1 ± 1,6	1,84 ± 0,20	0,31 ± 0,05
H50/A50v-2SAN	1845 ± 93	34,7 ± 2,7	2,18 ± 0,14	0,42 ± 0,06
H50/A50v-20SAN	2161 ± 87	37,5 ± 3,6	2,03 ± 0,42	0,45 ± 0,14

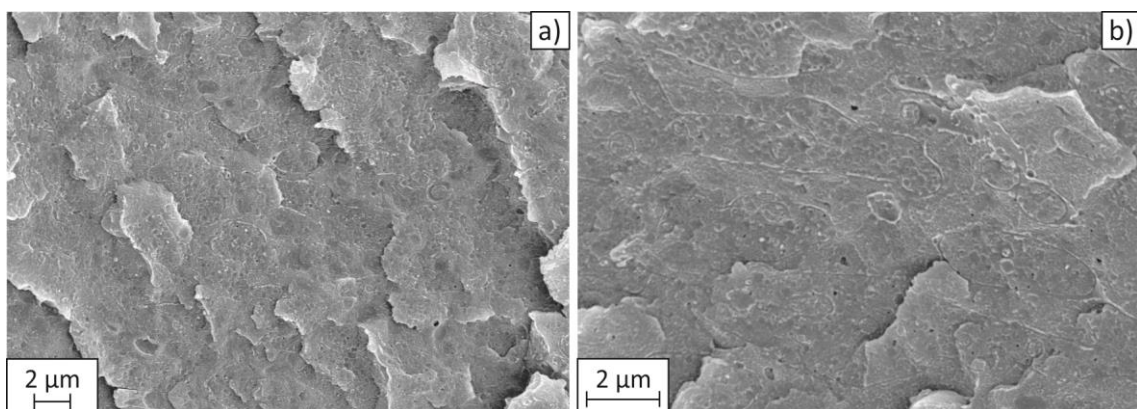


**Figura 5.27** Curvas tensión-deformación de las mezclas H50/A50v con 0, 2 y 20 %p/p de SAN (ensayo de flexión en tres puntos).

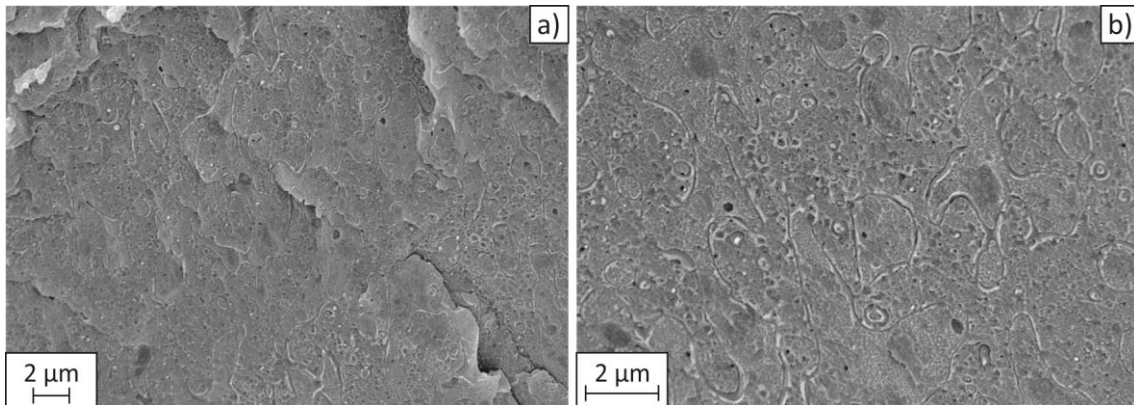
La muestra con 2 %p/p de SAN no presenta variaciones en el E y exhibe un aumento del 15 % en  $\sigma_u$ , del 18 % en  $\epsilon_b$  y del 35 % en la tenacidad. Si bien existe un aumento en la elongación, el mismo no representa una mejora considerable en dicha propiedad respecto a la mezcla física. Estos resultados indican que el SAN actúa como componente de refuerzo en lugar de compatibilizar. Para el caso de la mezcla con 20 %p/p las propiedades aumentan, inclusive respecto de la mezcla con menor cantidad de SAN, excepto por la elongación a rotura. Estos resultados demuestran que nuevamente el SAN refuerza la mezcla H50/A50v y no la compatibiliza.

En la figura 5.28 se muestran las micrografías de las superficies de fractura de la mezcla con 2 %p/p de SAN. En la figura 5.28a (10000x) se observan bordes de fractura frágil y en la figura 5.28b (20000x) se pueden apreciar grandes dominios con la presencia de algunos pequeños, y mala distribución de los mismos, corroborando el comportamiento duro y frágil observado en las propiedades mecánicas.

Para la muestra H50/A50v-20SAN se presentan las micrografías SEM correspondientes en la figura 5.29. Particularmente, en la figura 5.29a (10000x) se puede apreciar una superficie de fractura frágil y a su vez dominios de gran tamaño. Por otra parte, en la figura 5.29b (20000x) se pueden observar los dominios bien dispersos y de gran tamaño, incluso mayor que los correspondientes a la mezcla física. Los resultados son acordes a los expuestos en el ensayo mecánico, corroborando que el SAN no actúa como compatibilizante sino como agente de refuerzo.



**Figura 5.28** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla H50/A50v-2SAN con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.



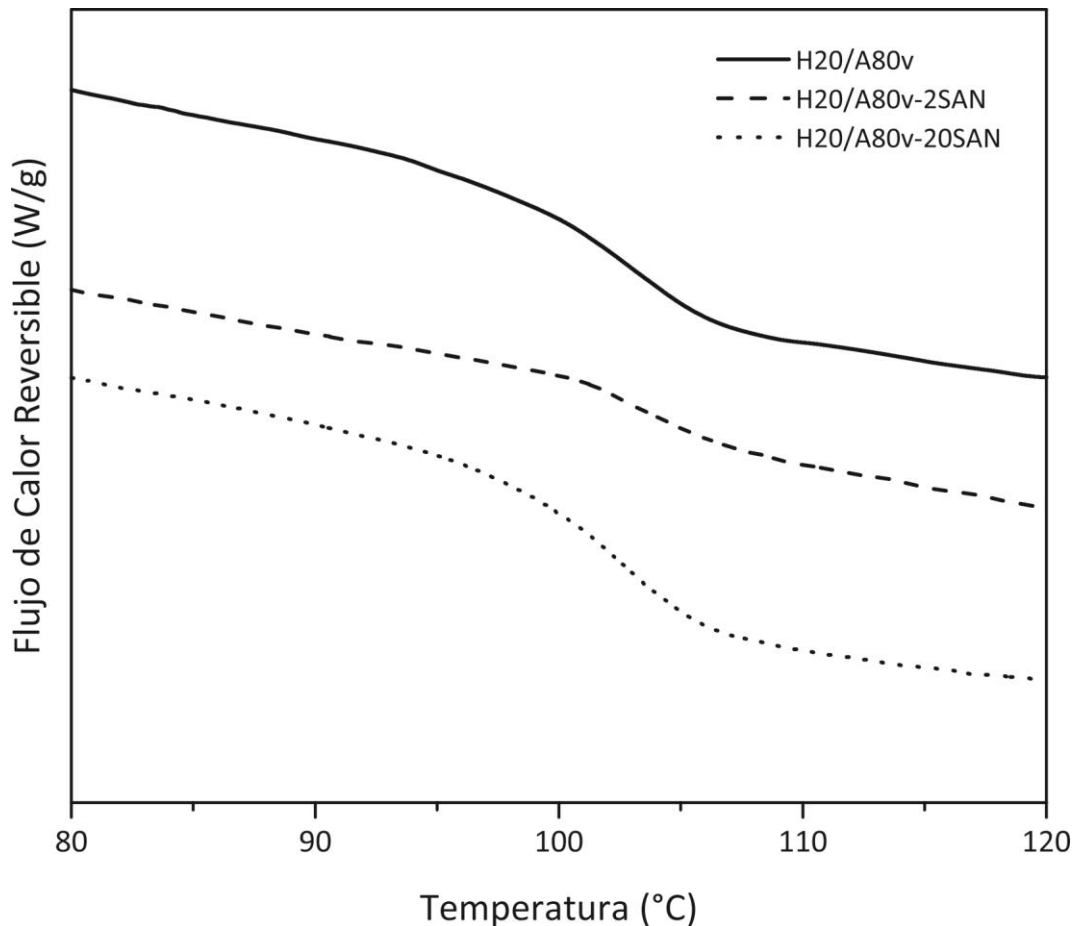
**Figura 5.29** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla H50/A50v-20SAN con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.

### 5.2.2.3. ABSv como componente mayoritario (H20/A80v)

En la Tabla 5.13 se presentan las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) de las mezclas H20/A80v con 0, 2 y 20 %p/p de SAN, mientras que en figura 5.30 se muestran los correspondientes termogramas del flujo de calor reversible en función de la temperatura. Para el caso de la mezcla con un 2 %p/p de SAN se puede apreciar un pequeño aumento de aproximadamente 1,5 °C respecto de la mezcla física, en tanto que para la que posee un 20 %p/p de SAN no se observan cambios. Dicho comportamiento se observa de manera clara en los termogramas de la figura 5.30. Esto parece indicar cierta interacción del SAN a bajas concentraciones y no así en altas. Para corroborar esta hipótesis se analizan las propiedades mecánicas a flexión en tres puntos.

**Tabla 5.13** Temperaturas de transición vítrea de las mezclas H20/A80v con 0, 2 y 20 %p/p de SAN.

Muestra	$T_g$ (°C)
H20/A80v	102,2
H20/A80v-2SAN	103,8
H20/A80v-20SAN	102,3

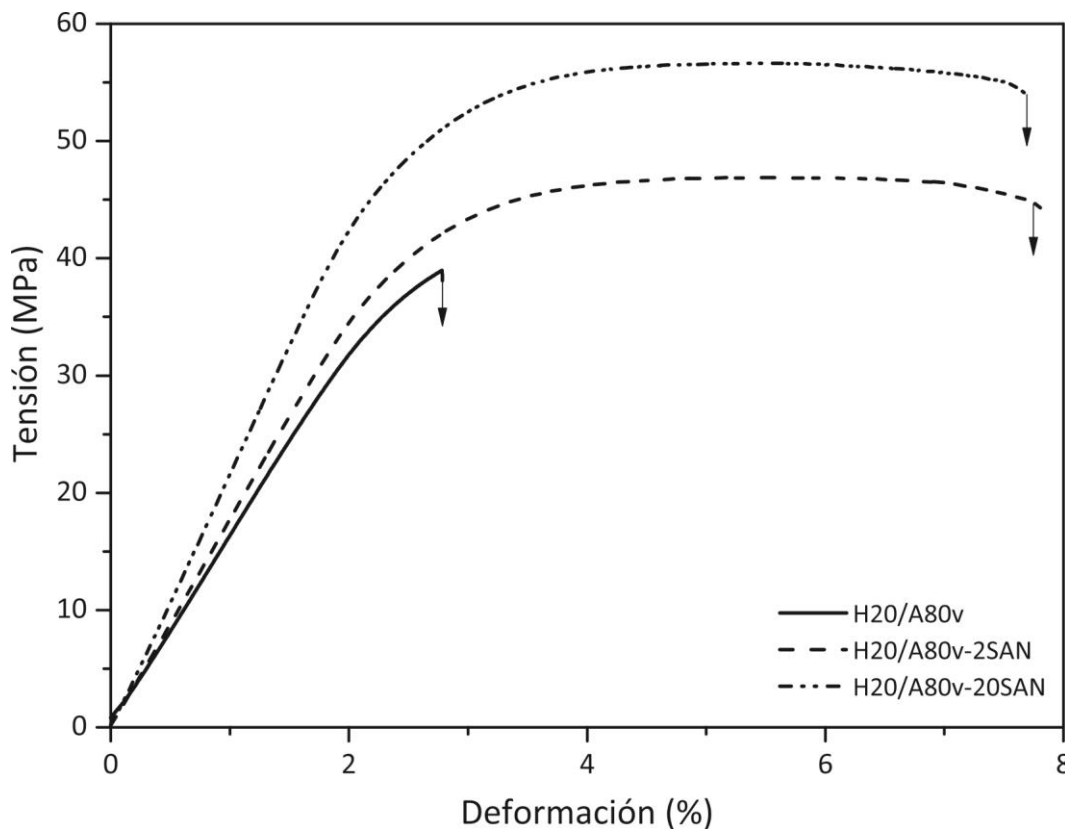


**Figura 5.30** Termogramas (Exo up) correspondientes al flujo de calor reversible de las mezclas H20/A80v con 0, 2 y 20 %p/p de SAN.

Las propiedades mecánicas a flexión de las mezclas con ABSv como componente mayoritario, con 0, 2 y 20 p/p% de SAN se muestran en la Tabla 5.14, en tanto que las correspondientes curvas tensión-deformación se presentan en la figura 5.31. Es posible apreciar que cuando un 2 p/p% de SAN es agregado a la mezcla H20/A80v las propiedades finales se incrementan notablemente respecto de la mezcla física involucrada, incluso alcanzando valores similares al HIPSv y ABSv (Tabla 5.2). La efectividad del SAN como compatibilizante es muy evidente para esta mezcla. La  $\epsilon_b$  se incrementa un 125 % con la adición de solo un 2 p/p% de SAN. El uso de una cantidad tan baja de compatibilizante es un aspecto muy importante desde el punto de vista económico lo que hace que este sistema de compatibilización presente dos ventajas de mucha importancia, buenas propiedades con una cantidad muy baja de compatibilizante adicionado.

**Tabla 5.14** Propiedades mecánicas a flexión en tres puntos de las mezclas H20/A80v con 0, 2 y 20 %p/p de SAN.

Muestra	E (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	Tenacidad (J/m <sup>3</sup> )
H20/A80v	1613 ± 70	37,1 ± 2,0	2,72 ± 0,10	0,56 ± 0,04
H20/A80v-2SAN	1757 ± 31	47,1 ± 0,7	6,14 ± 1,27	2,51 ± 0,65
H20/A80v-20SAN	2124 ± 44	54,8 ± 1,3	6,32 ± 1,09	2,93 ± 0,68

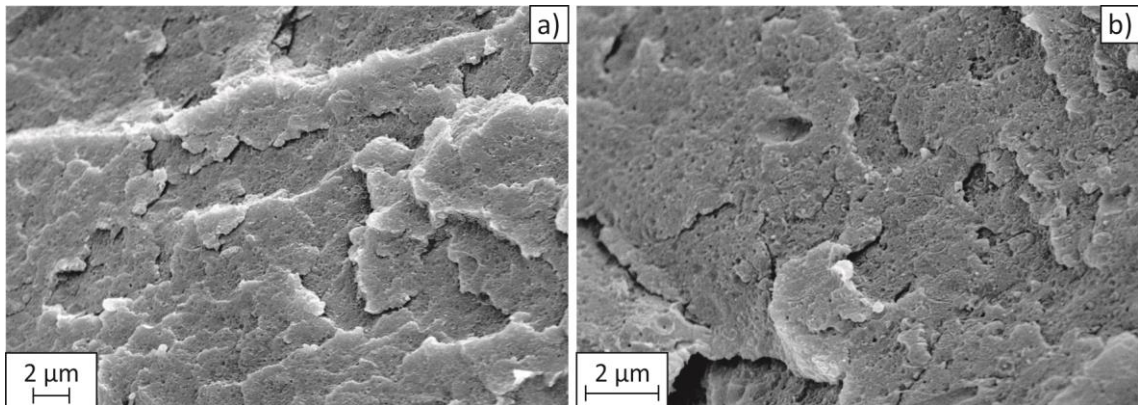


**Figura 5.31** Curvas tensión-deformación de las mezclas H20/A80v con 0, 2 y 20 %p/p de SAN (ensayo de flexión en tres puntos).

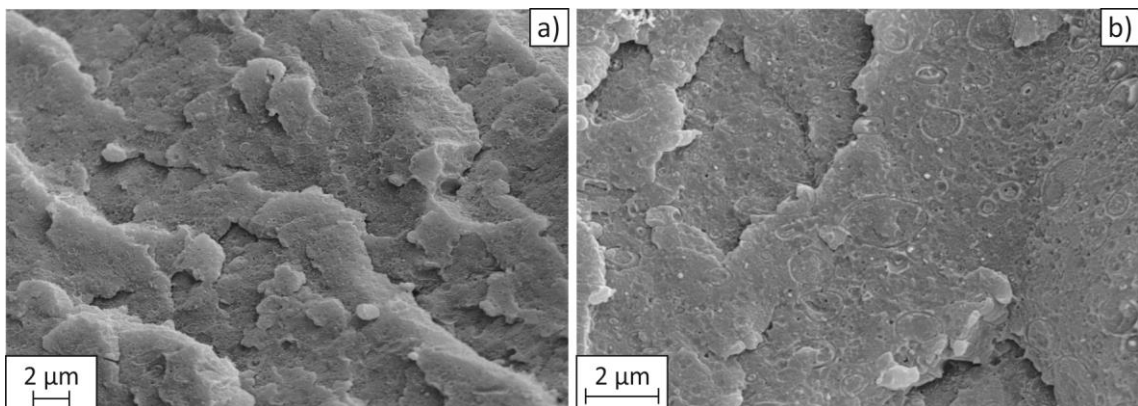
Por otra parte, cuando la cantidad de SAN agregado es del 20 %p/p, la tenacidad, el E y la  $\sigma_u$  son superiores a la mezcla con menor cantidad de SAN, como era de esperarse, pero la elongación a rotura no sufre grandes cambios. Teniendo en cuenta que en este caso la  $\epsilon_b$  se incrementa un 132 % respecto de la mezcla física correspondiente, está claro que la adhesión entre fases de la mezcla con 20 %p/p respecto a la H20/A80v, es levemente superior en comparación al incremento observado en la que contiene solo

2 %p/p de SAN. Esto indica que las moléculas de SAN se ubican a lo largo de la interface pero cuando se satura, el exceso del mismo se comporta como otra fase, reforzando más aún la mezcla física H20/A80v. Cabe mencionar que la incorporación de una cantidad 10 veces mayor de compatibilizante solo genera un leve aumento en las propiedades en comparación a la mezcla con menor cantidad de SAN, y aumenta en gran medida el costo, lo que indica una posibilidad económicamente inviable.

Las figura 5.32 muestra las micrografías SEM de la superficie de fractura de la mezcla con 2 %p/p de SAN. En la figura 5.32a (10000x) es posible observar que el SAN presenta una superficie de fractura con un comportamiento gomoso, al contrario de la mezcla física. Por otra parte, en la figura 5.32b (20000x) se pueden apreciar dominios



**Figura 5.32** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla H20/A80v-2SAN con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.



**Figura 5.33** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla H20/A80v-20SAN con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.

de menor tamaño que la mezcla H20/A80v. La estructura presenta un comportamiento más dúctil a pesar de la adición de un material más rígido, indicando una mejora en la adhesión entre fases, tal como lo reflejan las propiedades medidas.

La figura 5.33 muestra las micrografías para la mezcla con 20 %p/p de SAN. La superficie de fractura a 10000x (Fig. 5.33a) no presenta grandes cambios respecto a la mezcla con menor cantidad de SAN. Sin embargo a 20000x (Fig. 5.33b) se puede observar un incremento en el tamaño de los dominios que puede atribuirse a que el SAN esté segregando en una fase por sí solo. Las micrografías de ambas mezclas con agregado de SAN están en completo acuerdo con el comportamiento mecánico de las mismas, la superficie es típica de un material más dúctil, con muy buena adhesión de fases, corroborando que el SAN en bajas concentraciones da como resultado una material final con una gran mejora en las propiedades mecánicas a flexión, es decir la compatibilización es efectiva.

### 5.3. Conclusiones Parciales

Del estudio del mezclado directo de HIPSv y ABSv es posible remarcar que las mezclas físicas obtenidas no se auto-compatibilizan independientemente de la proporción de HIPSv/ABSv utilizada. Esto hace que las propiedades mecánicas bajen notablemente respecto de los materiales base.

Respecto al estudio exploratorio de compatibilización por adición con SBS y SAN, es posible concluir que para el caso de las mezclas con mayor contenido de HIPSv, el SBS aparenta ser mejor compatibilizante que el SAN. La adición de un 20 %p/p de SBS mejora notablemente las performance mecánica de la mezcla H80/A20v, pero el agregado de dicha cantidad de un tercer material es inviable desde el punto de vista económico. Por otra parte, el SAN actúa como agente de refuerzo tanto en baja como en alta concentración mejorando la resistencia mecánica.

Para el caso de las mezclas H50/A50v, no hubo resultados positivos en cuanto a compatibilización para ninguno de los dos compatibilizantes. Sin embargo el SAN actúa como agente de refuerzo en todas las concentraciones estudiadas.



En las mezclas con ABSv como componente mayoritario, el SBS sólo es efectivo como compatibilizante cuando se agrega en grandes cantidades, mejorando la tenacidad y la elongación a rotura a costa de perder resistencia mecánica y rigidez la naturaleza más blanda del SBS. Por otra parte, el SAN resulta ser un muy buen compatibilizante en bajas cantidades. El agregado de solo un 2 %p/p de SAN incrementa la tenacidad un 350 %, la elongación un 125 %, la resistencia mecánica un 27 % y el módulo un 10 %, indicando una mejora notable en la adhesión entre fases.



## Capítulo 6:

Resultados y discusión III.

Análisis de la auto-compatibilización  
de las mezclas de HIPS y ABS  
provenientes de RAEE





*En este capítulo se analiza sistemáticamente el comportamiento de las mezclas de plásticos provenientes de RAEE para distintas proporciones relativas de HIPS y ABS a fin de determinar si es posible la "auto-compatibilización" de los mismos. Se determina así el rango de proporciones donde las mezclas conservan las propiedades de los materiales iniciales. Es decir, hasta donde pueden mezclarse y conservar las características necesarias para la misma aplicación. Se compara el comportamiento de mezclas con tres proporciones diferentes de HIPS/ABS, una mayoritaria de ABS, otra con cantidades iguales de HIPS/ABS y por último una mayoritaria de HIPS. Se analizan las propiedades térmicas, la morfología y el comportamiento mecánico en conjunto. La discusión se plantea en tres partes, una por cada mezcla física de plásticos RAEE y por último se hace un estudio comparativo entre las distintas proporciones que permiten determinar la ventana de procesamiento de las mezclas RAEE.*

### **6.1. Análisis de las mezclas físicas. Auto-compatibilización**

Como se discutió en el Capítulo 4, los plásticos provenientes de RAEE presentan una serie de características distintas de los vírgenes. Su caracterización evidencia la presencia de aditivos como carbonato de calcio, sílice, negro de humo, talco y óxido de titanio, típicos en las partes de artículos de eléctrica y electrónica (AEE). El ABS contiene aproximadamente 8,8 p/p% de cargas totales, mientras que el HIPS 4,6 p/p%. Se detectó, además que el material RAEE que denominamos HIPS contiene trazas de ABS, evidenciando que, aunque el reciclador lo certifique, los plásticos RAEE no están completamente separados. La presencia de HIPS en ABS no es posible de determinar con esta técnica (ni con otras) debido a la similitud de sus componentes [Cajfiero *et al.*, 2015]. En lo que respecta a la composición del HIPS, la cantidad de St duplica la correspondiente a la de Bu. Mientras que el ABS posee una cantidad equitativa de AN, St y Bu. Ambas muestras poseen alrededor de un 2 p/p% de volátiles. Es importante destacar que la cantidad de Bu presente en ambos RAEE es similar mientras que el contenido de St en el HIPS duplica el que contiene el ABS.

Es claro que los plásticos provenientes de RAEE no son solamente complejos copolímeros, sino que son materiales compuestos con una matriz polimérica de alta complejidad. Esto los diferencia de las resinas base de dichos materiales lo que hace que el comportamiento de sus mezclas no se relacione directamente con el que se observa en los materiales vírgenes. El comportamiento de las mezclas RAEE va a estar

condicionado por las cargas minerales en cada uno de ellos y la interacción de las mismas con la fase gomosa (Bu) presente en ambos materiales.

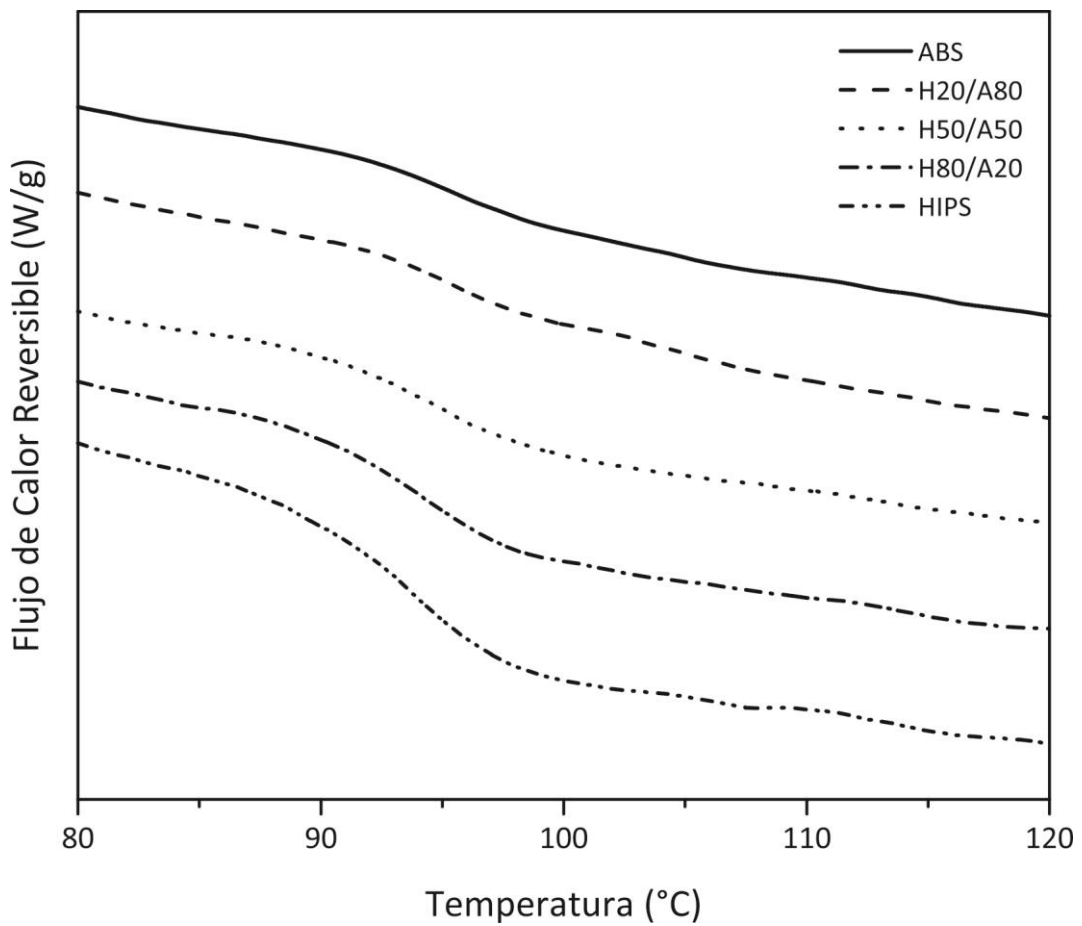
Inicialmente se realizó un análisis de FTIR en todas las mezclas para determinar si las mismas presentan degradación térmica debido al procesado, como se realizó para el caso de los materiales iniciales mediante el seguimiento de los carbonilos a través del cociente entre la intensidad de C=O/intensidad C=C. Los resultados obtenidos verifican que el procesado no introduce degradación a las mezclas ya que los valores obtenidos no se incrementaron respecto a los de los materiales iniciales.

Para obtener un primer indicio de auto-compatibilización las mezclas se caracterizaron térmicamente evaluando el comportamiento de sus temperaturas de transición vítrea relativas a las de las materias primas RAEE. En la Tabla 6.1 se muestran los valores de  $T_g'$  y  $T_g''$  del ABS, HIPS y las tres mezclas físicas obtenidas, en tanto que en la figura 6.1 se presentan los termogramas correspondientes a los flujos de calor reversible en función de la temperatura. Es posible apreciar que la mezcla con HIPS como componente mayoritario y la que posee cantidades equitativas de HIPS/ABS, presentan una sola transición, como cada uno de los materiales iniciales. Sin embargo, la mezcla con ABS como componente mayoritario muestra dos transiciones. Si observamos las  $T_g'$ , se puede ver que para la mezcla H80/A20 (94,2 °C) el valor es cercano al del HIPS mientras que para la H50/A50 (94,6 °C) se encuentra en un valor intermedio entre la del ABS y HIPS, 95,2 °C y 93,7 °C respectivamente, ambas variaciones esperables. La  $T_g'$  de la mezcla H20/A80 presenta un valor similar al ABS y la  $T_g''$  es superior a la de este último. El mayor valor se relaciona con el dominio de la fase AN en esta mezcla, ya que la rigidez de dichas moléculas es superior. Este comportamiento podría explicarse si la fase AN, a causa del mezclado con HIPS se separase por coalescencia de los dominios originales generando dominios más grandes evidenciándose la transición del AN en sí mismo y separándose de la del copolímero en general como en el caso del ABS. Esto indicaría una disminución en la interacción de fases [Rong et al., 2006; Zhang et al., 2011]. A su vez, el hecho de que las mezclas H80/A20 y H50/A50 presenten una sola  $T_g$  indicaría en principio, que las mezclas presentan buena interacción entre fases y posiblemente se hayan auto-compatibilizado debido a la fase Bu que es común y está presente en una proporción

análoga. El análisis del comportamiento mecánico y morfológico permite concluir acerca de estas hipótesis.

**Tabla 6.1** Temperaturas de transición vítrea de los materiales iniciales RAEE y sus mezclas físicas.

Muestra	$T_g'$ (°C)	$T_g''$ (°C)
ABS	--	95,2
H20/A80	94,9	101,2
H50/A50	94,6	--
H80/A20	94,2	--
HIPS	93,7	--



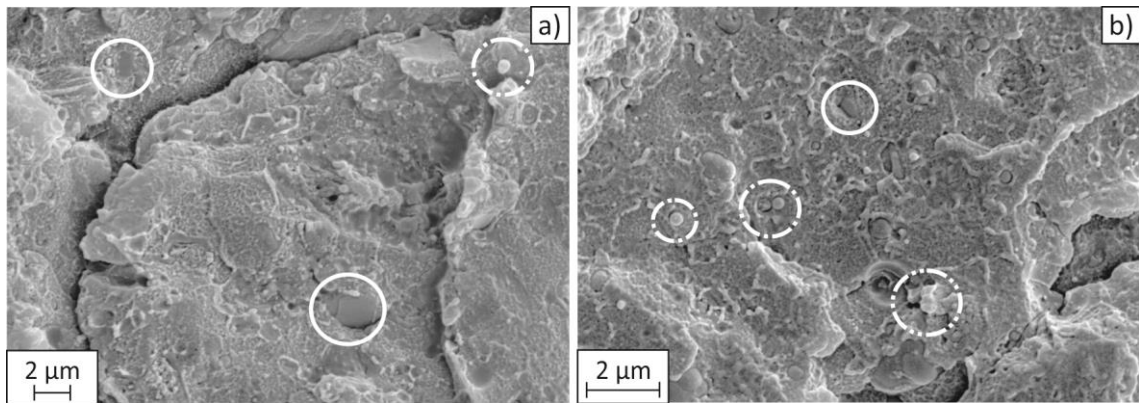
**Figura 6.1** Termogramas (Exo up) correspondientes al flujo de calor reversible de los materiales iniciales RAEE y sus mezclas físicas.

La Tabla 6.2 muestra las propiedades mecánicas a flexión ( $E$ ,  $\sigma_u$ ,  $\epsilon_b$  y Tenacidad) de los materiales iniciales y las mezclas H20/A80, H50/A50 y H80/A20. Respecto a los materiales iniciales, el HIPS posee un menor  $E$  y  $\sigma_u$ , y mayor  $\epsilon_b$  y Tenacidad que el ABS como se había discutido en el capítulo 4. La mayor rigidez que exhibe el ABS se debe principalmente a la mayor cantidad de cargas. El ABS es más rígido ( $E$ : 13 % mayor) y duro ( $\sigma_u$ : 22 % mayor) que el HIPS y consecuentemente menos dúctil ( $\epsilon_b$ : 22 % menor). Es importante notar que tanto el HIPS como el ABS provenientes de RAEE son mucho más frágiles que sus correspondientes materiales vírgenes. Este comportamiento se corrobora con las fractografías (micrografías SEM) del HIPS y ABS que se muestran en la figura 6.2. Las cargas, marcadas con círculos, de diferentes naturalezas (carbonato de calcio, sílice, negro de humo, talco y dióxido de titanio) son evidentes por los típicos formatos de partículas. También es posible notar que el ABS (Fig. 6.2a) tiene un comportamiento más frágil evidenciado por bordes de fractura más marcados que el HIPS (Fig. 6.2b) lo que concuerda con su bajo valor de tenacidad (Tabla 6.2). Por otra parte, los dominios gomosos (Bu) se encuentran bien distribuidos en ambas superficies poliméricas, pero los del HIPS parecen ser de mayor tamaño que los correspondientes al ABS. De todas maneras, en ningún caso se presenta una tendencia preferencial en la ubicación de los dominios con las cargas, es decir no hay encapsulamientos y/o asociaciones. Este tipo de morfología se corresponde con el mayor error en propiedades de cero y baja deformación como el  $E$  y  $\sigma_u$ , respectivamente. De hecho, la desviación estándar del  $E$  es un orden de magnitud mayor en el HIPS. Es importante tener en cuenta que por su alto contenido de cargas, cada uno de los plásticos RAEE es un material compuesto en sí mismo, con una matriz de HIPS o de ABS.

**Tabla 6.2** Propiedades mecánicas a flexión en tres puntos de los materiales iniciales provenientes de RAEE y sus mezclas

Muestra	$E$ (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	Tenacidad ( $J/m^3$ )
ABS	$2339 \pm 29$	$43.4 \pm 1.7$	$2.44 \pm 0.16$	$0.63 \pm 0.07$
H20/A80	$2385 \pm 113$	$43.7 \pm 2.7$	$2.69 \pm 0.14$	$0.67 \pm 0.13$
H50/A50	$2148 \pm 56$	$43.6 \pm 2.3$	$4.03 \pm 0.68$	$1.40 \pm 0.18$
H80/A20	$1946 \pm 112$	$37.4 \pm 2.0$	$5.90 \pm 0.33$	$1.81 \pm 0.15$
HIPS	$2068 \pm 208$	$35.6 \pm 1.6$	$6.96 \pm 0.26$	$2.25 \pm 0.16$



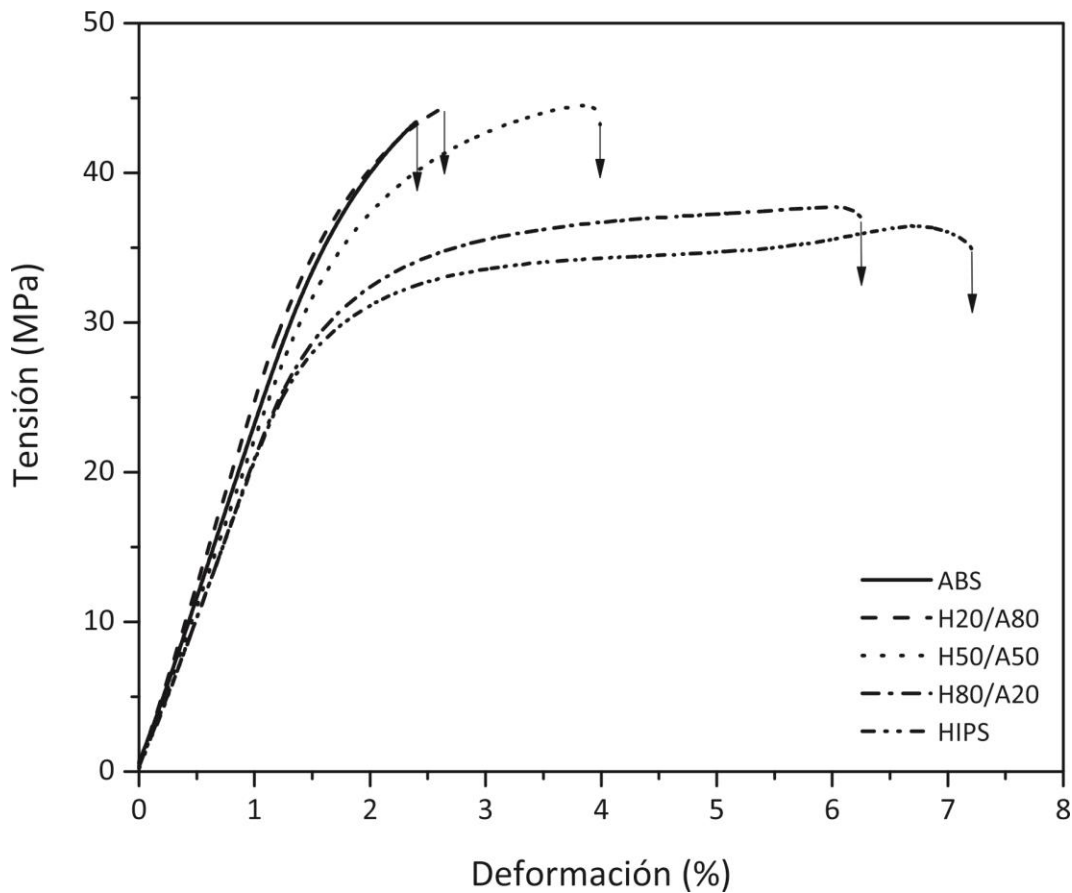


**Figura 6.2** Micrografías SEM (20000x) de las superficies crio-fracturadas de: a) ABS y b) HIPS. . Círculos referentes a las cargas: negro de humo ( - - - ), óxido de titanio ( — · ) y sílice ( — ).

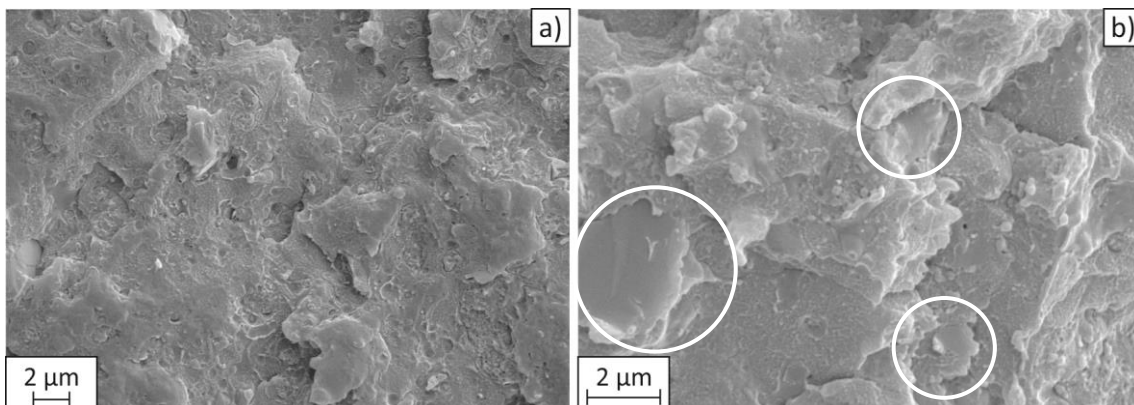
A partir de los indicios de posible auto-compatibilización obtenidos a partir del análisis termogravimétrico, se profundiza el estudio siguiendo el comportamiento mecánico en función de la concentración relativa de la mezcla, y luego los resultados se corroboran mediante un estudio morfológico. En la figura 6.3 se presenta el comportamiento mecánico de los materiales iniciales y todas las mezclas físicas preparadas, mientras que los valores de las propiedades de interés se encuentran listados en la Tabla 6.2.

La curva tensión-deformación de la mezcla con un 80 %p/p de ABS (H20/A80) es muy similar a la del ABS inicial. El  $E$ , la  $\sigma_u$ , la  $\epsilon_b$  y la tenacidad no sufren cambios, las variaciones se encuentran dentro de los márgenes de error. Los resultados indican que la adición de un 20 %p/p de HIPS al ABS resultan en un aumento de la rigidez, de la resistencia mecánica y de la ductilidad (estos últimos más pequeños) respecto del ABS. Este comportamiento condice con que el material se haya rigidizado por redistribución de la fase AN a causa del HIPS y presente dos valores de transición vítrea. Sin embargo la compatibilidad de los mismos mejoró levemente dado que aumenta la ductilidad. Es decir se esperaría que las fases hayan coalescido pero que no se hayan despegado a causa del HIPS. Esto es consistente con los aspectos morfológicos de la muestra H20/A80, los cuales pueden observarse en las micrografías SEM de la superficie de fractura criogénica en la figura 6.4. Los bordes de fractura frágiles que se observan en la figura 6.4a (10000x) así como la dispersión y distribución global relativa de fases/cargas que se pueden apreciar en la figura 6.4b (20000x), son muy similares a los del ABS (Fig. 6.2a). Sin embargo, los dominios de fase AN son mucho más grandes

(círculos en la fig. 6.4b) que en el ABS. Estos resultados evidencian que es posible usar una mezcla H20/A80 para aplicaciones iguales o similares que el ABS proveniente de RAEE, incluidas las relativas a AEE.



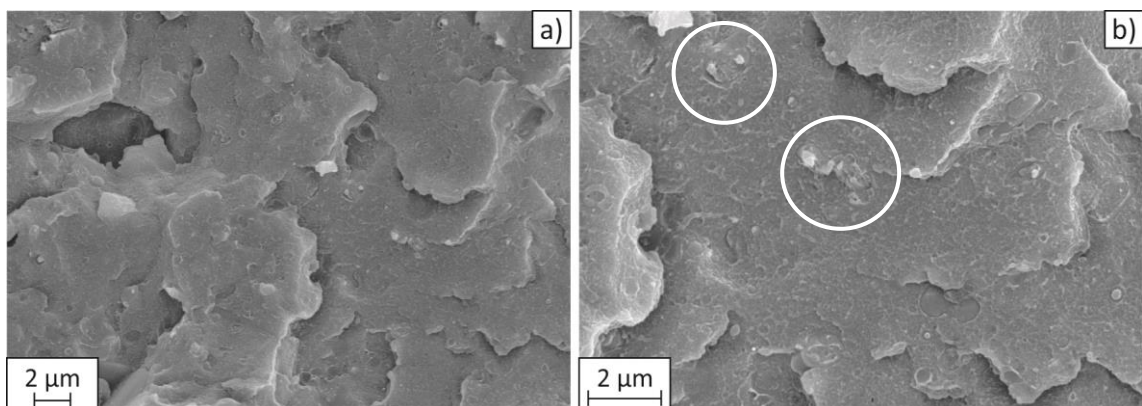
**Figura 6.3** Curvas tensión-deformación de las mezclas físicas H20/A80, H50/A50, H80/A20 y los materiales RAEE iniciales (ensayo de flexión en tres puntos).



**Figura 6.4** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada la mezcla física H20/A80 con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.

Por otra parte, el comportamiento mecánico de la mezcla con un 50 %p/p de HIPS (Fig. 6.3) indica que posiblemente parte de la fase gomosa se haya localizado en la interface cargas/matriz atenuando el efecto de las cargas y ductilizando a la mezcla. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que la resistencia mecánica de la mezcla se mantiene igual a la del ABS con una mayor elongación a rotura. Del análisis comparativo entre las curvas de la mezcla H50/A50 y la del ABS es claro que las cargas continúan dominando el comportamiento a bajas deformaciones ya que la mezcla conserva la rigidez. Sin embargo, a mayores deformaciones, la componente gomosa de la mezcla resiste dando como resultado, para un mismo valor de deformación, menores valores de tensión (para la mezcla H50/A50) que para el ABS. Esta hipótesis se corrobora mediante la comparación entre la micrografía SEM de superficie de fractura criogénica de la mezcla H50/A50 (Fig. 6.5) con la del ABS (Fig. 6.2a). Para el caso de la mezcla, en la figura 6.5a (10000x) se puede observar que los bordes no son tan marcados como en el caso del ABS. Por otra parte, en la figura 6.5b (20000x) es posible notar que la mezcla H50/A50 posee dominios de fase de mayor tamaño con cargas en su interior (círculos en la fig. 6.5b), lo que concuerda con el análisis mecánico. Así entonces, desde el punto de vista de la aplicación final de la mezcla con un 50 %p/p de HIPS, los resultados indican que este material puede ser usado como un reemplazo del ABS, inclusive con mejor ductilidad.

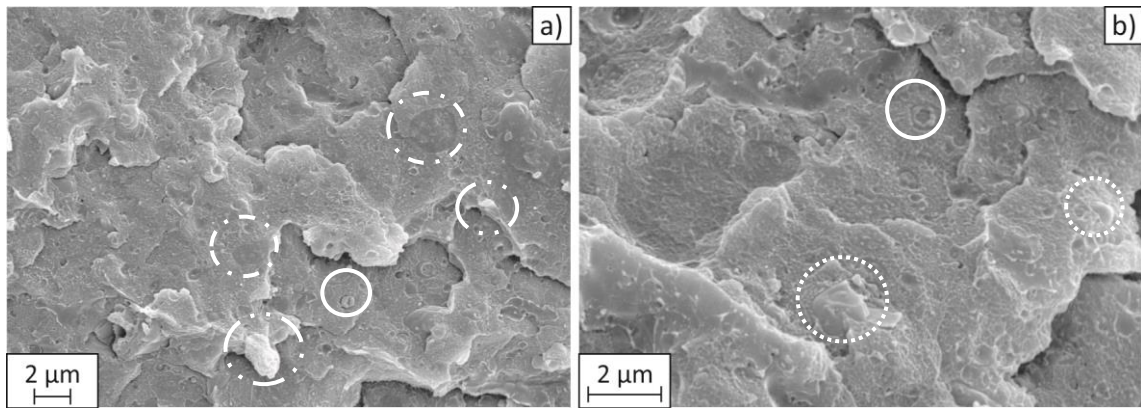
Las mezclas donde el HIPS es mayoritario el módulo elástico presentan una desviación negativa a la regla de las mezclas aun quedando dentro del error experimental (Tabla



**Figura 6.5** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla física H50/A50 con magnificaciones de a) 10000x y b) 20000x.

6.2). Esta leve reducción en el módulo no es un resultado esperable ya que el ABS contiene mayor cantidad de cargas que el HIPS. Teniendo en cuenta los cambios en la morfología de la mezcla respecto de los materiales iniciales, es posible suponer que las cargas y la fase gomosa hayan sufrido una redistribución durante el mezclado, haciendo que la goma se localice alrededor de las cargas produciendo su encapsulamiento. Si se compara la mezcla H80/A20 con el ABS, la ductilidad y la tenacidad se incrementaron aproximadamente un 200 %, mientras que la rigidez y la resistencia mecánica decrecieron alrededor de un 15 %, lo que también puede deberse al encapsulamiento de las cargas. Esto se hace más evidente cuando se analiza el comportamiento mecánico en las curvas tensión-deformación. Es claro que el comportamiento global de la mezcla está dominado por la fase gomosa ya que a lo largo de toda la curva, para un mismo valor de deformación la tensión de la mezcla H80/A20 es mucho menor que la del ABS, y la ductilidad se ha incrementado notablemente en comparación a este último. Así, es posible concluir que esta mezcla resulta en un material con mayor similitud al HIPS inicial.

Las micrografías SEM de la superficie de fractura criogénica de la muestra H80/A20 se presentan en la figura 6.6. En ambas magnificaciones son notables al menos tres tipos de dominios y partículas. Hay dominios gomosos diferenciados por los bordes donde parece haber material que sufrió un estiramiento y está “enrollado sobre sí mismo”, algunos de los cuales están pseudo-despegados o completamente despegados del sustrato quedando una superficie esférica “limpia y neta” propia de una mala adhesión. Por otro lado hay dominios con bordes que sugieren fractura neta junto con la “matriz”, con la típica forma salami del HIPS, mayoritario en esta mezcla. Aparecen una tercera clase de dominios pero muy minoritarios con una superficie muy lisa y se los asocia a los de AN. Los diferentes tipos de dominios y las cargas observadas se señalan con diferentes círculos en las figuras 6.6a y 6.6b. Además el comportamiento general parece ser relativamente frágil aunque las líneas de fractura están suavizadas. Estos resultados indican que las características morfológicas concuerdan con el análisis mecánico.

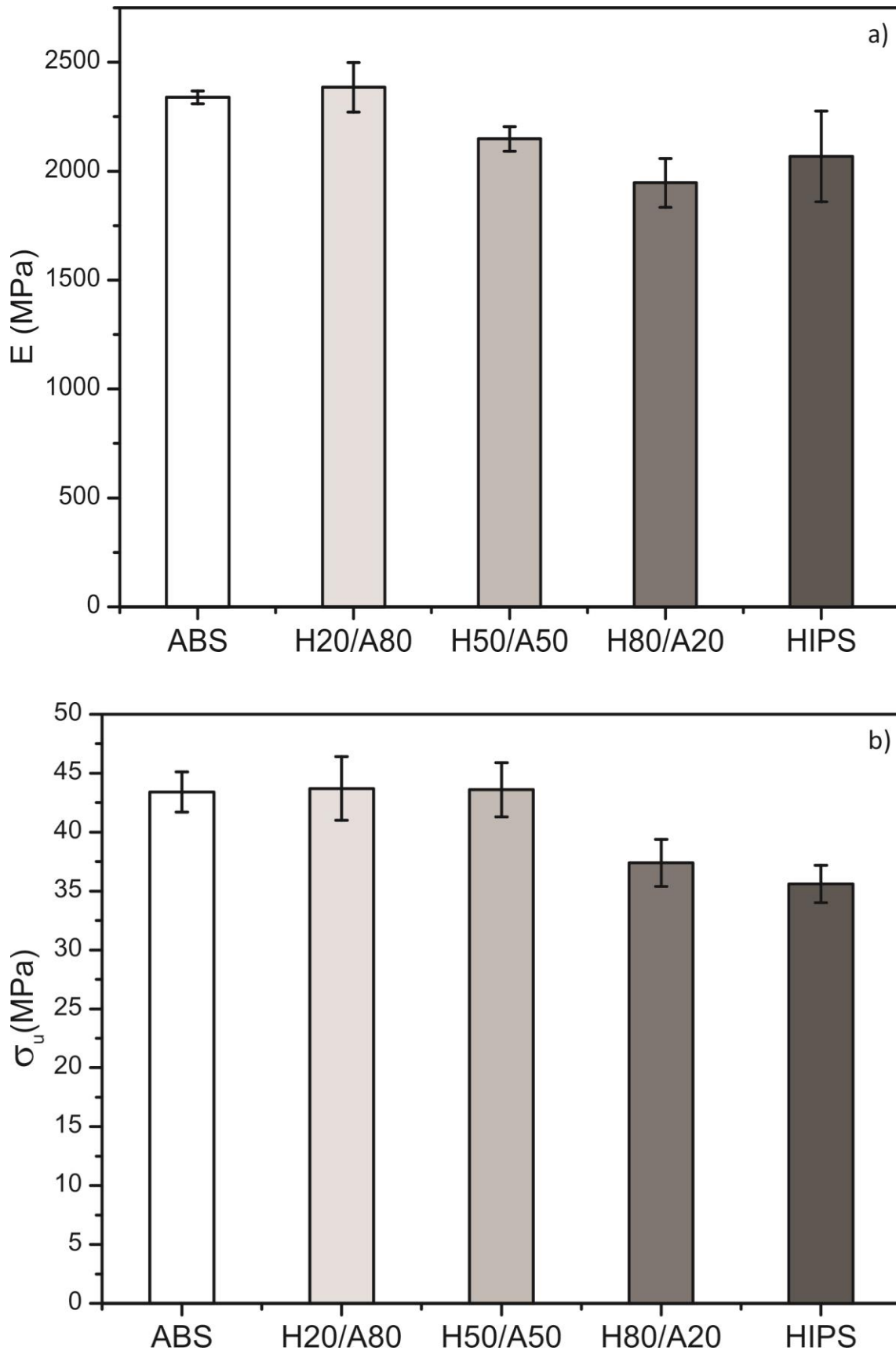


**Figura 6.6** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla física H80/A20 con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x. Círculos en las figuras: dominios del tipo salami ( - - - ), dominios de AN ( ..... ), dominios gomosos con enrollamiento ( — ) y cargas ( — · ).

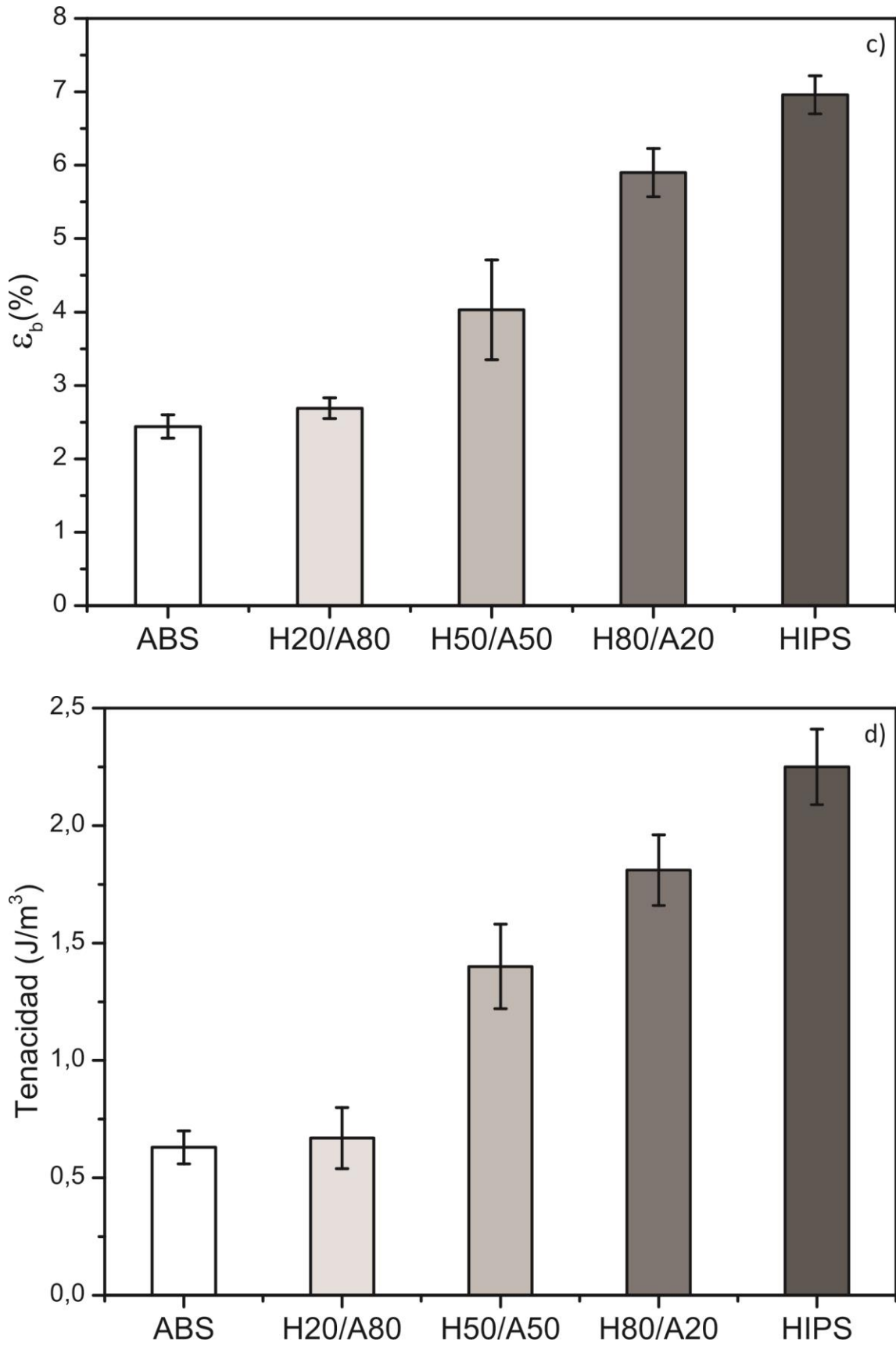
## 6.2. Determinación de rangos de concentración de auto-compatibilización

A fin de determinar si las mezclas de HIPS/ABS provenientes de RAEE pueden ser utilizadas en las mismas aplicaciones que el ABS RAEE y el HIPS RAEE, y así incrementar las oportunidades de reciclado minimizando la separación por tipo, se lleva a cabo una comparación de las propiedades mecánicas y con ello se determinan los rangos de concentración donde la hipótesis de auto-compatibilización es válida. La figura 6.7 muestra el  $E$ , la  $\sigma_u$ , la  $\epsilon_b$  y la tenacidad en función de la composición relativa de la mezcla para los materiales iniciales y las tres mezclas preparadas. Es posible observar que el módulo elástico (Fig. 6.7a) y la resistencia mecánica (Fig. 6.7b) correspondientes al ABS permanecen constantes admitiendo el agregado de hasta un 50 %p/p de HIPS inclusive. Además, cabe destacar que la ductilidad (Fig. 6.7c) e indirectamente la tenacidad (Fig. 6.7d) se incrementan. Sin embargo, si el porcentaje de HIPS adicionado se eleva a 80 %p/p la mezcla resultante presenta deterioro en las propiedades respecto a las del ABS.

Es posible asegurar entonces que el ABS puede soportar el agregado de hasta un 50 %p/p de HIPS sin sufrir deterioro en su rigidez y resistencia, pero mejorando su ductilidad.



**Figura 6.7** Resumen de las propiedades mecánicas de los materiales iniciales y todas las mezclas físicas: a) Módulo Elástico (E), b) Resistencia Mecánica ( $\sigma_u$ ), c) Elongación a la rotura ( $\epsilon_b$ ) y d) Tenacidad.



**Figura 6.7 (Cont.)** Resumen de las propiedades mecánicas de los materiales iniciales y todas las mezclas físicas: a) Módulo Elástico (E), b) Resistencia Mecánica ( $\sigma_u$ ), c) Elongación a la rotura ( $\epsilon_b$ ) y d) Tenacidad.

Si el análisis se lleva a cabo considerando el reemplazo del HIPS, este último puede admitir hasta un 20 %p/p de ABS, con una leve disminución en la ductilidad mientras que mayores cantidades de ABS afectan notablemente la performance mecánica del HIPS. Esto se corresponde con los resultados obtenidos por *Brennan et al.* [2002] para mezclas que tienen alto contenido de HIPS proveniente de e-scrap, los cuales indican que mezclando HIPS con ABS, ambos provenientes de RAEE, pueden generar mejoras en sus propiedades mecánicas.

### 6.3. Conclusiones parciales

El sistema bajo estudio es un material compuesto que incluye cargas dispersadas en una matriz formada por copolímeros con compleja morfología y dominios gomosos. Estos aspectos contribuyen de manera opuesta al comportamiento mecánico de los materiales finales permitiendo determinar el rango de concentración donde las mezclas son similares al ABS o al HIPS provenientes de RAEE. EL ABS puede soportar la adición de HIPS en cantidades mayores, de hasta un 50 %p/p, conservando sus propiedades mecánicas e incluso mejorando la elongación y la tenacidad en un 200 % aproximadamente. Por otra parte, el HIPS tolera la adición de hasta un 20 %p/p de ABS, ampliando el campo de aplicación aunque no tanto como para el caso del ABS.

El mezclado directo de ABS y HIPS, ambos provenientes de RAEE, en las proporciones estudiadas en esta tesis puede ser considerado como un método adecuado y sostenible para obtener materiales reciclados con propiedades análogas a los materiales RAEE iniciales involucrados, o incluso mejores. Consecuentemente, puede ser considerado un camino sencillo y económico para mejorar el beneficio de los plásticos RAEE por su bajo costo y fácil procesabilidad, redundando en un incremento del fomento del reciclado de esta corriente de residuos alentado por dos aspectos fundamentales, los ecológicos y los económicos.



## **Capítulo 7:**

Resultados y discusión IV.

Compatibilización de mezclas  
de HIPS y ABS RAEE con SBS





*En este capítulo se incluye el análisis de los resultados obtenidos de la compatibilización de HIPS/ABS RAEE por adición de SBS como compatibilizante. Se realizó un estudio exploratorio con tres concentraciones extremas de compatibilizante, 2, 10 y 20 %p/p, para cada una de las tres proporciones de HIPS/ABS. Los resultados de la compatibilización se analizan teniendo en cuenta la variación de la concentración de SBS comparándolos con la correspondiente mezcla física base. La discusión se presenta dividida según la mezcla física base (tres mezclas con distinta proporción de HIPS/ABS) e incluye los resultados provenientes de la caracterización morfológica, estructural y térmica combinados con las propiedades mecánicas permite determinar la eficacia y eficiencia del compatibilizante, dependiendo de la proporción de HIPS/ABS. Finalmente se incluyen las conclusiones parciales obtenidas.*

Inicialmente, como en todas las mezclas preparadas en este trabajo, se analizaron los espectros FTIR de los materiales bajo estudio. A partir de ellos se verificó que no habían sufrido oxidación durante su procesado. En todos los casos la intensidad de la banda correspondiente a carbonilos (aprox.  $1735\text{ cm}^{-1}$ ) conserva la intensidad de los materiales iniciales, que es muy pequeña.

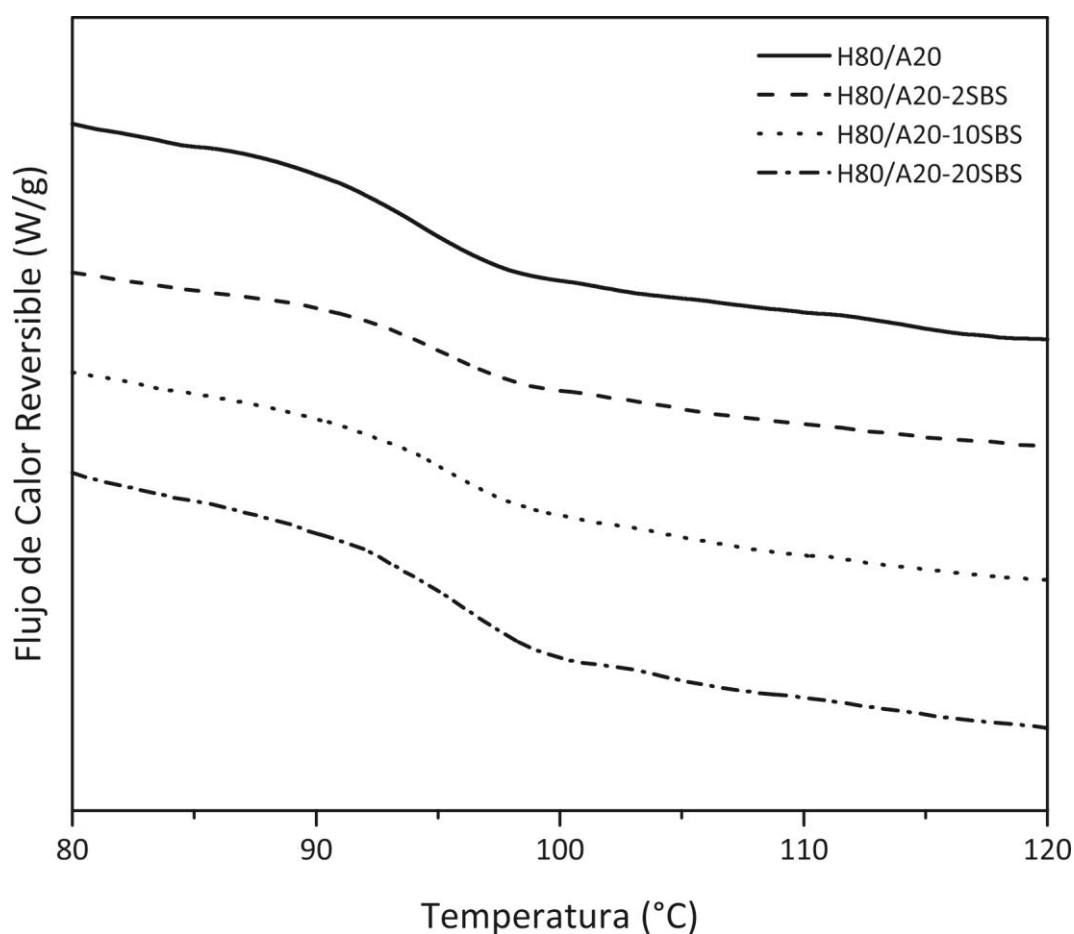
### **7.1. Mezclas con HIPS como componente mayoritario (H80/A20)**

En la Tabla 7.1 se muestran las temperaturas de transición vítrea ( $T_g'$  y  $T_g''$ ) de las mezclas H80/A20 con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBS determinadas por MDSC, cuyos termogramas se presentan en la figura 7.1. La tendencia incremental de los valores de la  $T_g'$  por adición de un componente con mayor  $T_g$  es clara, y a su vez se puede observar que cuando se adiciona un 20 %p/p de SBS la mezcla presenta una segunda transición a un  $T_g'$  de  $101,1\text{ °C}$ , cercana al valor correspondiente a la  $T_g$  del compatibilizante ( $100,7\text{ °C}$ ).

Dado que las mezclas con 2 y 10 %p/p de SBS presentan una única transición es posible inferir que sus fases tienen buena interacción y podrían estar compatibilizadas. Por otra parte, la presencia de una segunda transición con el agregado de una gran cantidad de compatibilizante (20 %p/p) indica una disminución de interacción de los componentes. Ambos comportamientos se corroborarán a través del análisis mecánico.

**Tabla 7.1** Temperaturas de transición vítrea de las mezclas H80/A20 con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBS

Muestra	$T_g'$ (°C)	$T_g''$ (°C)
H80/A20	94,2	--
H80/A20-2SBS	94,7	--
H80/A20-10SBS	95,1	--
H80/A20-20SBS	95,5	101,1

**Figura 7.1** Termogramas (Exo up) correspondientes al flujo de calor reversible de las mezclas H80/A20 con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBS.

Las propiedades mecánicas de flexión para las mezclas H80/A20 con 2, 10 y 20 %p/p junto con las de mezcla física correspondiente, medidas según norma ASTM D970-03, se presentan en la Tabla 7.2. Es posible apreciar que para el caso de la mezcla con baja concentración de SBS (H80/A20-2SBS) el módulo elástico y la Resistencia mecánica

decrecen levemente respecto a la mezcla física, 10 % y 6 % respectivamente. Si bien esta disminución puede considerarse dentro de los márgenes de error, era de esperarse debido a la baja cantidad de SBS adicionado. La ductilidad al igual que la tenacidad no presentan variaciones considerables evidenciando que no se han producido modificaciones en la interface con el agregado de un 2 %p/p de SBS. Teniendo en cuenta la poca cantidad de compatibilizante, es probable que las moléculas del mismo no sean capaces de localizarse en la interface y/o que no sean suficientes para abarcarla de un modo considerable. Esto último parece lo más probable dado que si segregasen en otra fase podrían tenerse mayores disminuciones en las propiedades. Se puede concluir entonces que el agregado de un 2 %p/p de SBS no compatibiliza la mezcla con HIPS como componente mayoritario.

Por otra parte, cuando la cantidad de SBS agregado se incrementa a 10 %p/p (H80/A20-10SBS) el comportamiento mecánico respecto a la mezcla física es totalmente diferente, como es de esperarse al introducir una cantidad considerable de un material más blando a la mezcla. El E sufre una disminución del 22 % mientras que la  $\sigma_u$  decrece un 10 % y la tenacidad un 14 %. Este deterioro se ve más marcado en el caso del módulo, indicando la posibilidad de que el SBS esté segregando en una fase aparte lo que hace que la respuesta inmediata de la mezcla varíe, siendo acorde a la de un material menos rígido. La  $\epsilon_b$  no presenta cambios respecto a la mezcla física lo que indicaría, en conjunto con la disminución de la resistencia mecánica, que el compatibilizante no estaría generando mejoras en la adhesión de fases, por lo tanto no está actuando como buen compatibilizador. Los resultados mecánicos para las dos

**Tabla 7.2** Propiedades mecánicas a flexión en tres puntos de las mezclas H80/A20 con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBS.

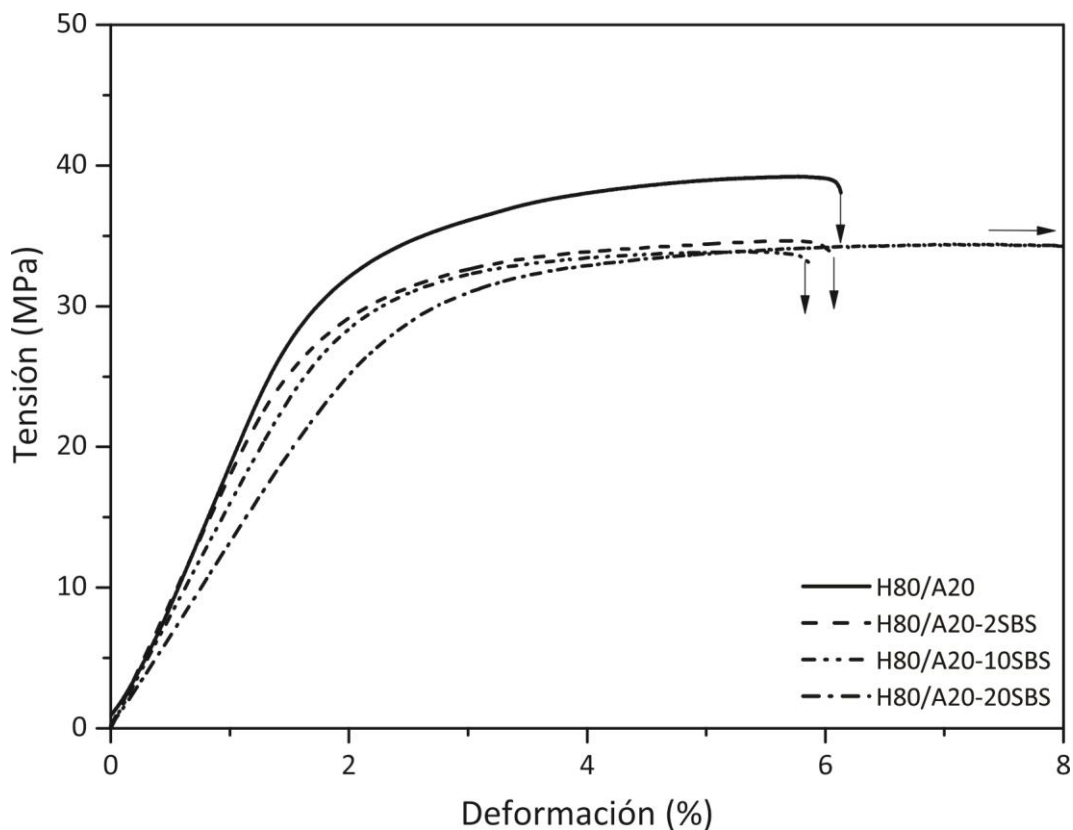
Muestra	E (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	Tenacidad (J/m <sup>3</sup> )
H80/A20	1946 ± 112	37,4 ± 2,0	5,90 ± 0,33	1,81 ± 0,15
H80/A20-2SBS	1747 ± 100	35,2 ± 2,0	6,01 ± 0,57	1,72 ± 0,23
H80/A20-10SBS	1520 ± 96	33,7 ± 1,5	5,78 ± 0,90	1,57 ± 0,36
H80/A20-20SBS	1428 ± 100	35,8 ± 1,1	No rompe	2,29 ± 0,12

mezclas discutidas muestran que, aunque hay interacción entre las fases, las mezclas no logran compatibilizarse.

Por último, el agregado de un 20 %p/p de SBS ablanda y flexibiliza significativamente al material. El módulo elástico baja en un 27 %, mantiene su resistencia mecánica y no se rompe durante el ensayo, lo que implica un gran aumento de la ductilidad. Consecuentemente la tenacidad se incrementa un 26 %. El aumento en la flexibilidad es esperable debido a que se introdujo un 20 %p/p de un material más blando y dúctil. Pero la conclusión más significativa es que la mezcla fue compatibilizada, pues su ductilidad supera incluso a la de los materiales RAEE base. Es claro que el SBS llegó a la interface, aunque probablemente debido al exceso esté segregando en fases y/o encapsulando a las cargas. Esta conclusión se saca a partir de la notable disminución del módulo elástico.

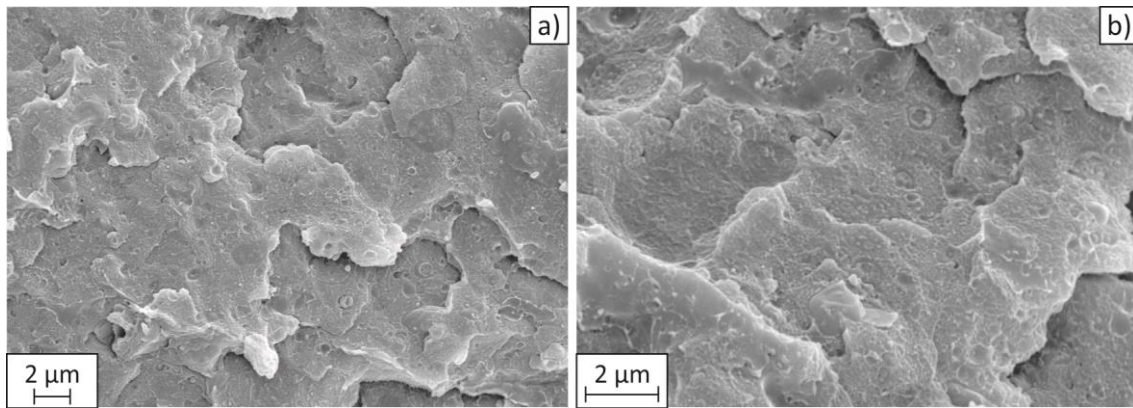
En la figura 7.2 se presentan las curvas tensión-deformación para las mezclas H80/A20 de la Tabla 7.2. Se puede observar que cuanto mayor es la cantidad de compatibilizante adicionado mayor es la adhesión entre fases y consecuentemente la transferencia de cargas. Esto se evidencia por el incremento notable de la elongación a rotura en el caso de la mezcla con un 20 %p/p de SBS y también por la resistencia mecánica de la misma. Incluso cuando el porcentaje de SBS es notablemente superior, el valor de  $\sigma_u$  no muestra disminución respecto a las mezclas con 2 y 10 %p/p de SBS. El comportamiento general de la mezcla con mayor contenido de compatibilizante es superior a los otros dos casos, incluso con una disminución del 20 % en el E. Por otra parte, las mezclas H80/A20-2SBS y H80/A20-10SBS presentan un comportamiento similar entre ellas, pero con menor flexibilidad y dureza que la mezcla física. Las curvas correspondientes se encuentran totalmente por debajo de la H80/A20 y la elongación es levemente menor. El comportamiento de estas dos mezclas a bajas deformaciones es un indicio claro de que el material gomoso contribuye a la flexibilidad inicial, pero no llega a endurecer a la mezcla dado que a iguales deformaciones las tensiones que resiste son menores. Eso generalmente ocurre cuando se segregan parcialmente los dominios gomosos sin conseguir alcanzar la concentración mínima en la interface que permita la compatibilización [Utracki, 1989]. Claramente la concentración óptima de SBS a agregar se encuentra entre 10 %p/p y 20 % p/p. Es importante notar que, a partir

de estos resultados, se puede inferir que la performance del SBS como compatibilizante es efectiva sólo con el agregado de concentraciones relativamente altas. Desde el punto de vista del reciclado no parece sostenible adicionar un 20 %p/p de un material virgen.



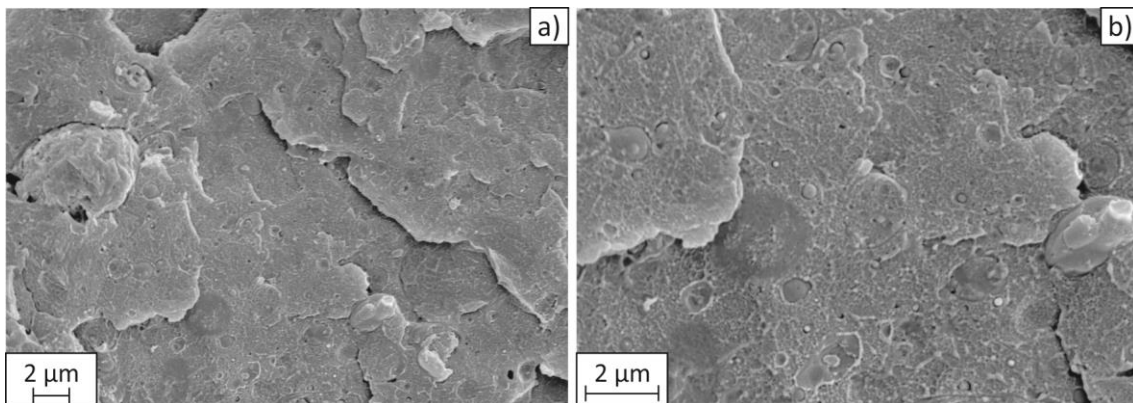
**Figura 7.2** Curvas tensión-deformación de las mezclas H80/A20 con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBS (ensayo de flexión en tres puntos).

En las figura 7.3 se presentan las micrográficas SEM de la superficie de fractura criogénica correspondientes a la mezcla física H80/A20. En la figura 7.3a (10000x) es posible notar la bordes de fractura dúctil evidenciando el comportamiento gomoso de la misma. Por otra parte, en la figura 7.3b (20000x) se puede apreciar que los dominios se encuentran bien dispersos y distribuidos. Es importante aclarar que estos resultados fueron discutidos en el Capítulo 6 y acá se incluyen para facilitar la lectura y la comparación.



**Figura 7.3** Micrográficas SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla física H80/A20 con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.

Las micrográficas SEM de la superficie de fractura criogénica de la muestra H80/A20 con 2, 10 y 20 %p/p de SBS se presentan en las figuras 7.4 a 7.6 respectivamente. Particularmente, en la figura 7.4a (10000x) se pueden apreciar los bordes de fractura dúctil con el agregado del 2 %p/p de SBS, inclusive más marcados que para el caso de la mezcla física, lo que es esperable aunque la mezcla no logre compatibilizarse. En la figura 7.4b (20000x), es posible observar la presencia de grandes dominios gomosos, algunos mayores a los de la mezcla H80/A20. Estos presentan buena dispersión a lo largo de la superficie y las interfaces están bien definidas. No hay homogeneidad en la adhesión de los dominios, es decir, algunos se presentan adheridos y otros con partículas despegadas aparentemente en mayor medida que en la mezcla física. Estos podrían ser dominios gomosos provenientes del SBS. Es posible notar que el aspecto de la mezcla con 2 %p/p de SBS que evidencian las micrográficas es similar al de la mezcla física, corroborando los resultados obtenidos del ensayo mecánico.

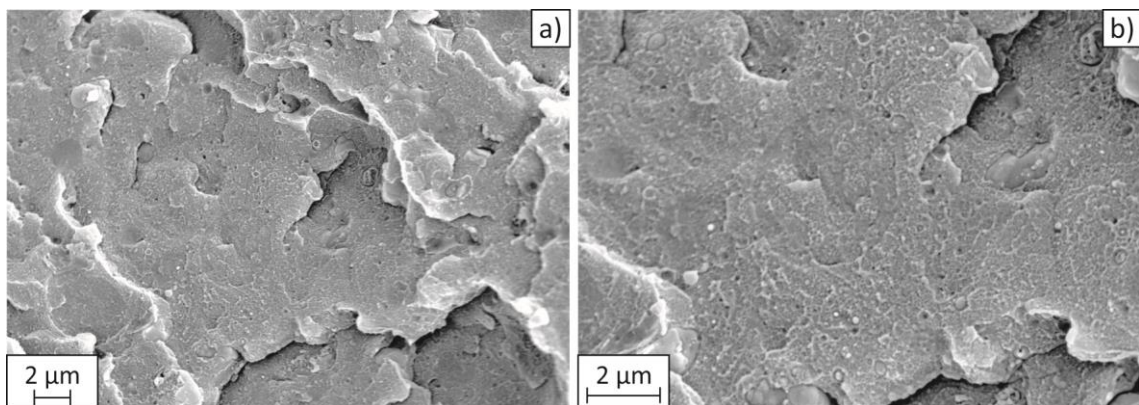


**Figura 7.4** Micrográficas SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla H80/A20-2SBS con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.

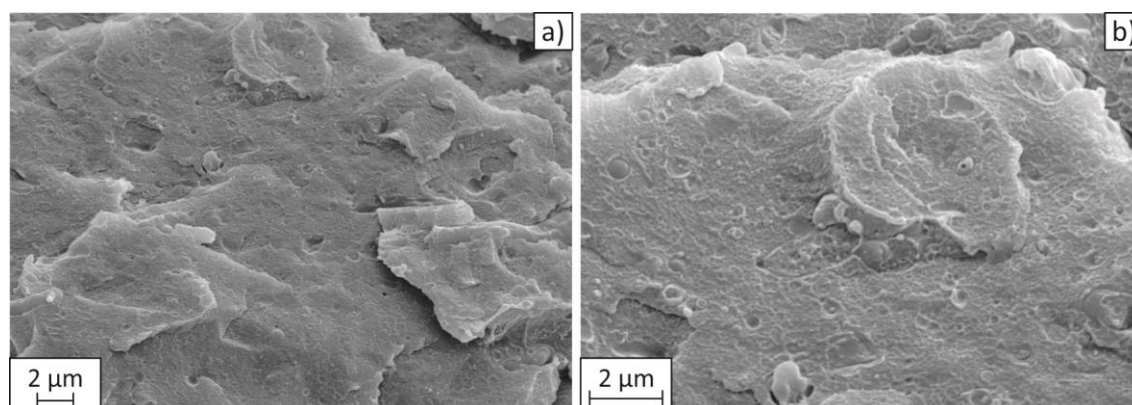


En la figura 7.5a (10000x) se puede observar que, para la mezcla H80/A20 con un 10 %p/p de SBS, la superficie presenta un comportamiento gomoso evidenciado por los bordes de fractura dúctil. Por otra parte, en la figura 5.5b (20000x) se pueden observar dominios bien dispersos con una gran distribución de tamaños y bordes “sobresalidos” típicos de las partículas gomosas, dónde las cadenas se estiran al romperse y luego se encogen alrededor de los dominios. Hay presencia de dominios muy grandes, aún mayores que para el caso de la mezcla con solo 2 %p/p de SBS. Las imágenes demuestran la similitud en el comportamiento con el de la mezcla H80/A20-2SBS, y a su vez concuerdan con el comportamiento mecánico.

Por último, en la figura 7.6 se pueden observar las micrografías correspondientes a la mezcla H80/A20-20SBS. Los bordes de fractura dúctil que se pueden apreciar son más pronunciados que para el caso de las mezclas con menor cantidad de SBS. En la figura 7.6b (20000x) se pueden notar dominios bien adheridos, dispersos y con tamaños menores a los de las mezclas con 2 y 10 %p/p de SBS. Esta disminución en el tamaño de dominios y la superficie más gomosa se relaciona directamente con el incremento en la elongación a rotura respecto de la mezcla física, e incluso de las que tienen menor cantidad de SBS. Los resultados observados en el análisis mecánico son corroborados por la morfología observada en estas micrografías de superficie de crio-fractura.



**Figura 7.5** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla H80/A20-10SBS con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.



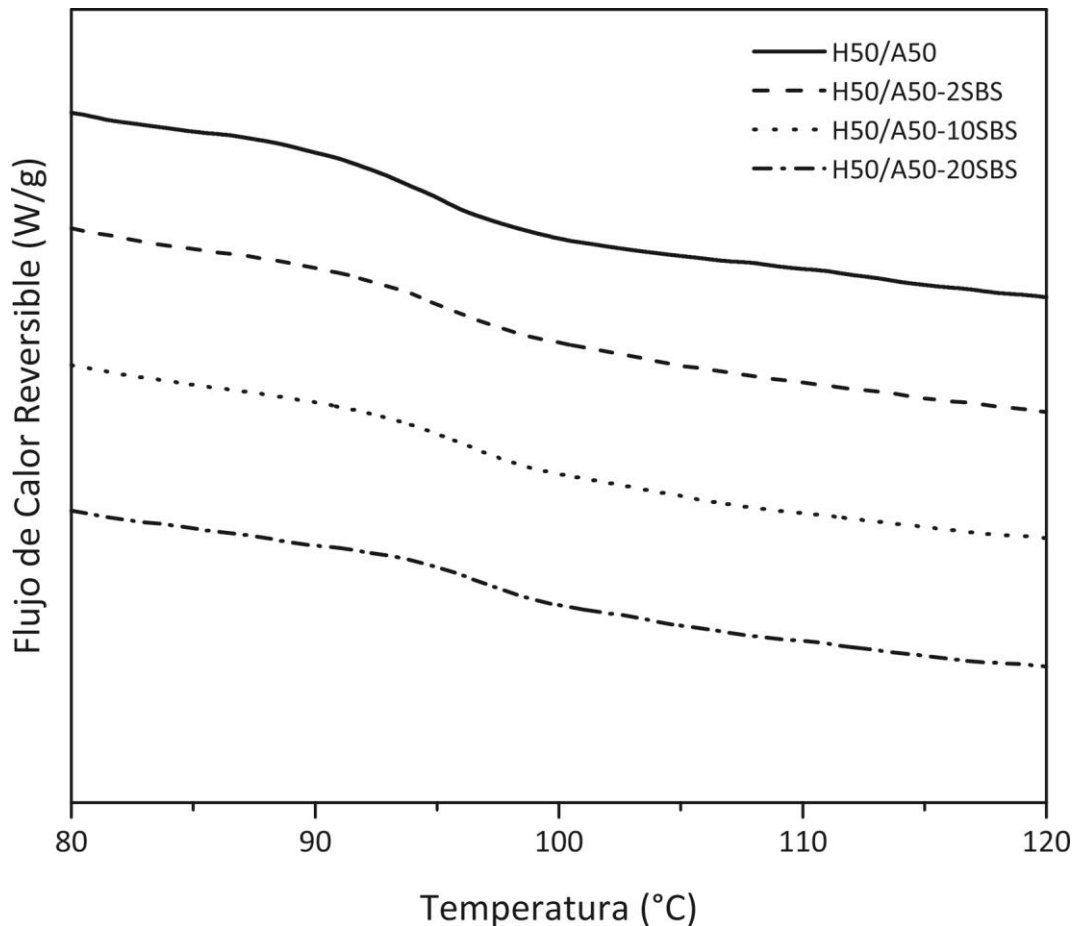
**Figura 7.6** Micrográficas SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla H80/A20-20SBS con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.

## 7.2 Mezclas con cantidades equitativas de HIPS y ABS (H50/A50)

En la figura 7.7 se presentan los termogramas de flujo de calor reversible, medidos con MDSC, correspondientes a la mezcla H50/A50 con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBS desde los que se calcularon las  $T_g$ . Estas temperaturas se listan en la Tabla 7.3. El aumento en la  $T_g$ , por inclusión de SBS es evidente. La variación total está en el rango de 2 °C. Además sigue una tendencia acorde a la de la regla de las mezclas con una pequeña desviación positiva. Si bien los resultados calorimétricos no pueden asegurar la compatibilización de las mezclas, es posible inferir que el agregado de SBS a la mezcla física con cantidades equitativas de HIPS/ABS incrementa la interacción entre los materiales iniciales, provocando una tendencia neta de aumento de la  $T_g$ .

**Tabla 7.3** Temperaturas de transición vítrea de las mezclas H50/A50 con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBS.

Muestra	$T_g$ (°C)
H50/A50	94,6
H50/A50-2SBS	95,0
H50/A50-10SBS	95,9
H50/A50-20SBS	96,9



**Figura 7.7** Termogramas (Exo up) correspondientes al flujo de calor reversible de las mezclas H50/A50 con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBS.

La Tabla 7.4 muestra las propiedades mecánicas de flexión de las mezclas H50/A50 con el agregado de SBS en conjunto con las de la mezcla física correspondiente. Es posible apreciar que el agregado de 2 %SBS genera un incremento general en las propiedades respecto a la mezcla H50/A50, exceptuando la ductilidad que permanece en valores dentro del error. El E correspondiente a la mezcla H50/A50-2SBS aumenta en 10 % mientras que la  $\sigma_u$ , un 22 %. Consecuentemente la tenacidad de la mezcla con 2 %p/p de compatibilizante se incrementó un 60 % respecto de la mezcla física. Este comportamiento podría deberse a que el SBS agregado en pequeñas cantidades actúe como “nucleante” de las partículas gomosas análogas haciéndolas coalescer y por ende dejando más independientes a las cargas que son las responsables del endurecimiento del material. Este comportamiento se evidencia tanto por el incremento de la rigidez como porque la interface resiste más en cuanto a los valores

**Tabla 7.4** Propiedades mecánicas a flexión en tres puntos de las mezclas H50/A50 con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBS.

Muestra	E (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	Tenacidad (J/m <sup>3</sup> )
H50/A50	2148 ± 56	43,6 ± 2,3	4,03 ± 0,68	1,40 ± 0,18
H50/A50-2SBS	2312 ± 52	53,1 ± 0,6	3,45 ± 0,25	2,26 ± 0,12
H50/A50-10SBS	2054 ± 63	40,8 ± 1,1	3,45 ± 0,15	0,95 ± 0,05
H50/A50-20SBS	1342 ± 167	33,7 ± 2,1	Not break	2,20 ± 0,18

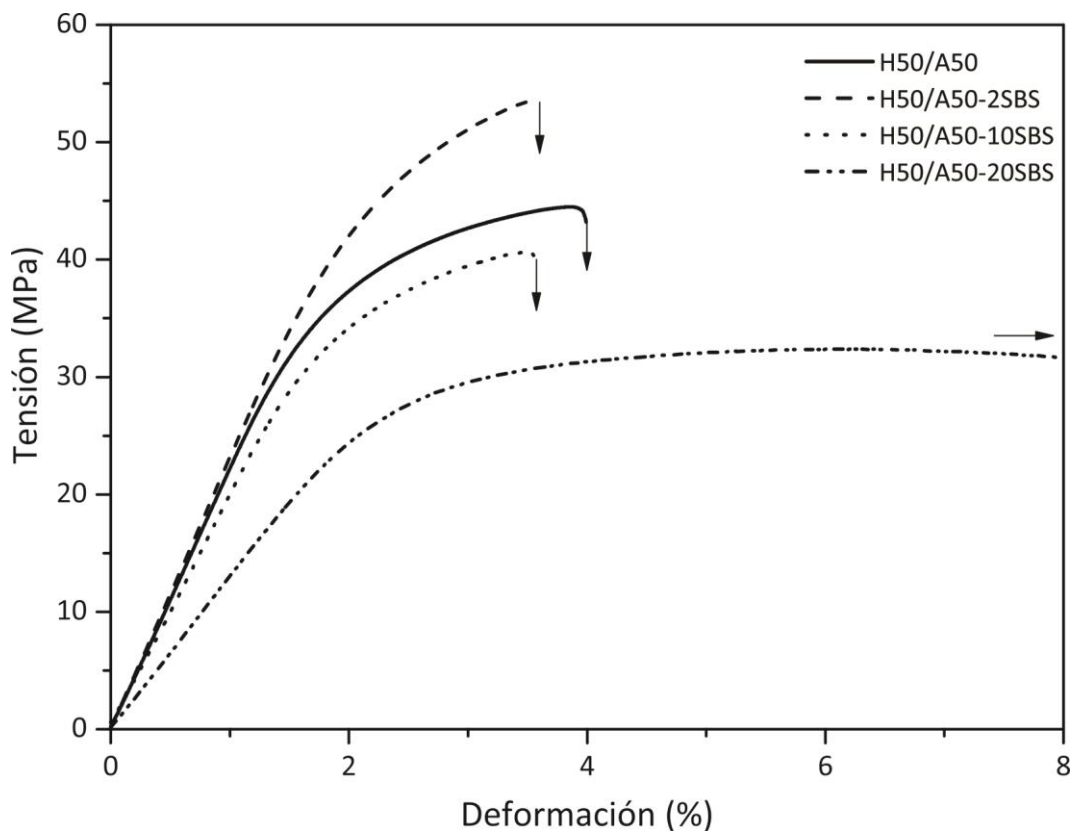
de tensión que deben ser ejercidos para lograr la misma deformación. Esto es esperable teniendo en cuenta que es una mezcla co-continua y podría haber una mayor asociación del material gomoso de ambos copolímeros por la propia morfología. Es importante destacar que este efecto, que incrementa la dureza no consigue aumentar la ductilidad de igual manera porque genera núcleos gomosos de mayor tamaño que no se ubican en la interface a compatibilizar. Es decir este material podría ser usado reemplazando su propia mezcla física para aplicaciones que necesiten mayor dureza.

Si un 10 %p/p de SBS se adiciona a la mezcla H50/A50 se puede ver que el E no sufre cambios considerables al igual que la  $\epsilon_b$ , manteniéndose dentro de los márgenes de error. Por otra parte, la  $\sigma_u$  disminuye aproximadamente un 8 % y consecuentemente la tenacidad decrece un 33 %. Es posible que la cantidad de SBS haga que el mismo segregue en fases y así la resistencia de la mezcla disminuya respecto a la de la H50/A50. Sin embargo la elongación a rotura no aumentó, lo que indica que no hubo mejoras en la adhesión interfacial, debido a la posible segregación de fases.

La mezcla con un 20 %p/p de SBS presenta un deterioro notable en el E y la  $\sigma_u$ , 38 % y 23 % menor respectivamente, en comparación a la mezcla H50/A50. Por otra parte, la  $\epsilon_b$  sufrió un incremento notable llegando al final del ensayo sin romper. Consecuentemente, la tenacidad se ve incrementada en un 57 % respecto a la mezcla física. Este comportamiento indicaría que parte del SBS llegó a la interface, compatibilizándola y por ende aumentando notablemente la ductilidad del material. Por otra parte, la gran disminución del módulo y la resistencia mecánica muestran que

el SBS segrega en fases, y posiblemente encapsule las cargas presentes en los materiales iniciales, gobernando así el comportamiento mecánico de la mezcla.

En la figura 7.8 se presentan las curvas tensión-deformación de las muestras H50/A50 con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBS. La discusión dada anteriormente sobre las causas de la variación de las propiedades se ve claramente en esta figura. La mezcla física y las mezclas con 10 %p/p y 20 %p/p de SBS presentan una gradualidad o “paralelismo” entre ellas que justifican la creciente influencia del SBS como compatibilizante y agente de “ablandamiento”, en tanto que en la del 2 %p/p es claro el endurecimiento en toda la curva, aún a muy bajas deformaciones. Así, la mezcla con mayor cantidad de SBS, 20 %p/p, a pesar de poseer una gran ductilidad en comparación al resto, sufre un gran deterioro en la resistencia mecánica lo que hace que el compatibilizante no sea eficiente en esas proporciones. En comportamiento general, la mezcla con un 2 %p/p de SBS presenta una respuesta positiva ya que el material se vuelve más resistente a

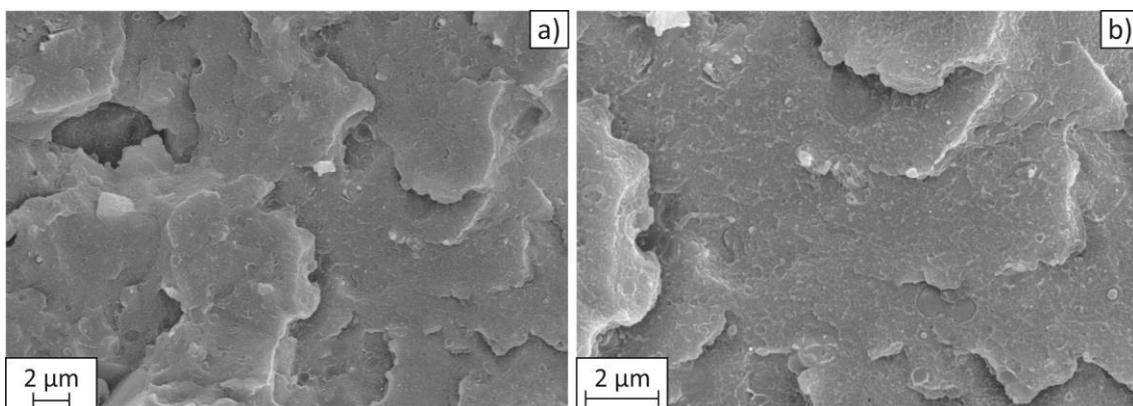


**Figura 7.8** Curvas tensión-deformación de las mezclas H50/A50 con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBS (ensayos de flexión en tres puntos).

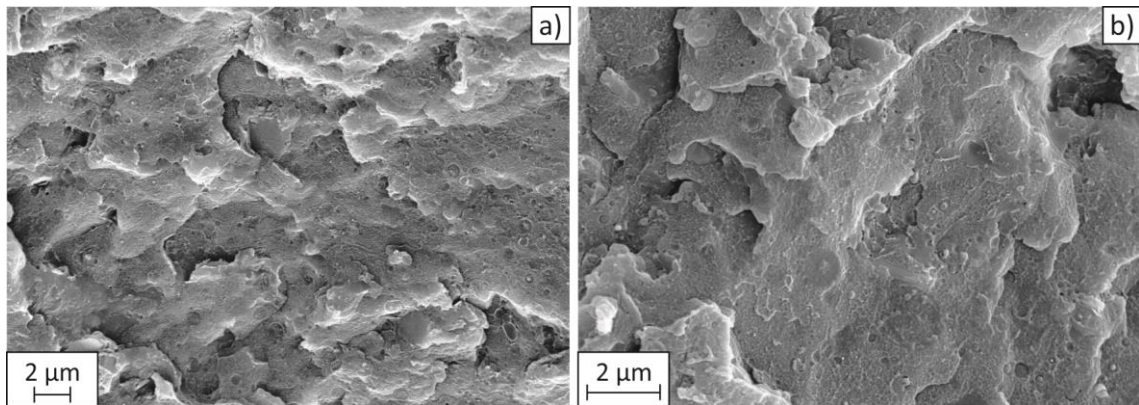
pesar de no incrementar su ductilidad. La curva correspondiente a la mezcla con 10 %p/p de SBS se posiciona por debajo de la mezcla física sin variaciones positivas respecto a esta. Consecuentemente, el SBS no genera una compatibilización efectiva para la mezcla H50/A50-10SBS.

La figura 7.9 muestra las micrografías SEM de las superficies de crio-fractura para la mezcla H50/A50. En la figura 7.9a (10000x) se puede observar que los bordes presentan un comportamiento levemente dúctil. Por otra parte, en la figura 7.9b (20000x) es posible notar que la mezcla equitativa posee dominios con cargas en su interior. Estos resultados fueron analizados en el capítulo 6 corroborando el comportamiento mecánico de la muestra H50/A50 y se utilizan en este capítulo como parámetro de comparación para las mezclas con SBS.

Las fractografías correspondientes a la mezcla H50/A50 con el agregado de un 2, 10 y 20 %p/p de SBS se presentan en las figuras 7.10 a 7.12, respectivamente. Los bordes de fractura que se observan en la figura 7.10a (10000x) se corresponden con un comportamiento frágil en comparación a la mezcla física. Esto concuerda con el incremento en la resistencia mecánica y módulo elástico, dando como resultado un material más rígido. Por otra parte, en la figura 7.10b (20000x) se pueden observar algunas cargas dentro de dominios gomosos. Sin embargo, dichos dominios son de menor tamaño que para el caso de la mezcla H50/A50, lo que corrobora la hipótesis de una posible coalescencia y “pseudodescubrimiento” de las cargas por parte de la fase



**Figura 7.9** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla física H50/A50 con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.



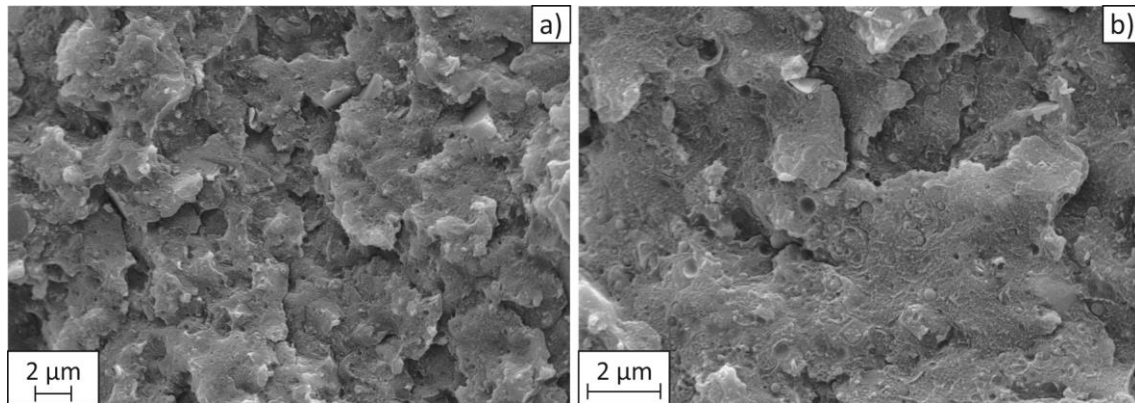
**Figura 7.10** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla H50/A50-2SBS con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.

gomosa. Además, tanto dominios como cargas presentan una buena distribución y dispersión a lo largo de la superficie, lo que está de acuerdo con el “paralelismo” observado en las curvas tensión-deformación”.

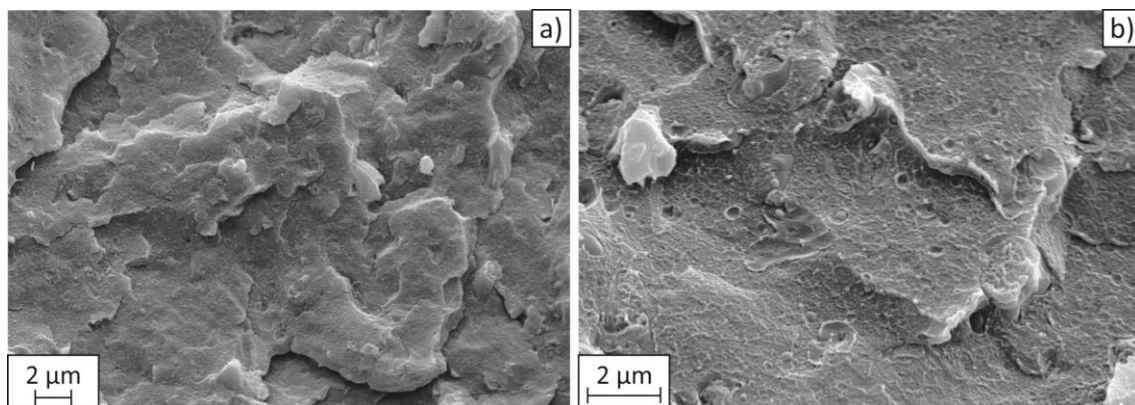
En la figura 7.11a se muestran las micrografías SEM (10000x) para la mezcla H50/A50 con el agregado de un 10 %p/p de SBS, donde es posible observar que la superficie presenta bordes de fractura más dúctiles en comparación a la mezcla física. A mayor magnificación (Fig. 7.11b) se puede apreciar que los dominios gomosos poseen mayor tamaño medio que para el caso de la mezcla sin SBS y algunos de ellos contienen cargas en su interior. Tanto las cargas como los dominios poseen buena dispersión a lo largo de la superficie. Es posible observar también la presencia de algunos “huecos” que indican el desprendimiento, posiblemente, de dominios gomosos corroborando la disminución en la elongación y resistencia mecánica. Las estructuras del tipo “salami” son evidentes, con interfaces heterogéneas, algunas parecen despegadas y por el contrario otras con buena adhesión. Las observaciones en las micrografías concuerdan con el análisis mecánico, indicando que la mezcla con un 10 %p/p de SBS es más blanda que la mezcla física.

Por último, las fractografías (10000x) de la mezcla con un 20 %p/p de SBS se muestran en la figura 7.12b. La superficie de fractura de la mezcla con mayor contenido de SBS presenta un comportamiento gomoso muy marcado en comparación a la mezcla física. En la figura 12b (20000x) se puede observar una gran dispersión en la distribución de tamaño de los dominios. Relativamente, hay muchos muy pequeños y otros tantos muy grandes, en general bien dispersos en toda la superficie de fractura. Esto

evidencia la mayor concentración de SBS y es coherente con el comportamiento dúctil que muestran las propiedades mecánicas de la mezcla.



**Figura 7.11** Micrográficas SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla H50/A50-10SBS con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.

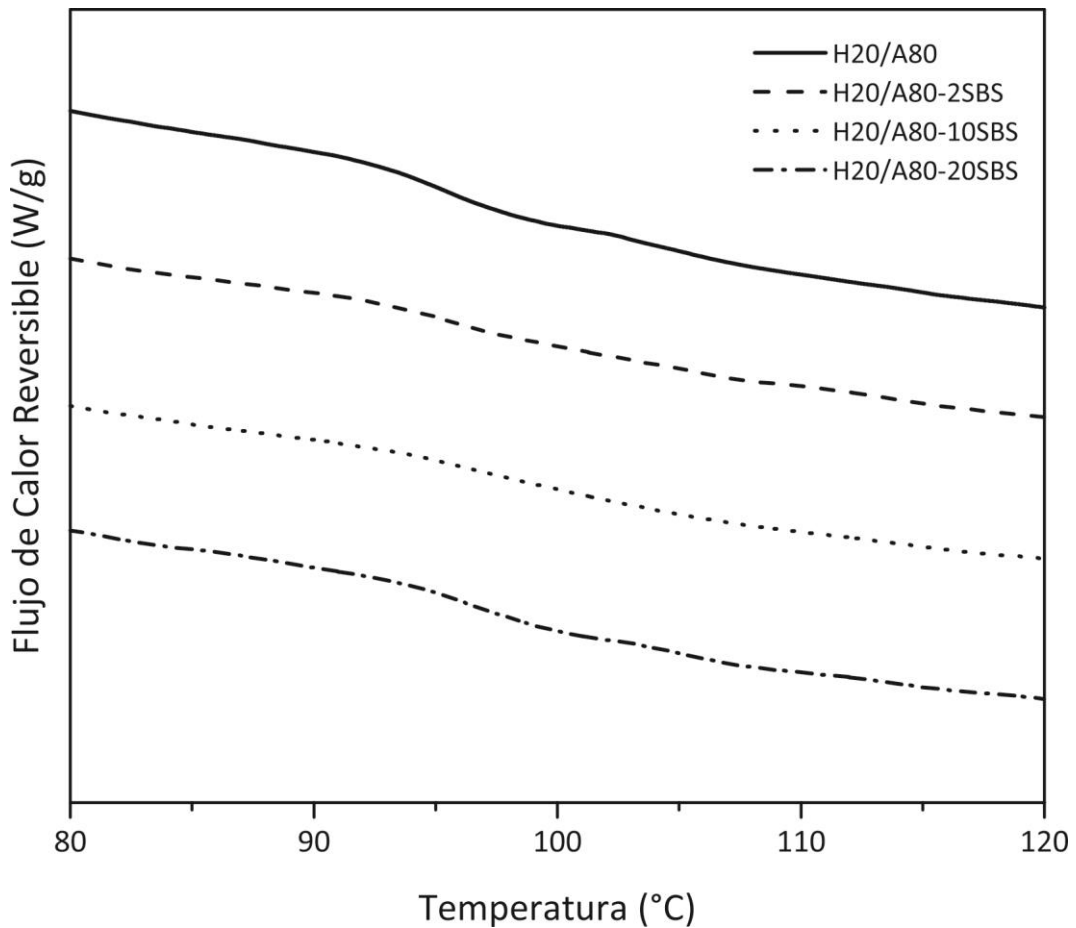


**Figura 7.12** Micrográficas SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla H50/A50-20SBS con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.

### 7.3 Mezclas con ABS como componente mayoritario (H20/A80)

La figura 7.13 muestra los termogramas de flujo de calor reversible en función de la temperatura correspondientes a las mezclas H20/A80, H20/A80-2SBS, H20/A80-10SBS y H20/A80-20SBS. Es posible observar que para el caso de la mezcla física H20/A80 existe una transición vítrea neta mientras que las mezclas con 2 y 10 %p/p no exhiben un termograma bien definido, en el cual resulta muy difícil determinar un valor de  $T_g$ .





**Figura 7.13** Termogramas (Exo up) correspondientes al flujo de calor reversible de las mezclas H20/A80 con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBS.

Por otra parte, la mezcla con un 20 %p/p aparenta tener una segunda transición aunque ambas son poco perceptibles. Sin embargo, para ningún caso es posible asegurar la efectividad de la compatibilización sin antes realizar un análisis de la performance mecánica y la morfología. Esto indicaría la baja miscibilidad del SBS con la mezcla que contiene ABS como componente mayoritario.

Las propiedades mecánicas a flexión ( $E$ ,  $\sigma_u$ ,  $\epsilon_b$  y tenacidad) de las mezclas H20/A80 con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBS se muestran en la Tabla 7.6 y las curvas tensión deformación en la figura 7.14. La tendencia general de la adición del compatibilizante es clara en todas las curvas, mostrando que efectivamente el SBS se comporta como un buen compatibilizante para la mezcla física con ABS como componente mayoritario. El compatibilizante gomoso, flexibiliza (baja  $E$ ) y ablanda (aumenta la ductilidad) notablemente a la mezcla física y ese comportamiento depende de la concentración de SBS agregada. La mezcla con 2 %p/p de SBS (H20/A80-2SBS) presenta una disminución

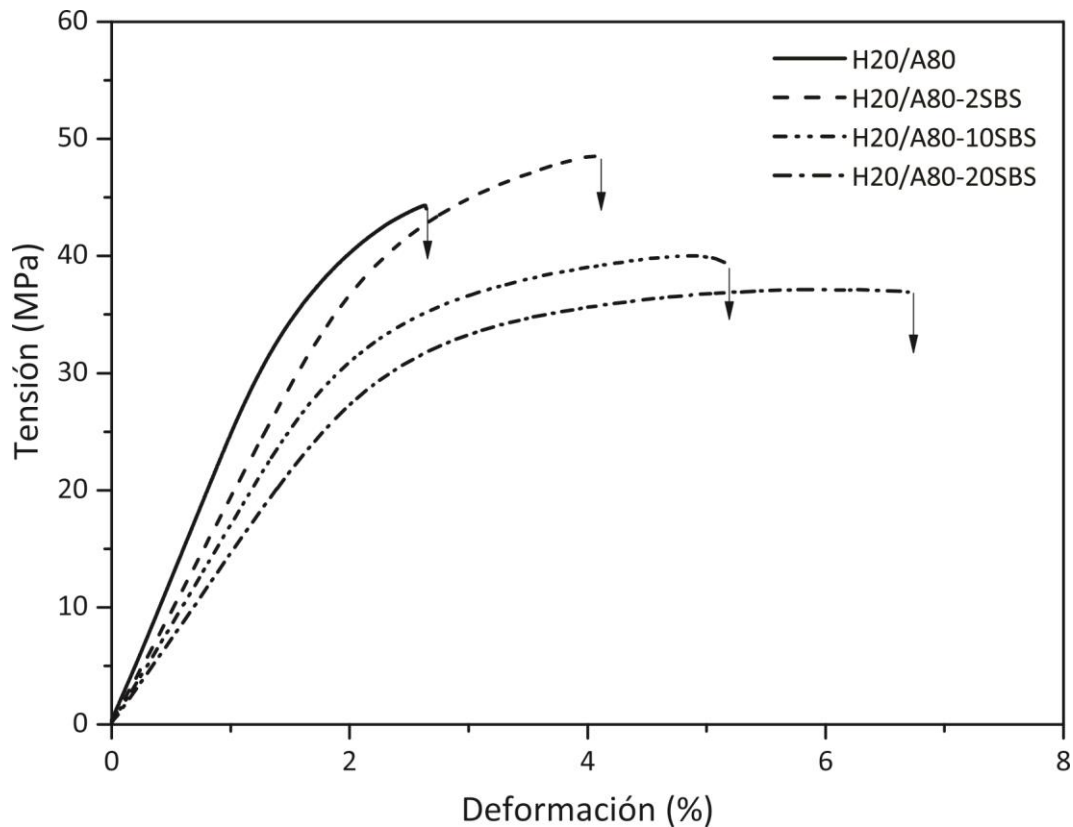
del E de un 20 % que puede ser atribuida a la adición de un componente dúctil a la matriz polimérica. La  $\sigma_u$  aumenta un 10 % mientras que la  $\epsilon_b$ , un 60 %, consecuentemente la tenacidad es un 103 % mayor. La mejora en la elongación indica que el SBS logró llegar a la interface e incrementar la adhesión entre fases, lo que también se ve reflejado en la resistencia mecánica.

La mezcla con un 10 %p/p de SBS presenta un decrecimiento de E y  $\sigma_u$  de, 30 % y 8 % respectivamente, y un aumento de la ductilidad y de la tenacidad del 106 % y 153 % respecto de la mezcla física. Este incremento indica que el SBS logra mejorar la adhesión entre fases aunque posiblemente parte del mismo segregue en fases por sí mismo. Esta inferencia se hace dado que el incremento en ductilidad parece no ser proporcional a la cantidad de compatibilizante agregado.

De forma análoga, el agregado de un 20 %p/p de SBS a la mezcla H20/A80 (H20/A80-20SBS) ocasiona una disminución notable en el E (40 % menor) y la  $\sigma_u$  (15 % menor). Por otra parte, la  $\epsilon_b$  se incrementó notablemente (142 %). Consecuentemente la tenacidad aumentó un 212 %. La justificación para este comportamiento es idéntica que para el agregado del 10 %p/p, sólo que en este caso se estaría segregando más cantidad de SBS que en el anterior, dado que el comportamiento final de la mezcla es mucho más dúctil y blando. De esta discusión parece ser que el SBS es un compatibilizante relativamente bueno para las mezclas con mayor contenido de ABS. Sin embargo los mejores resultados se obtienen con el agregado de grandes cantidades de copolímero, lo que hace poco viable económicamente a este compatibilizante para materiales RAEE.

**Tabla 7.5** Propiedades mecánicas a flexión en tres puntos de las mezclas H20/A80 con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBS.

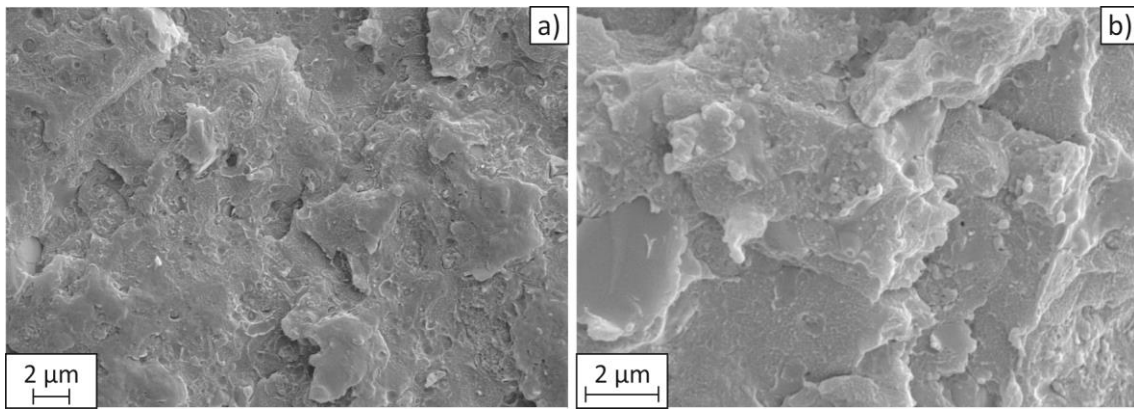
Muestra	E (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	Tenacidad (J/m <sup>3</sup> )
H20/A80	2385 ± 113	43,7 ± 2,7	2,69 ± 0,14	0,67 ± 0,13
H20/A80-2SBS	1888 ± 57	47,6 ± 2,0	4,27 ± 0,61	1,36 ± 0,31
H20/A80-10SBS	1674 ± 109	40,3 ± 2,6	5,63 ± 0,55	1,70 ± 0,25
H20/A80-20SBS	1455 ± 48	37,4 ± 1,1	6,52 ± 0,99	2,09 ± 0,34



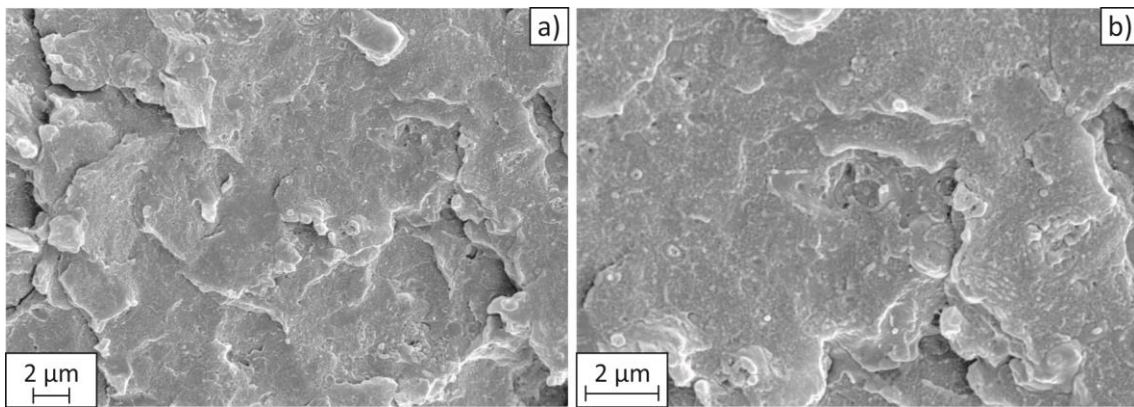
**Figura 7.14** Curvas tensión-deformación de las mezclas H20/A80 con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBS (ensayo de flexión en tres puntos).

En la figura 7.15 se pueden observar las fractografías de la mezcla física con ABS como componente mayoritario. Los bordes de fractura frágiles que se observan en la figura 7.15a (10000x) así como la dispersión y distribución global relativa de fases/cargas que se pueden apreciar en la figura 7.15b (20000x) concuerdan con el comportamiento mecánico de la mezcla física. Es importante aclarar que la morfología de la mezcla ya fue analizada en el Capítulo 6 y se utiliza nuevamente para poder realizar comparaciones con las mezclas que poseen SBS.

En la figura 7.16 se muestran las micrografías de superficie de fractura criogénica de la mezcla H20/A80-2SBS. En la figura 7.16a (10000x) se pueden observar bordes de fractura frágil al igual que la mezcla física. Por otra parte, en la figura 7.16b (20000x) se pueden apreciar algunos dominios con cargas en su interior. Los dominios son de menor tamaño que para el caso de la mezcla H20/A80 y se encuentran bien dispersos en la superficie, la cual es más uniforme. Estos resultados concuerdan con el comportamiento de un material más duro y a su vez dúctil observado en las propiedades mecánicas.



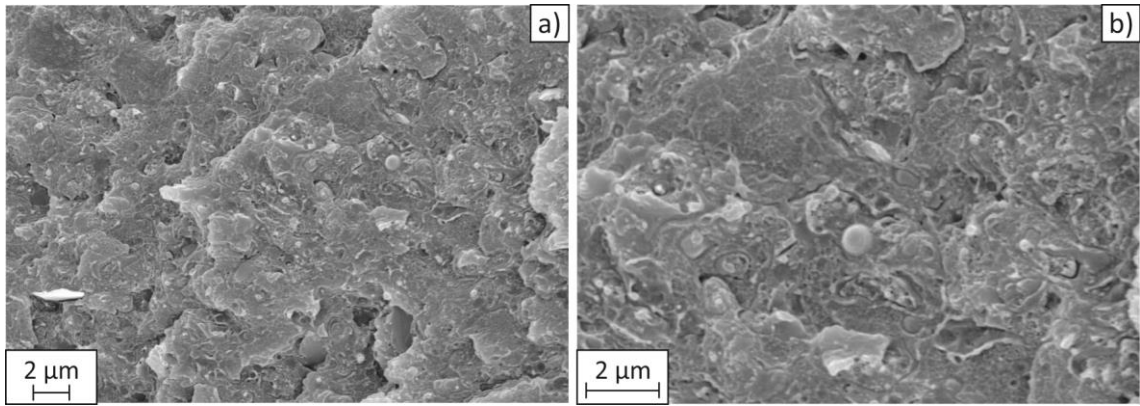
**Figura 7.15** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla física H20/A80 con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.



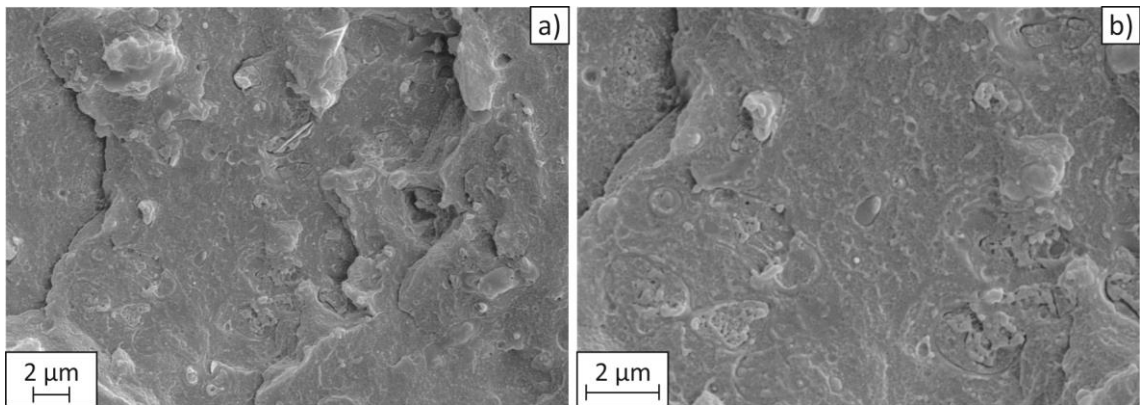
**Figura 7.16** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla H20/A80-2SBS con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.

Las micrografías correspondientes a la mezcla H20/A80-10SBS se muestran en la figura 7.17. Particularmente, en la figura 7.17a (10000x) se puede observar que los bordes de fractura son dúctiles en comparación a la mezcla física y la que posee un menor porcentaje de SBS. En la figura 7.17b (20000x) se pueden ver dominios con una mayor distribución de tamaños que para el caso de la mezcla física, hay dominios muy grandes así como también cargas en el interior de alguno de ellos. Estos resultados corroboran el comportamiento mecánico de la mezcla con un 10 %p/p de SBS.

La figura 7.18 muestra las fractografías correspondientes a la mezcla H20/A80-20SBS. En la figura 7.18a (10000x) se pueden apreciar bordes de fractura más dúctil que para el caso de la mezcla con un 10 %p/p. En la figura 7.18b (20000x) se puede ver una superficie más uniforme y gomosa, con mayor tamaño de dominios. Esto concuerda con el comportamiento mecánico, siendo la mezcla más dúctil y blanda.



**Figura 7.17** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla H20/A80-10SBS con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.



**Figura 7.18** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla H20/A80-20SBS con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.

#### 7.4 Conclusiones parciales

En lo que respecta a la compatibilización de las mezclas con distintas proporciones de HIPS/ABS provenientes de RAEE con la adición de SBS, es posible concluir que:

Para el caso de la mezcla física con mayor contenido de HIPS la mejor performance del SBS se obtuvo con el agregado de un 20 %p/p del mismo. Este resultado indica efectividad del SBS como compatibilizante aunque dicha cantidad presenta una opción económicamente inviable. Desde el punto de vista del reciclado no tiene sentido agregar 20 %p/p de un material virgen.

Para el caso de la mezcla con cantidades equitativas de HIPS/ABS, a baja concentración el SBS actuó de manera efectiva como compatibilizante. La mezcla con solo un 2 %p/p

logró incrementar la resistencia y dureza, y su vez mantener la ductilidad de la mezcla física. Mientras que los resultados obtenidos a concentraciones mayores no indican buena compatibilización.

Por último, para el caso de la mezcla con ABS como componente mayoritario se obtuvieron buenos resultados con todas las concentraciones de SBS analizadas.

Consecuentemente, el SBS es un copolímero a seguir estudiando como compatibilizante mejorando el mezclado con los polímeros base. Es decir poniendo en contacto más íntimamente los polímeros RAEE con concentraciones de hasta 5 %p/p en un extrusor de doble tornillo o en uno de simple tornillo con mejoramiento de flujo extensional [*Brandrup et al., 1998, Manas-Lozower, 2009*].

## **Capítulo 8:**

Resultados y discusión V.

Compatibilización de mezclas  
de HIPS y ABS RAEE con SAN







*En este capítulo se discuten los resultados obtenidos de la compatibilización de mezclas de HIPS/ABS RAEE por adición de SAN. Se realizó un estudio exploratorio con dos concentraciones extremas de compatibilizante, 2 %p/p y 20 %p/p, para cada una de las tres proporciones de HIPS/ABS. Los resultados de la compatibilización se analizan comparativamente respecto de la mezcla física, teniendo en cuenta la variación de la concentración de SAN. Los resultados se discuten, integrando la caracterización térmica con la mecánica y la morfológica de modo tal de determinar la eficacia de este copolímero como compatibilizante discutiendo las razones que llevan a las conclusiones.*

Inicialmente, como en todas las mezclas preparadas en este trabajo, se verificó que durante el mezclado los materiales no habían sufrido degradación por oxidación. Para ello se compararon los espectros FTIR de todas las mezclas con los de los materiales base. En todos los casos no se notó un incremento significativo en la intensidad de la banda correspondiente a carbonilos en la región entre 1720 y 1740  $\text{cm}^{-1}$ , por lo que se infiere que el mezclado en las condiciones elegidas, aún con un material de mayor viscosidad como el SAN, no produce oxidación.

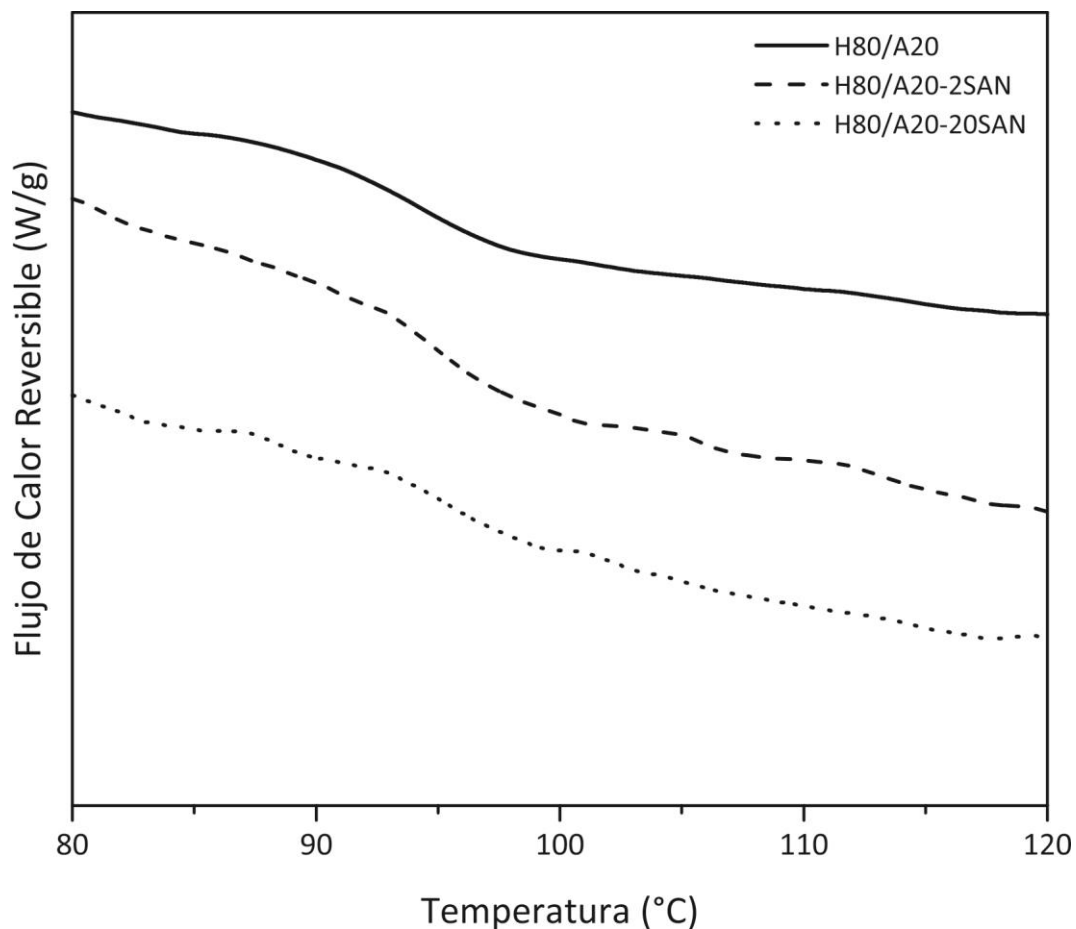
### **8.1. Mezclas con HIPS como componente mayoritario (H80/A20)**

En la Tabla 8.1 se listan los valores de temperatura de transición vítrea ( $T_g'$  y  $T_g''$ ) de las mezclas H80/A20 con el agregado de 0, 2 y 20 %p/p de SAN calculados a partir de los termogramas de la figura 8.1 donde se presenta el flujo de calor reversible en función de la temperatura medidos por MDSC. Las variaciones en los valores de la  $T_g'$  introducidos por la presencia de SAN ( $T_g$ : 105,5 °C) como compatibilizante tienden a incrementarla levemente cuando se agrega un 2 %p/p de compatibilizante, identificándose sólo una transición en el termograma, lo que daría indicios de compatibilización. Sin embargo el agregado de un 20 %p/p de SAN, se refleja en una neta separación de las transiciones. Así en el termograma se identifican dos valores: 95,6 °C y 102,1 °C,  $T_g'$  y  $T_g''$  respectivamente. El primero puede asociarse a la fase de estireno proveniente principalmente del HIPS, en tanto que la segunda transición estaría más asociada con la fase acrilonitrilo, más rígida y proveniente tanto del ABS como del SAN. De estos resultados se puede inferir que, en el primer caso, la mezcla no parece haber cambiado su “estado de compatibilización” respecto de la mezcla

física dado que su transición es muy similar. En tanto que en el segundo caso, claramente las transiciones se separan aunque permanecen más cercanas entre sí que en los materiales base (mezcla H80/A20 y SAN), por lo que este método no es conclusivo respecto de la efectividad de la compatibilización para estos complejos sistemas. Para poder concluir se lleva a cabo el análisis mecánico y morfológico complementario y comparativo con la mezcla física correspondiente, acorde con la metodología seguida en todo este trabajo de tesis.

**Tabla 8.1** Temperaturas de transición vítrea de las mezclas H80/A20 con 0, 2 y 20 %p/p de SAN

Muestra	$T_g'$ (°C)	$T_g''$ (°C)
H80/A20	94,2	--
H80/A20-2SAN	94,8	--
H80/A20-20SAN	95,6	102,1

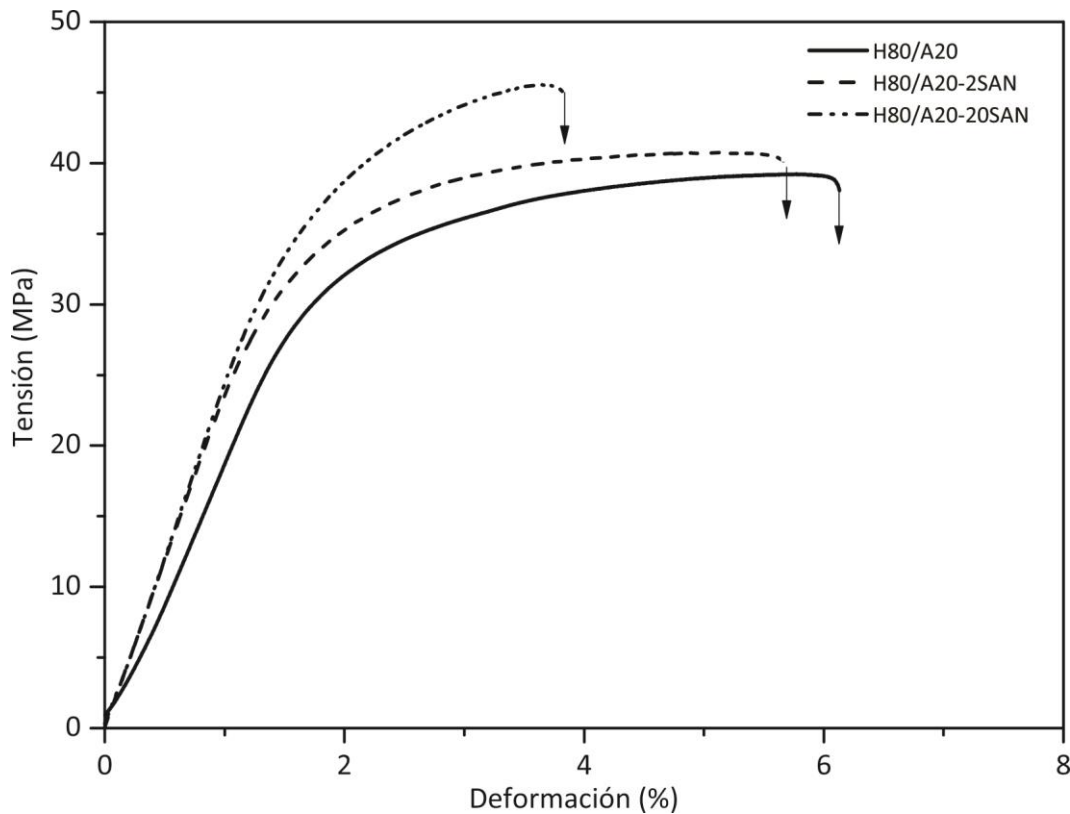


**Figura 8.1** Termogramas (Exo up) correspondientes al flujo de calor reversible de las mezclas H80/A20 con 0, 2 y 20 %p/p.

En la Tabla 8.2 se presentan las propiedades mecánicas de flexión ( $E$ ,  $\sigma_u$ ,  $\epsilon_b$  y tenacidad) de la mezcla H80/A20 con 0, 2 y 20 %p/p de SAN, medidas según norma ASTM D970-03, en tanto que en la figura 8.2 se incluyen curvas representativas que permiten analizar el comportamiento tensión-deformación de todas las muestras sometidas a esfuerzos de flexión. La presencia de un 2 %p/p de SAN rigidiza notablemente a la mezcla física generando un incremento del 13 % en el módulo elástico. Este aumento no sólo está relacionado con la inclusión de un material más rígido, pues en ese caso el aumento sería del orden del 1 % (aproximación por predicción de la regla de las mezclas) y su incremento es notablemente mayor. Esto indicaría que la fase AN del SAN se asocia con las del ABS generando partículas de mayor tamaño y a su vez, como el ABS es un copolímero, “arrastrarían” con ellas a las de butadieno dejando más “libres” a las cargas minerales, es decir, estas no quedarían pseudo encapsuladas por las partículas gomosas rigidizando efectivamente al material. Estas hipótesis se corroborarán más adelante a partir del estudio morfológico. A su vez, la resistencia mecánica se ve aumentada en un 7 % por la inclusión de un 2 %p/p de SAN a la mezcla. Teniendo en cuenta que  $\sigma_u$  es una propiedad donde la deformación comienza a tener influencia y da idea de la adhesión, pareciera ésta mejorarse. Sin embargo, no aumenta la ductilidad de la mezcla compatibilizada, por lo que el incremento en la resistencia mecánica podría justificarse como la fuerza necesaria para deformar una fase más dura, que a su vez haya migrado a la interface, sin conseguir una mejora sustancial de la ductilidad.

**Tabla 8.2** Propiedades mecánicas a flexión en tres puntos de las mezclas H80/A20 con 0, 2 y 20 %p/p de SAN.

Muestra	E (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	Tenacidad (J/m <sup>3</sup> )
H80/A20	1946 ± 112	37.4 ± 2.0	5.90 ± 0.33	1.81 ± 0.15
H80/A20-2SAN	2195 ± 106	40.1 ± 0.9	5.82 ± 0.37	1.91 ± 0.11
H80/A20-20SAN	2357 ± 123	42.4 ± 2.4	3.71 ± 0.31	1.15 ± 0.13



**Figura 8.2** Curvas tensión-deformación de las mezclas H80/A20 con 0, 2 y 20 %p/p de SAN (ensayo de flexión en tres puntos).

Razones análogas a las anteriores permiten justificar el comportamiento mecánico de las mezclas a las que se les adicionó un 20 %p/p de SAN. La mezcla compatibilizada presenta un neto aumento de la rigidez y la dureza. El incremento del módulo es de 20 %, del orden del doble del que predice la regla de las mezclas, en tanto que la resistencia mecánica aumenta 13,5 % y la ductilidad baja en un 27 % respecto de la mezcla física. Claramente el componente más rígido y duro está en exceso justificando este comportamiento y no compatibilizando a la mezcla, sino endureciéndola

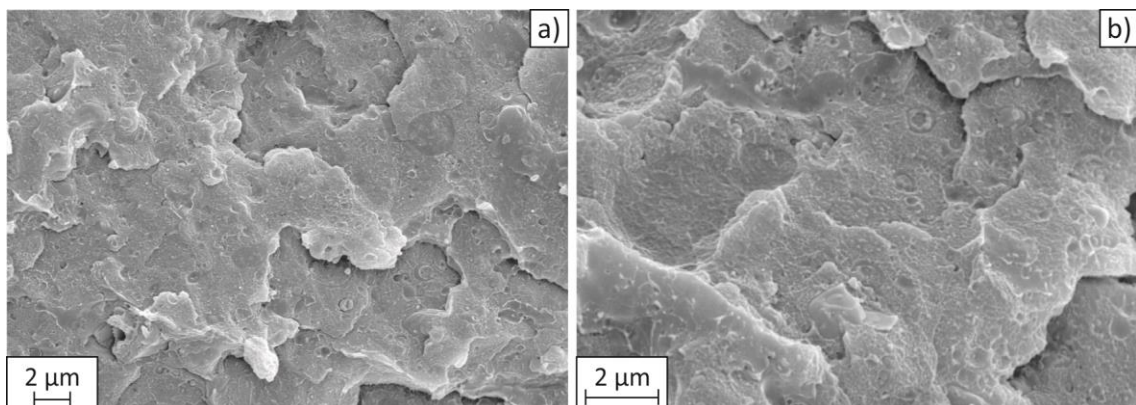
En la figura 8.3 se presentan micrografías SEM de la superficie de fractura criogénica correspondientes a la mezcla física H80/A20. En lo que respecta a la morfología de la mezcla, en la figura 8.3a (10000x) es posible notar la falta de bordes de fractura pronunciados evidenciando el comportamiento dúctil de la misma. Por otra parte, en la figura 8.3b (20000x) se pueden observar dominios de diferente naturaleza, como se describieron en las figuras 6.6a y 6.6b, y que también se encuentran bien dispersos y

distribuidos. Es importante aclarar que estos resultados fueron discutidos en el Capítulo 6.

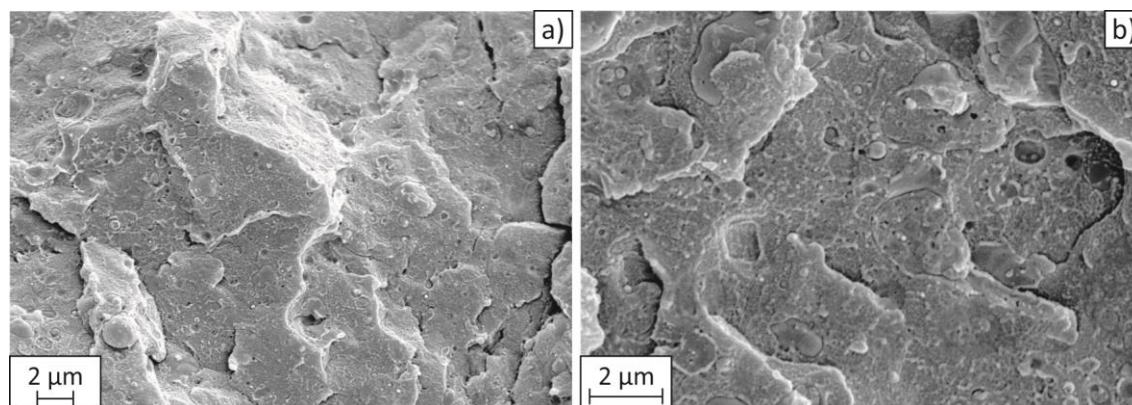
La figura 8.4 muestra las fractografías correspondientes a la mezcla H80/A20-2SAN. La diferencia con las micrografías anteriores, las de la mezcla física, son netas. El aspecto de esta fractura es netamente frágil, todos los dominios tienen mucho mayor tamaño y los correspondientes a AN parecen tener más preponderancia que en la mezcla física correspondiente. Además, en todos los casos los bordes de los dominios y partículas parecen estar más despegados.

Las micrografías de superficie de fractura criogénica de la mezcla H80/A20-20SAN se muestran en la figura 8.5. La muestra exhibe bordes de fractura considerablemente más frágiles en comparación tanto a la mezcla física como a la mezcla con 2 %p/p de SAN. Los tamaños de los dominios también han crecido notablemente y la dispersión de tamaños es evidente, mostrando neto despegue con el sustrato. La presencia de dominios de mayor tamaño es consistente con la disminución en la elongación.

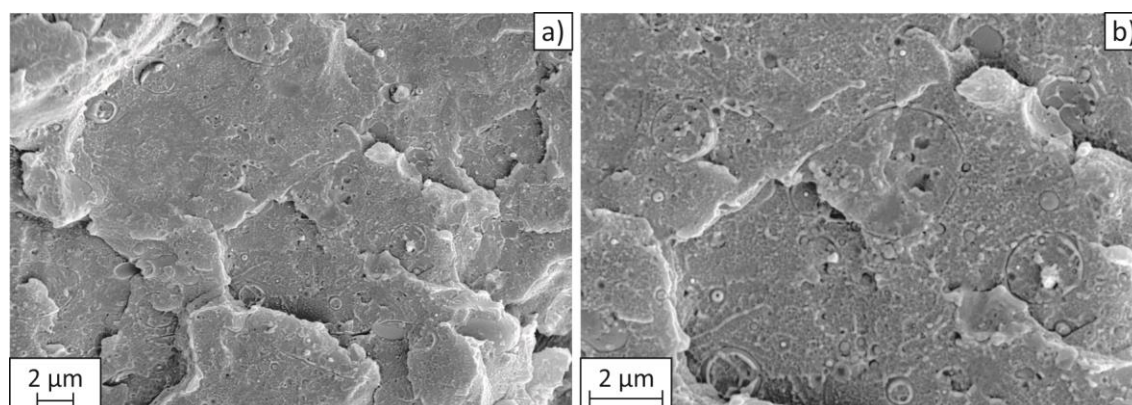
La morfología comparativa de las tres mezclas está completamente de acuerdo con el análisis fenomenológico efectuado y por ende con el comportamiento mecánico medido. El notable crecimiento de los dominios en la mezcla con 20 %p/p de SAN también está de acuerdo con la separación evidente en las  $T_g$  determinadas por MDSC para esta mezcla (Fig. 8.1).



**Figura 8.3** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla física H80/A20 con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.



**Figura 8.4** Micrográficas SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla H80/A20-2SAN con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.



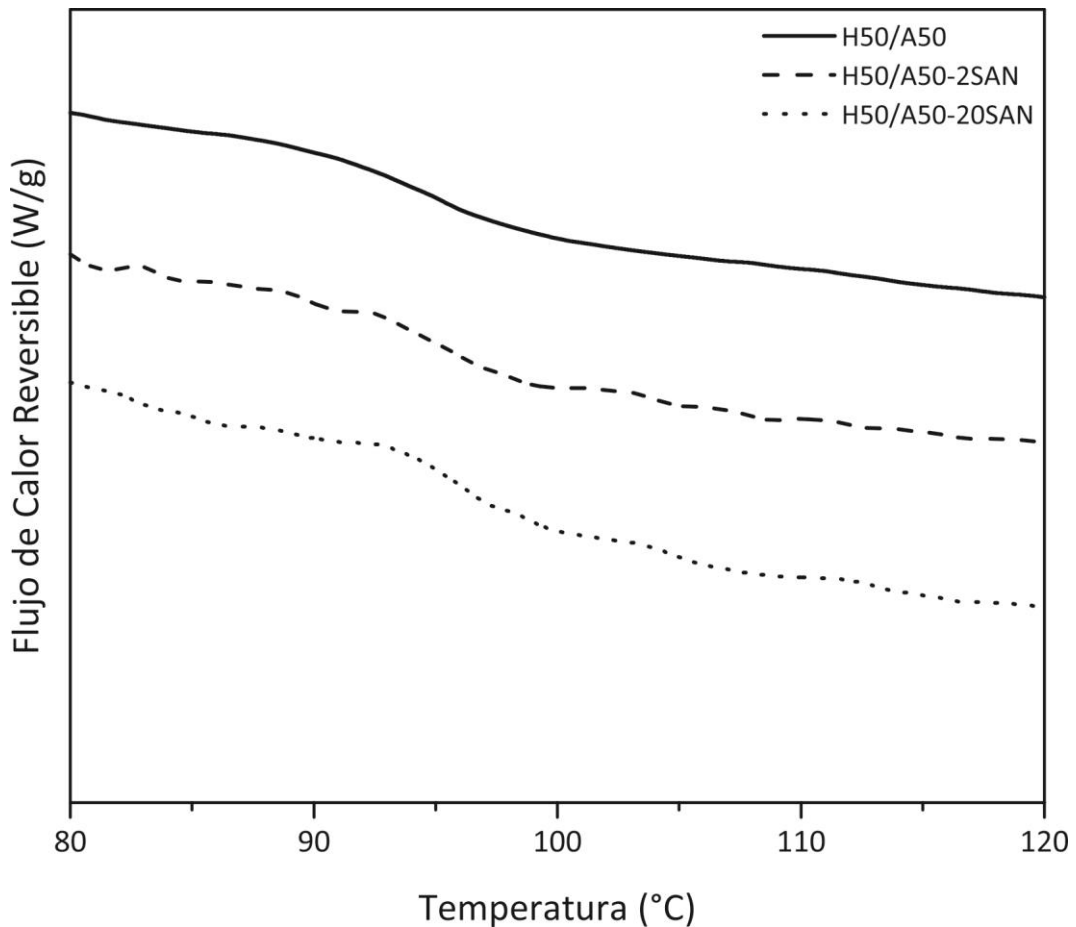
**Figura 8.5** Micrográficas SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla H80/A20-20SAN con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.

## 8.2. Mezclas con igual concentración de HIPS/ABS (H50/A50)

La Tabla 8.3 muestra las temperaturas de transición vítrea ( $T_g'$  y  $T_g''$ ) para las mezclas H50/A50 con 0, 2 y 20 %p/p de SAN calculadas a partir de los termogramas de la figura 8.6, donde se grafica el flujo de calor reversible en función de la temperatura. La  $T_g'$  de la mezcla física H50/A50 es de 94,6 °C mientras que cuando se agrega un 2 %p/p de SAN se incrementa en 1 °C aproximadamente. Sin embargo, cuando la cantidad de SAN aumenta a un 20 %p/p el termograma muestra la separación de las transiciones, encontrándose una a 96,5 °C ( $T_g'$ ) y otra a 104,2 °C ( $T_g''$ ) correspondientes a la contribución del HIPS y del ABS/SAN respectivamente. El comportamiento es esperable y justificable por las razones dadas anteriormente para el caso de la mezcla H80/A20, a su vez incentivado por el hecho de tener mayor concentración total de AN.

**Tabla 8.3** Temperaturas de transición vítrea de las mezclas H50/A50 con 0, 2 y 20 %p/p de SAN.

Muestra	$T_g'$ (°C)	$T_g''$ (°C)
H50/A50	94,6	--
H50/A50-2SAN	95,2	--
H50/A50-20SAN	96,5	104,2

**Figura 8.6** Termogramas (Exo up) correspondientes al flujo de calor reversible de las mezclas H50/A50 con 0, 2 y 20 %p/p de SAN.

La compatibilización de las mezclas sigue siendo incierta a partir de estos resultados, sobre todo en el último caso, donde al separarse netamente las transiciones, la eficiencia del SAN como compatibilizante parece no ser la mejor. Además los termogramas de flujo reversible, que normalmente son muy estables, en esta compleja morfología co-continua y con la inclusión de SAN incluye una serie de ruidos que hacen muy difícil la detección precisa de las transiciones, es decir el ruido se

confunde con ella cuando el flujo de calor involucrado es pequeño. Las conclusiones definitivas se obtendrán desde el análisis del comportamiento mecánico.

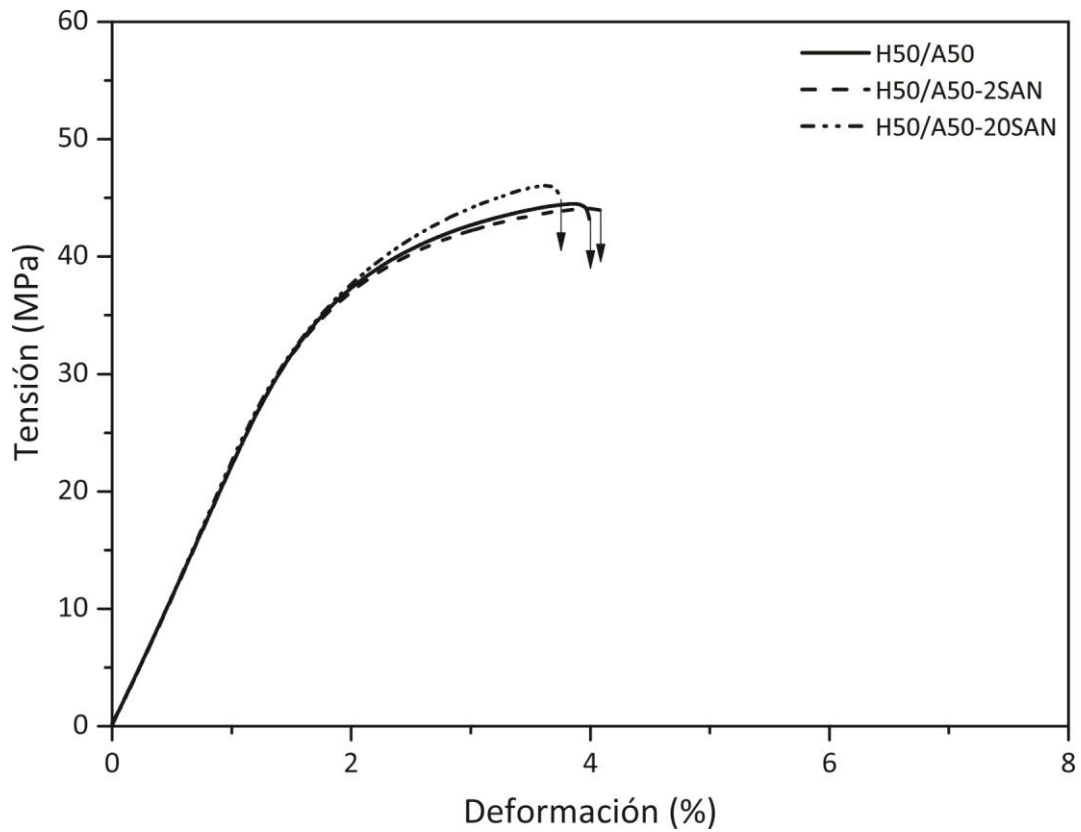
La Tabla 8.4 muestra las propiedades mecánicas de flexión de las mezclas H50/A50 con 0, 2 y 20 %p/p de SAN en tanto que en la figura 8.7 se presentan las curvas representativas del comportamiento tensión-deformación de estas mezclas. El resultado es altamente sorprendente. Las propiedades son iguales (la diferencia cae dentro del error experimental) y las curvas se superponen. La posibilidad de que esto pase entre la mezcla física y la que tiene el agregado del 2 % en peso es posible dado que normalmente las mezclas con concentraciones iguales tienen una morfología co-continua o similar y con tan poca concentración de SAN, si no se da una combinación sinérgica por compatibilización los cambios serían casi indetectables. Claramente el SAN en este caso no compatibiliza pero podría estar asociándose al que contiene la fase ABS que ahora está en un 50 %p/p y por eso pasar desapercibido.

En el caso de la mezcla con 20 %p/p de SAN, la regla de las mezclas predice un aumento del orden del 8 % para la rigidez, que en este caso quedaría incluido en el error experimental. Sin embargo, sí es relativamente notable la presencia del SAN en la resistencia mecánica, la mezcla con 20 %p/p de SAN es relativamente más dura y menos dúctil que la mezcla física. Estas variaciones son mínimas, pero demuestran que el SAN no compatibiliza estas mezclas, sino que, agregado en alta proporción se comporta como un agente de refuerzo leve.

**Tabla 8.4** Propiedades mecánicas a flexión en tres puntos de las mezclas H50/A50 con 0, 2 y 20 %p/p de SAN.

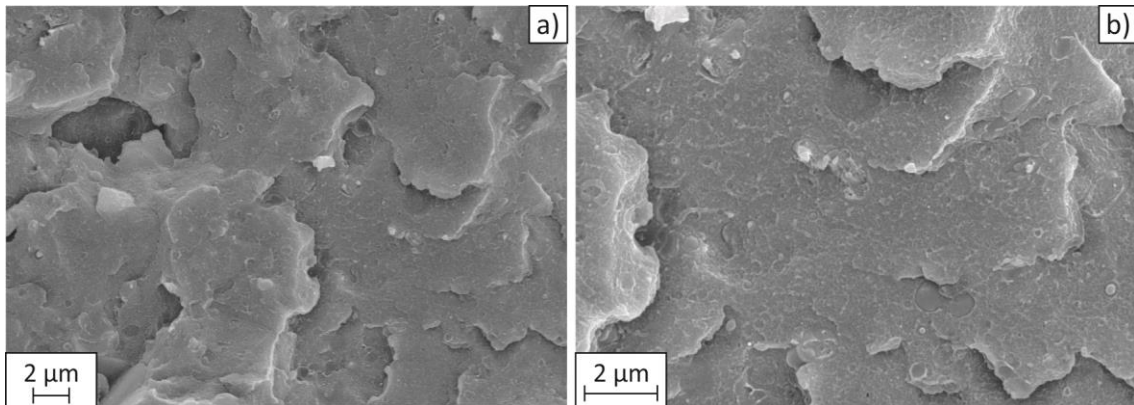
Muestra	E (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	Tenacidad (J/m <sup>3</sup> )
H50/A50	2148 ± 56	43,6 ± 2,3	4,03 ± 0,68	1,40 ± 0,18
H50/A50-2SAN	2036 ± 225	41,0 ± 3,7	4,08 ± 0,37	1,35 ± 0,19
H50/A50-20SAN	2242 ± 123	46,6 ± 2,1	3,78 ± 0,34	1,24 ± 0,19



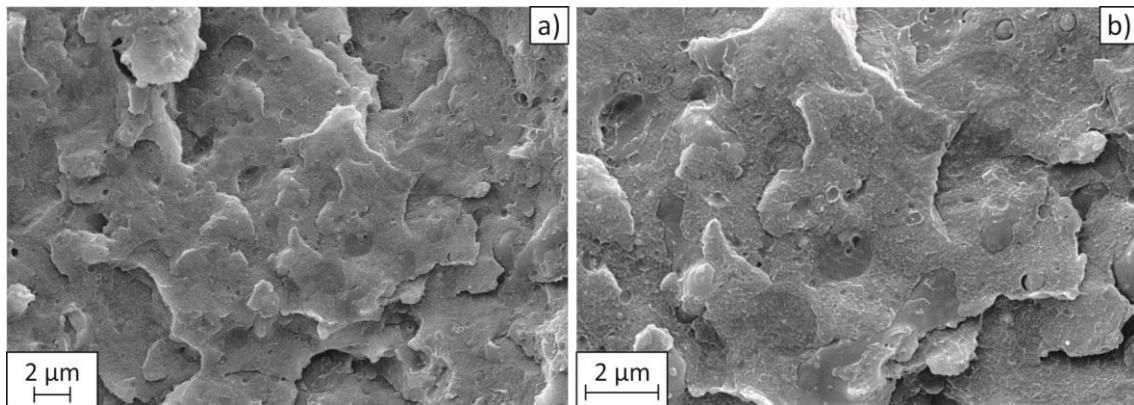


**Figura 8.7** Curvas tensión-deformación de las mezclas H50/A50 con 0, 2 y 20 %p/p de SAN (ensayo de flexión en tres puntos).

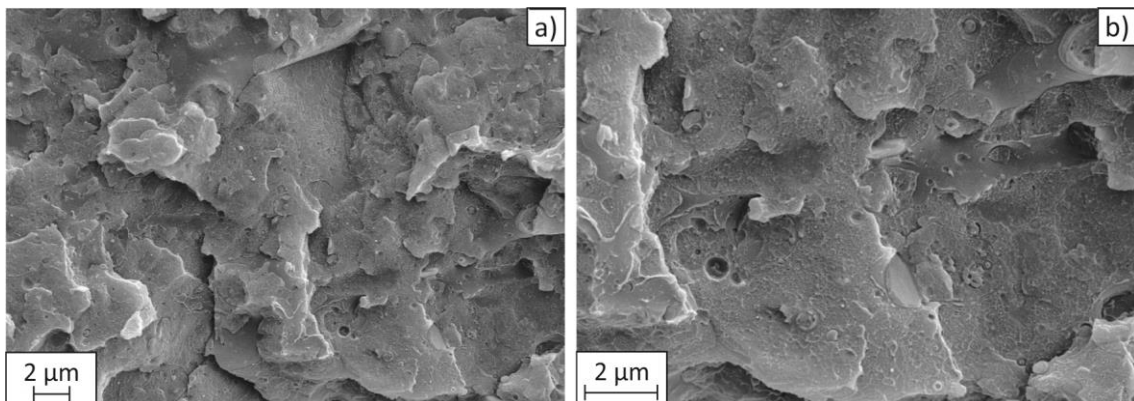
Las figuras 8.8 a 8.10 muestran las micrografías SEM de las superficies crio-fracturadas de la mezcla H50/A50 con 0, 2 y 20 %p/p, respectivamente. Del análisis de las mismas es claro el comportamiento mecánico encontrado. La similitud entre estas superficies es notable. Todas muestran un comportamiento frágil con líneas de fractura que las atraviesan y bordes netos. Éstos son relativamente más marcados en la mezcla con mayor contenido de SAN, como es esperable. El tamaño de los dominios también crece, haciéndose evidentes en la figura 8.10 los grandes dominios de AN a diferencia de las otras.



**Figura 8.8** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla física H50/A50 con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.



**Figura 8.9** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla H50/A50-2SAN con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.



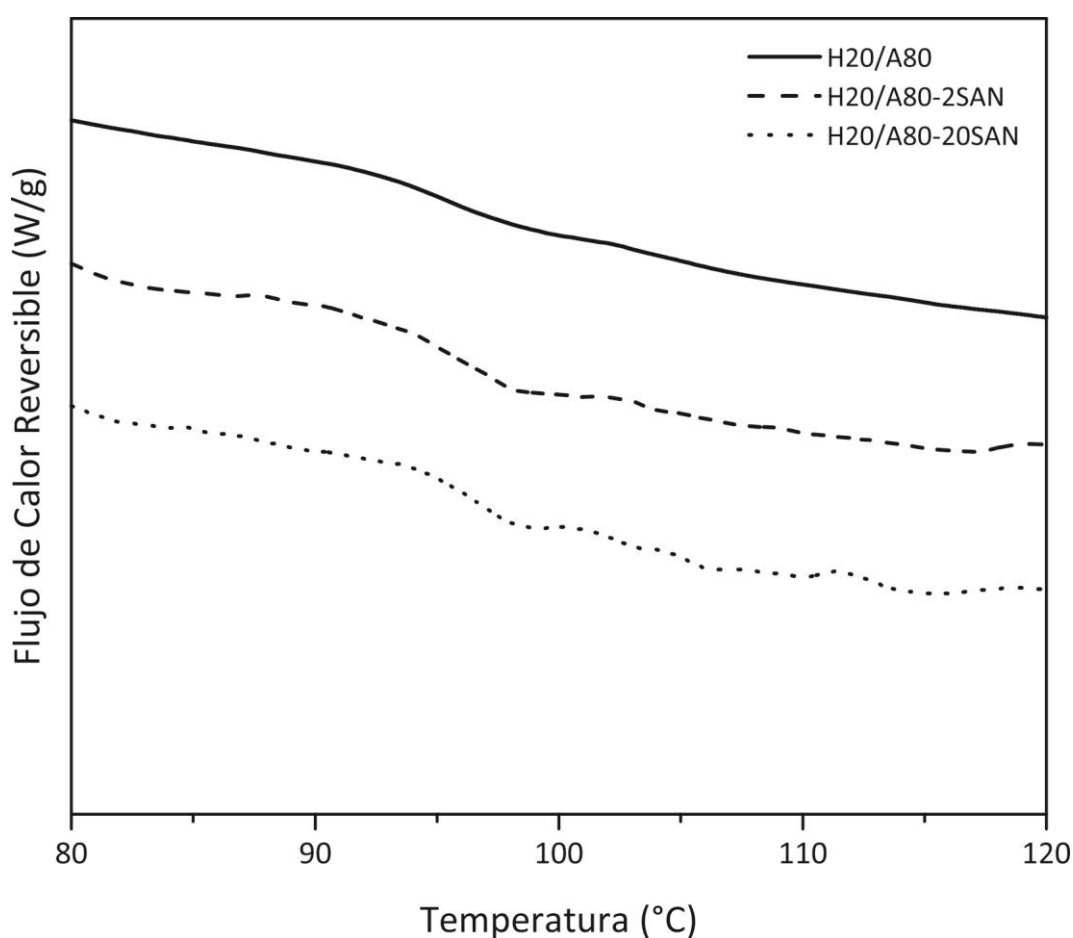
**Figura 8.10** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla H50/A50-20SAN con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.

### 8.3. Mezclas con ABS como componente mayoritario (H20/A80)

Las temperaturas de transición vítrea ( $T_g'$  y  $T_g''$ ) correspondientes a las mezclas H20/A80 con 0, 2 y 20 %p/p de SAN se presentan en la Tabla 8.5 y fueron calculadas a partir de los termogramas MDSC de la figura 8.11 de los flujos de calor reversible en función de la temperatura. En estas mezclas, en todos los casos se definen al menos dos transiciones vítreas correspondientes a la fase estirénica ( $T_g'$ ) y la fase AN

**Tabla 8.5** Temperaturas de transición vítrea de las mezclas H20/A80 con 0, 2 y 20 %p/p de SAN

Muestra	$T_g'$ (°C)	$T_g''$ (°C)
H20/A80	94,9	101,2
H20/A80-2SAN	96,3	101,6
H20/A80-20SAN	97,4	101,4



**Figura 8.11** Termogramas (Exo up) correspondientes a los flujos de calor reversible de las mezclas H20/A80 con 0, 2 y 20 %p/p de SAN.

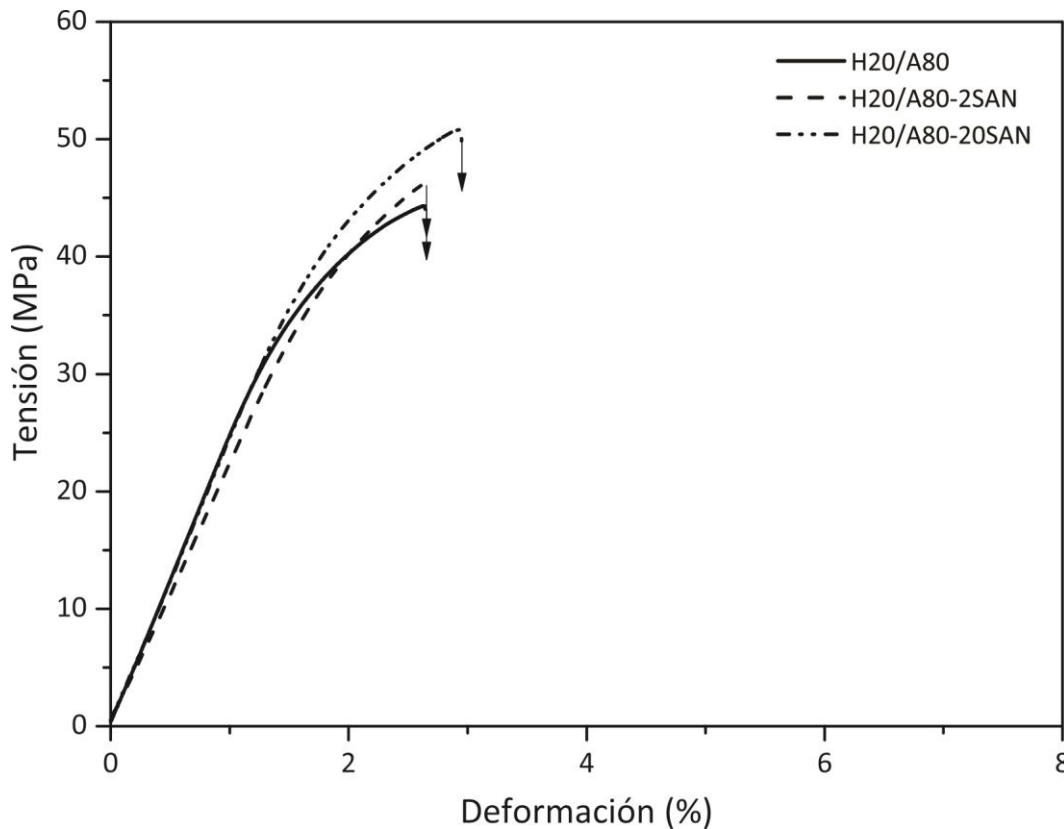
proveniente de la interacción ABS/SAN ( $T_g''$ ). Se puede ver que la  $T_g'$  se incrementa conforme aumenta la cantidad de SAN, mientras que la  $T_g''$  no sufre prácticamente variaciones. Este comportamiento parecería indicar un aumento en la interacción de los componentes con la adición de SAN, ya que a medida que la cantidad de este se incrementa las transiciones se acercan indicando una tendencia unificadora. Sin embargo, estos resultados solo indican mejor interacción y no aseguran la efectividad de la compatibilización con el agregado de SAN como compatibilizante. Para concluir respecto a la compatibilización de las mezclas de ABS como componente mayoritario con el agregado de SAN, se evalúa el comportamiento mecánico de las mezclas.

En la Tabla 8.6 se presentan los valores de las propiedades mecánicas a flexión de las mezclas H20/A80 con 0, 2 y 20 %p/p de SAN, en tanto que en la figura 8.12 se muestran curvas representativas del comportamiento tensión-deformación bajo esfuerzo de flexión de las mismas mezclas.

Es posible apreciar que para con el agregado de un 2 %p/p (H20/80-2SAN) el E presenta una disminución del 11 % en tanto que la  $\sigma_u$  sufre un incremento que cae dentro del margen de error. En cuanto a la ductilidad, la misma no presenta variaciones al igual que la tenacidad. Esto deja en claro que el SAN termina gobernando el comportamiento final de la mezcla, sin embargo la disminución del E puede estar relacionada a una redistribución de las cargas, la fase AN del SAN y la fase gomosa. Se vislumbran dos posibilidades que hagan que se flexibilice la mezcla H20/A80 cuando se agrega SAN, que este copolímero interactúe con la fase gomosa (Bu) y esta se redistribuya encapsulándola y/o encapsulando a las cargas. El efecto en ambos casos sería el mismo, bajar la contribución de la fase rígida al módulo elástico. En cualquiera de los casos la ductilidad no mejoraría y es lo que sucede. En la medida que se agregue más SAN, se prevé que este además de contribuir a los fenómenos descritos, segregue en fases independientes que contrarresten el efecto de la fase gomosa y aumente la rigidez. Del análisis del comportamiento mecánico y las propiedades de las mezclas cuando se adiciona un 20 %p/p de SAN, puede observarse que E no cambia respecto de la mezcla física mientras que la  $\sigma_u$  aumenta un 14 % y la  $\epsilon_b$  un 12 %. La curva correspondiente a la mezcla con un 20 %p/p de SAN se solapa

**Tabla 8.6** Propiedades mecánicas a flexión en tres puntos de las mezclas H20/A80 con 0, 2 y 20 %p/p de SAN.

Muestra	E (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	Tenacidad (J/m <sup>3</sup> )
H20/A80	2385 ± 113	43,7 ± 2,7	2,69 ± 0,14	0,67 ± 0,13
H20/A80-2SAN	2145 ± 119	45,4 ± 3,8	2,67 ± 0,41	0,70 ± 0,19
H20/A80-20SAN	2351 ± 113	49,8 ± 4,9	3,01 ± 0,51	0,94 ± 0,27

**Figura 8.12** Curvas tensión-deformación de las mezclas H20/A80 con 0, 2 y 20 %p/p de SAN (ensayo de flexión en tres puntos).

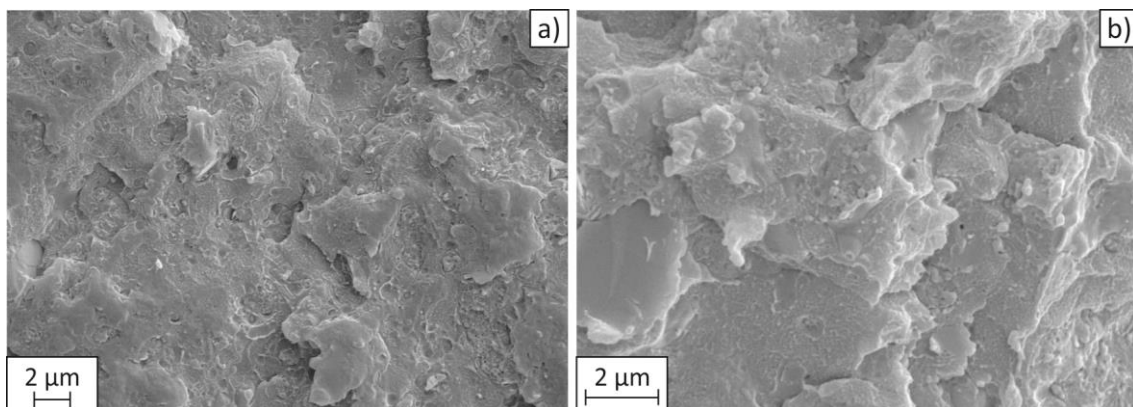
perfectamente con la de la mezcla física a bajas deformaciones. A deformaciones mayores se vuelve superior. Estos resultados están completamente de acuerdo con la hipótesis planteada para justificar el comportamiento de las mezclas cuando varía la concentración de SAN agregada.

En la figura 8.13 se pueden observar las fractografías de la mezcla física con ABS como componente mayoritario. Los bordes de fractura frágiles que se ve en la figura 8.13a (10000x) así como la dispersión y distribución global relativa de fases/cargas que se

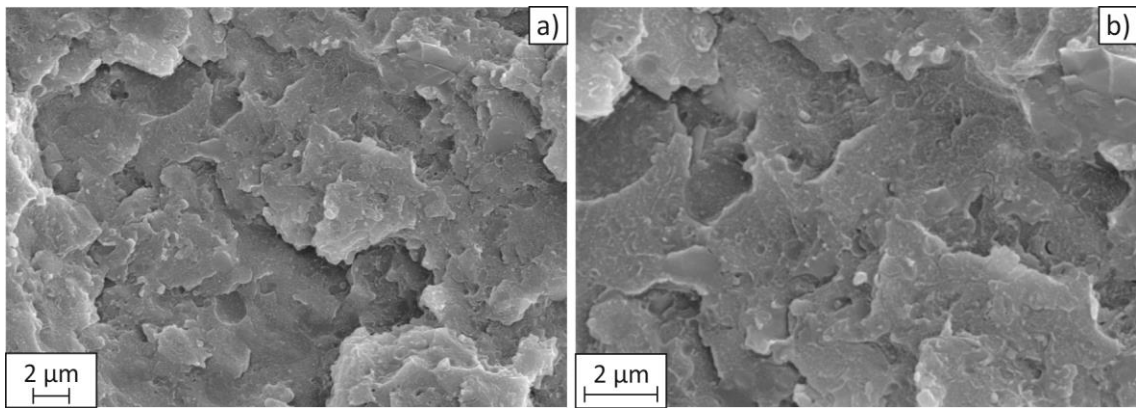
pueden apreciar en la figura 8.13b (20000x) concuerdan con el comportamiento mecánico observado. Es importante aclarar que la morfología de la mezcla ya fue analizada en el Capítulo 6 y se utiliza nuevamente para poder realizar comparaciones con las mezclas que poseen SAN.

La figura 8.14 presenta las fractografías correspondientes a la mezcla H20/A80-2SAN. Particularmente, en la figura 8.14a (10000x) no parece haber diferencias morfológicas netas con la mezcla física. Sin embargo, en la micrografía a mayor magnificación (20000x) como la que se presenta en la figura 8.14b, se observan diferencias acordes con el comportamiento mecánico. Los dominios de AN se distribuyen más homogéneos en tamaño y las cargas parecen estar más “desnudas” porque se hacen visibles.

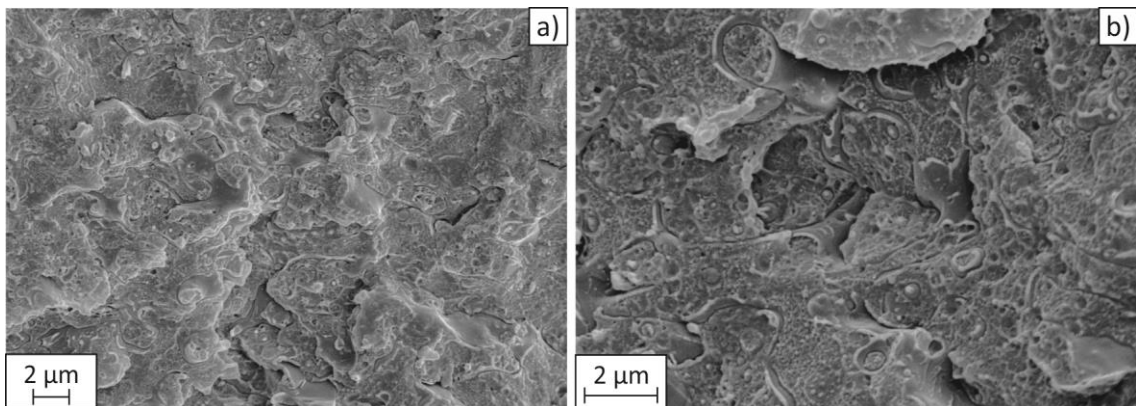
En la figura 8.15 se muestran las micrografías correspondientes a la mezcla con mayor contenido de SAN, H20/A80-20SAN. La morfología observada es completamente distinta a la de la mezcla física y a la del agregado del 2 %p/p de SAN. La fractura evidencia una segregación neta de fases con baja adhesión con el sustrato, a la vez que tiene un aspecto frágil, lo que condice con el comportamiento mecánico encontrado y con la hipótesis que se propuso para explicarlo.



**Figura 8.13** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla física H20/A80 con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.



**Figura 8.14** Micrográficas SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla H20/A80-2SAN con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.



**Figura 8.15** Micrográficas SEM de la superficie de fractura criogénica de la mezcla H20/A80-20SAN a magnitudes de a) 10000x y b) 20000x.

#### 8.4. Conclusiones parciales

Del estudio correspondiente a la compatibilización de mezclas de HIPS/ABS mediante el agregado de SAN como compatibilizante, es posible concluir que para ninguna mezcla física se obtuvo una compatibilización efectiva. Para el caso de la mezcla con HIPS como componente mayoritario, los resultados muestran al SAN como un buen agente de refuerzo en bajas concentraciones (2 %p/p), lo cual puede tenerse en cuenta para otras aplicaciones.

En lo que respecta a la mezcla con cantidades equitativas de HIPS/ABS y la que posee ABS como componente mayoritario, el agregado de SAN no muestra mejoras considerables ni como agente de refuerzo.





## **Capítulo 9:**

Resultados y discusión VI.

Compatibilización de mezclas  
de HIPS y ABS RAEE con SBR





*En este capítulo se discuten los resultados obtenidos de la compatibilización de mezclas de HIPS/ABS provenientes de RAEE por adición de SBR. Se realizó un estudio exploratorio con tres concentraciones de compatibilizante, 2, 10 y 20 %p/p, para cada una de las dos proporciones de HIPS/ABS, 80/20 y 20/80. Los resultados de la compatibilización se analizan comparativamente respecto de la mezcla física, teniendo en cuenta la variación de la concentración de SBR y sus interacciones con cada fase. La discusión se hace a partir de resultados de caracterización térmica, mecánica y morfológica, lo que permite determinar la eficacia de este copolímero como compatibilizante, analizando los fenómenos que llevan a las conclusiones.*

En este capítulo se analiza la compatibilización de SBR sobre mezclas con un componente mayoritario. No se incluyen resultados de compatibilización de las mezclas con igual cantidad de ABS y HIPS porque no se obtuvieron conclusiones válidas, dada la no repetitividad en los resultados. Las H50/A50 presentaron problemas de mezclado con todas las concentraciones de SBR. Inicialmente se atribuyó al carácter gomoso del compatibilizante, pero no se cuenta con suficiente evidencia, por lo que se continúa investigando este problema.

Como se realizó con todas las mezclas y materiales utilizados en esta tesis, antes de cualquier estudio, se controla si los mismos no sufrieron degradación oxidativa durante su procesado. En tal sentido, las mezclas compatibilizadas con SBR no evidencian cambios en el pico de oxidación (carbonilo, C=O alrededor de  $1730\text{ cm}^{-1}$ ) respecto de los materiales iniciales, lo que es conclusivo de la no oxidación por mezclado en fundido. Aunque el SBR en sí mismo es estable aún a las temperaturas de trabajo como ha sido probado en esta tesis (Cap. 4), aditivos intencionales como el negro de humo, aceites “ayuda procesos” y/o aditivos no intencionales como ácidos orgánicos derivados del proceso de emulsión, podrían influir en su degradación. *Modrow et al.*, [2001] estudiaron la degradación térmica del SBR y la influencia de sus aditivos, demostrando que en el rango de temperaturas y deformaciones usado, el mismo es estable aunque algún aditivo se degrade.

El SBR utilizado en este trabajo contiene aditivos que, de acuerdo a los ensayos termogravimétricos, se degradan a  $160,3\text{ °C}$  (Fig. 4.22) y el mezclado se lleva a cabo a  $180\text{ °C}$ . Por este motivo sería esperable que haya burbujas por volátiles dado que la

concentración ácido es del 6 %p/p aunque no se produzca degradación térmica de los materiales iniciales.

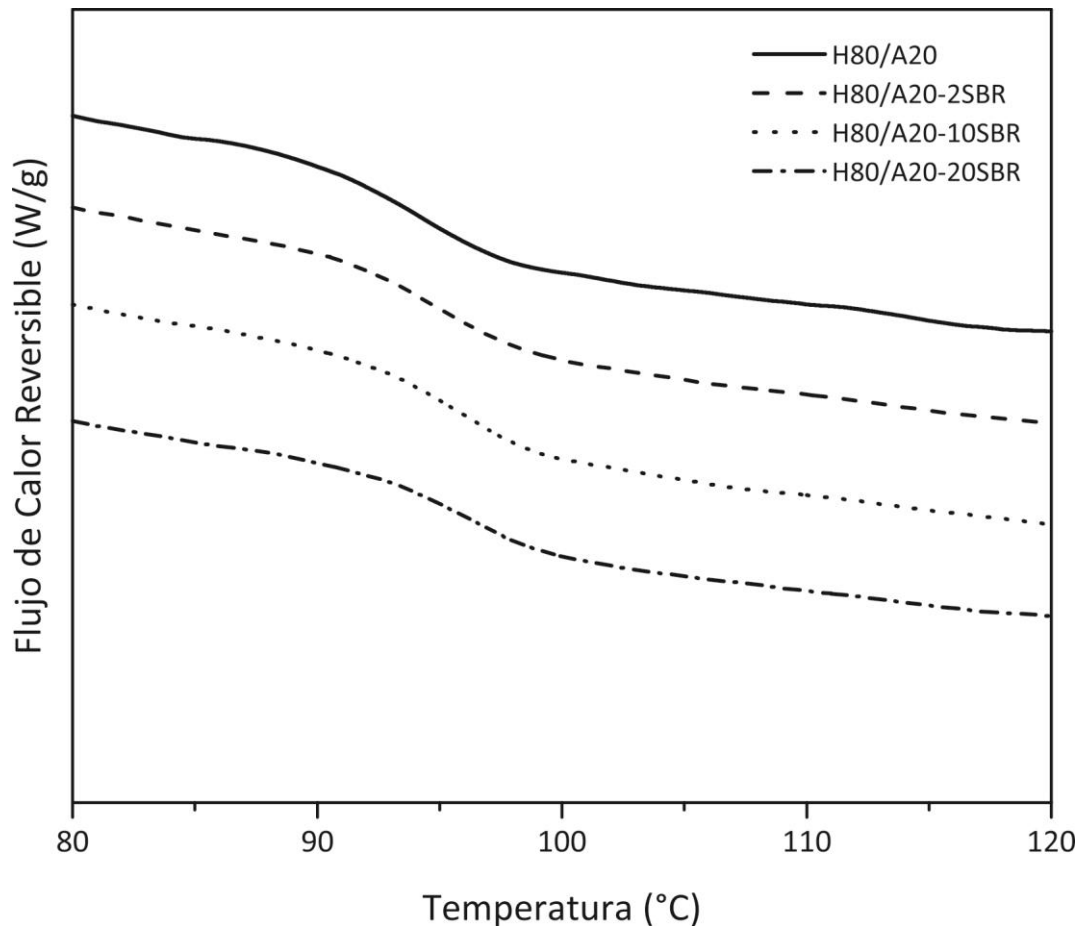
### 9.1. Mezclas con HIPS como componente mayoritario (H80/A20)

La Tabla 9.1 muestra las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) de las mezclas H80/A20 con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBR, calculadas a partir de los termogramas de flujo de calor reversible en función de la temperatura que se presentan en la figura 9.1.

**Tabla 9.1** Temperaturas de transición vítrea de las mezclas H80/A20 con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBR

Muestra	$T_g$ (°C)
H80/A20	94,2
H80/A20-2SBR	94,4
H80/A20-10SBR	95,2
H80/A20-20SBR	95,5

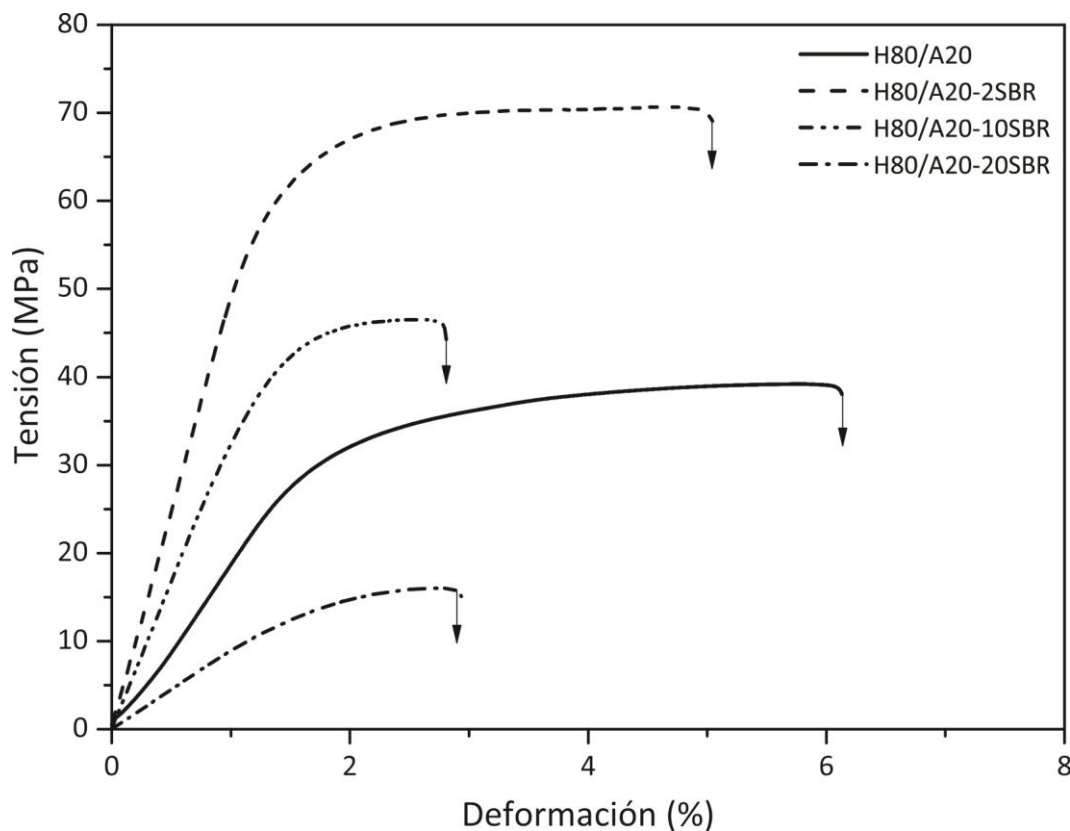
Las variaciones en la  $T_g$  son pequeñas, como máximo 1,3 °C por inclusión de un 20 %p/p de SBR. Si bien esta diferencia es leve y podría asumirse como un error, en los termogramas es claro que la tendencia incremental es neta. Este comportamiento no es esperado dado que la  $T_g$  del SBR es cercana a una temperatura de -40 °C. Sin embargo, en la literatura se han reportado trabajos dónde la interacción entre cargas, como nanosílica, con SBR aumenta la  $T_g$  de este último [*Freakly y Sirisinha, 1997; Pechuari et al., 2015*]. Teniendo en cuenta la complejidad del sistema involucrado en este trabajo, la diversidad de cargas y de componentes de los copolímeros base, estos antecedentes sólo son indicativos de que podría haber una interacción y por ende una compatibilización. Sin embargo, las conclusiones de la literatura no son directamente aplicables al caso bajo estudio. Debería llevarse a cabo un análisis básico específico para poder probarlo y comprender acabadamente la fenomenología involucrada. Pero ese estudio no es pertinente con el objetivo de este trabajo de tesis y se plantea como trabajo futuro.



**Figura 9.1** Termogramas (Exo up) correspondientes al flujo de calor reversible de las mezclas H80/A20 con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBR.

La compatibilización efectiva del SBR, que es el objetivo de este trabajo, se analizó estudiando las propiedades mecánicas a flexión de las mezclas H80/A20 con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBR. Los resultados del comportamiento mecánico se presentan en la figura 9.2 y las propiedades se resumen en la Tabla 9.2. Se puede observar que cuando a la mezcla física se le agrega una baja concentración de SBR (H80/A20-2SBR), los resultados muestran un gran incremento en la rigidez y resistencia mecánica duplicando sus valores, superando los de las materias primas RAEE en sí mismas. Sin embargo, la ductilidad decrece levemente (17 %), aunque sigue siendo mayor que la del ABS. Estos resultados son muy promisorios dado que con el agregado de sólo el 2 %p/p de SBR a una mezcla con sólo 20 %p/p de ABS se consiguen propiedades muy mejoradas respecto de las del ABS proveniente de RAEE, por lo que su reemplazo en la industria de las carcasas de los AEE es directo.

Las razones que producen este incremento provienen de un “desenmascaramiento” de las cargas por parte de la fase gomosa. Mecánicamente éste sería el mecanismo que permite explicar el aumento de la flexibilidad y la resistencia, así como también la bajada de la ductilidad. Tanto el HIPS como el ABS provenientes de RAEE contienen cargas y fase gomosa. En su mezclado directo, aparentemente se producen migraciones de ambas como se discutió en el capítulo 6, dado que la mezcla física H80/A20 sufre una suerte de auto-compatibilización, es decir las propiedades finales de la mezcla física son mejores que las predichas por la regla de las mezclas y alcanzan las del HIPS proveniente de e-scrap. Esto sólo es posible si existe una redistribución de las fases gomosas y las cargas minerales como se discutió en ese capítulo. *Jančář y Kučera [1990]* y otros autores explican que, en compuestos ternarios, dependiendo de la energía superficial de la carga, el tamaño y el tipo de goma, puede existir encapsulamiento del mineral o no [*Robertson et al., 2008; Doan et al., 2013*].



**Figura 9.2** Curvas tensión-deformación de las mezclas H80/A20 con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBR (ensayo de flexión en tres puntos).

En el caso de las mezclas bajo estudio, el agregado del 2 %p/p de SBR parece producir una suerte de coalescencia con los dominios gomosos de la mezcla y/o una migración y redistribución de las cargas en la matriz estirénica y/o acrílica que incrementa más aún su rigidez y resistencia pero disminuye levemente la elongación, probablemente porque se generan problemas de interface carga/matriz. Además los nuevos dominios formados por la fase gomosa de SBR son pequeños dada la concentración agregada. Así entonces, si se plantea la resultante en pruebas mecánicas en las mezclas con agregado de SBR como la contribución relativa de las cargas, la fase acrílica y la fase gomosa, asumiendo que hay una afinidad entre las fases gomosas iniciales y la agregada que a su vez despojan de goma el entorno de las cargas, se pueden explicar los comportamientos y valores de las propiedades de las mezclas con el 10 %p/p y 20 %p/p de agregado de SBR. En estas últimas, dada las altas concentraciones de fase gomosa, de baja rigidez y resistencia mecánica, la contribución de sus dominios es lo suficientemente alta como para influir en ambas propiedades en forma casi proporcional.

**Tabla 9.2** Propiedades mecánicas a flexión en tres puntos de las mezclas H80/A20 con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBR.

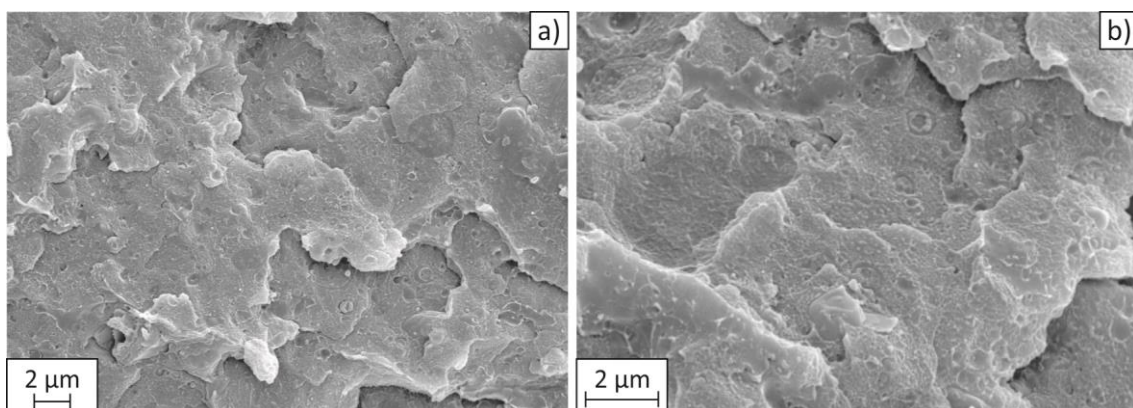
Muestra	E (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	Tenacidad(J/m <sup>3</sup> )
H80/A20	1946 ± 112	37,4 ± 2,0	5,90 ± 0,33	1,81 ± 0,15
H80/A20-2SBR	4751 ± 247	69,2 ± 2,6	4,70 ± 0,54	2,78 ± 0,41
H80/A20-10SBR	3293 ± 334	46,3 ± 3,5	2,99 ± 0,32	1,02 ± 0,22
H80/A20-20SBR	899 ± 53	12,4 ± 5,3	2,07 ± 1,15	0,20 ± 0,18

La mezcla con un 10 %p/p de SBR presenta, respecto de la mezcla física, un incremento del 70 % y 24 % en la rigidez y la resistencia mecánica, respectivamente, y un deterioro del 50 % en la ductilidad, consecuentemente la tenacidad disminuye un 44 %. A su vez, el agregado de un 20 %p/p de SBR produce una disminución en todas las propiedades de la mezcla física H80/A20. Los valores correspondientes a la mezcla H80/A20-20SBR son aproximadamente la mitad de los de la mezcla física. Estos resultados confirman la hipótesis anterior, sin embargo no debe de perderse de vista que la degradación de los aditivos puede estar generando burbujas que afectan negativamente la performance

mecánica. Sin embargo, si esto sucediera, la contribución no parecería ser proporcional a la cantidad de SBR agregada dado que la ductilidad de las mezclas con mayor cantidad de SBR es similar a la del 10 %p/p. Para dilucidar efectivamente las causales reales de la variación de propiedades y validar las hipótesis anteriores se analiza la morfología de todas las mezclas.

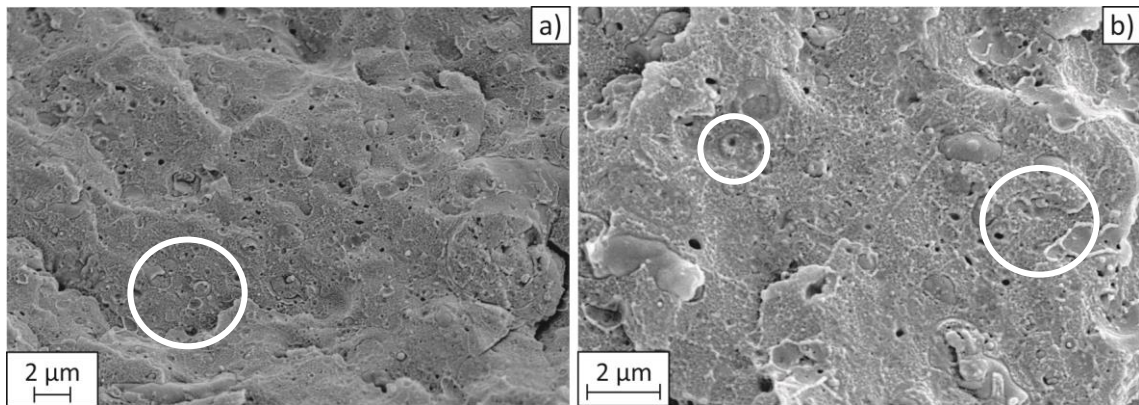
La figura 9.3 muestra las micrografías SEM de la superficie de fractura criogénica de la mezcla física H80/A20 que muestran una típica fractura dúctil con dominios gomosos bien dispersos y distribuidos. Aparentemente la mayoría de las cargas estarían dentro de la matriz o los dominios gomosos pues no se hacen evidente en las micrografías, aunque sí los dominios de AN. Algunos dominios gomosos presentan un comportamiento de tipo “pull-out” con despegue de la matriz.

Las figuras 9.4 a 9.6 muestran las fractografías correspondientes a la mezcla H80/A20 con 2, 10 y 20 % de agregado de SBR. Lo más notable en ellas es la aparición de burbujas y que su tamaño crece con la concentración de SBR agregada, lo que es esperable dado que provienen de la degradación del ácido orgánico como se explicó anteriormente. Las micrografías correspondientes a la mezcla con 2 %p/p tienen un sustrato con aspecto mucho más gomoso que el de la mezcla física, notándose en toda la matriz el “enrollado” de la goma luego de la deformación (círculos en la fig. 9.4a y b), claramente es la influencia de la coalescencia de las distintas partículas gomosas durante el mezclado. Se hacen más notables los dominios de AN (lisos) y se los nota más grandes y despegados de la matriz, lo que también está completamente de acuerdo con el comportamiento mecánico observado.



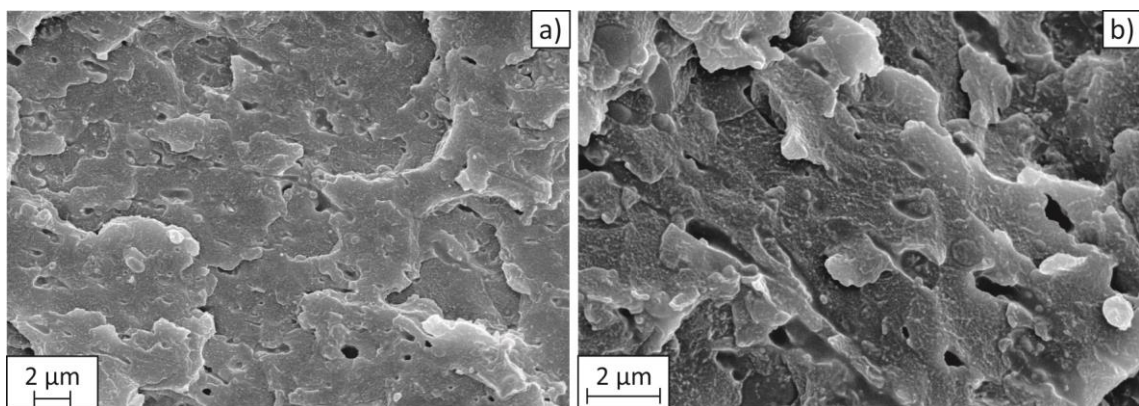
**Figura 9.3** Micrografías SEM de la superficie de fractura criogénica de la mezcla física H80/A20 a magnitudes de a) 10000x y b) 20000x.



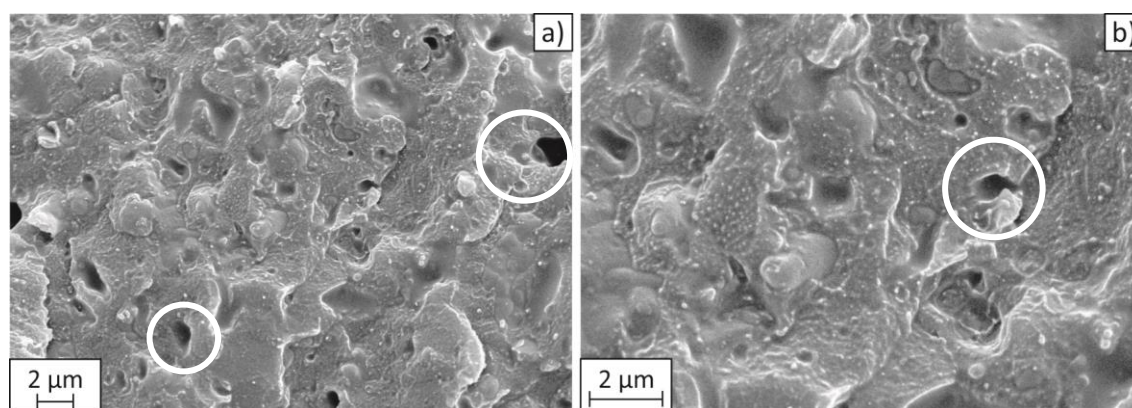


**Figura 9.4** Micrografías SEM de la superficie de fractura criogénica de la mezcla H80/A20-2SBR a magnitudes de a) 10000x y b) 20000x.

Cuando se analiza la figura 9.5, micrografías correspondientes a la mezcla con el 10 %p/p de SBS, el incremento en el tamaño de los dominios gomosos y de las burbujas es evidente, conservándose los tamaños de los de AN. Además el “fondo” se observa menos gomoso y los dominios parecen relativamente más despegados lo que condice con el comportamiento mecánico observado. Sin embargo, las diferencias más grandes con las imágenes anteriores están en las micrografías de la figura 9.6, donde se evidencia que la concentración del 20 %p/p de SBS genera una morfología casi “co-continua” en la fase gomosa, lo que implicaría una mayor ductilidad, pero también se incrementan notablemente las burbujas (cantidad y tamaño) que parecen ser las determinantes de la relativamente baja elongación a rotura, más que el relativo despegue de las cargas, aunque estas se notan a diferencia de las mezclas anteriores (círculos en fig. 9.6) . Esto corrobora la hipótesis de la migración de las mismas.



**Figura 9.5** Micrografías SEM de la superficie de fractura criogénica de la mezcla H80/A20-10SBR a magnitudes de a) 10000x y b) 20000x.



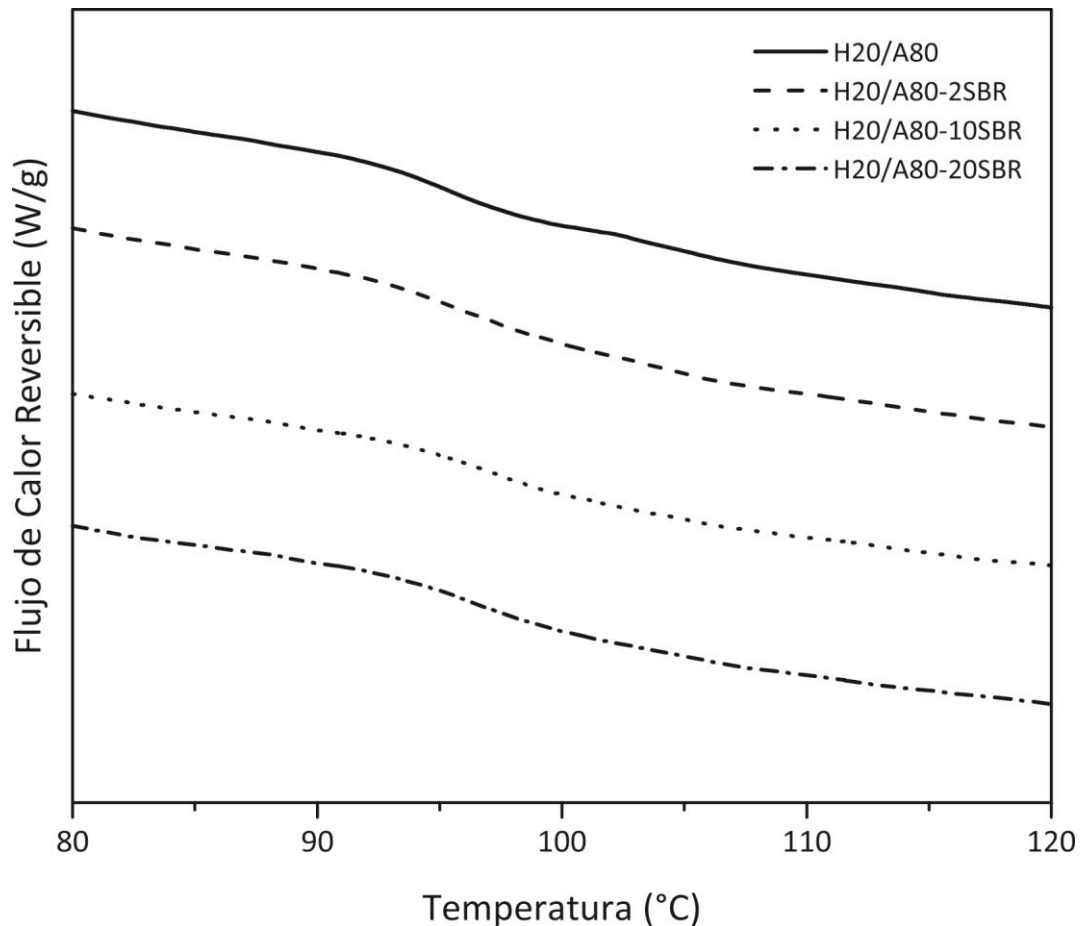
**Figura 9.6** Micrografías SEM de la superficie de fractura criogénica de la mezcla H80/A20-20SBR a magnitudes de a) 10000x y b) 20000x.

## 9.2. Mezclas con ABS como componente mayoritario (H20/A80)

La Tabla 9.3 muestra las temperaturas de transición vítrea ( $T_g'$  y  $T_g''$ ) de las mezclas H20/A80 con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBR, calculados a partir de los termogramas MDSC de la figura 9.7 correspondientes al flujo de calor reversible en función de la temperatura. La variación total de  $T_g'$  por el agregado de SBR es de 1,7 °C, muy pequeña aunque su incremento es gradual. La mezcla física (H20/A80) presenta un valor de 94,9 °C, aunque parece inducirse una segunda transición a mayor temperatura como ya se discutió en el capítulo 4. El valor de la primera transición aumenta levemente con el agregado de un 2 %p/p de SBR, pero la segunda transición ( $T_g''$ ) es indistinguible, lo mismo pasa con el agregado de mayores cantidades de compatibilizante. En cualquier caso, aunque la variación sea menor, es indicativa de una interacción entre el SBR y las dos resinas RAEE, similar a lo que se discutió para la mezcla con HIPS como componente mayoritario.

**Tabla 9.3** Temperaturas de transición vítrea de las mezclas H20/A80 con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBR.

Muestra	$T_g'$ (°C)	$T_g''$ (°C)
H20/A80	94,9	101,2
H20/A80-2SBR	95,4	--
H20/A80-10SBR	96,4	--
H20/A80-20SBR	96,6	--



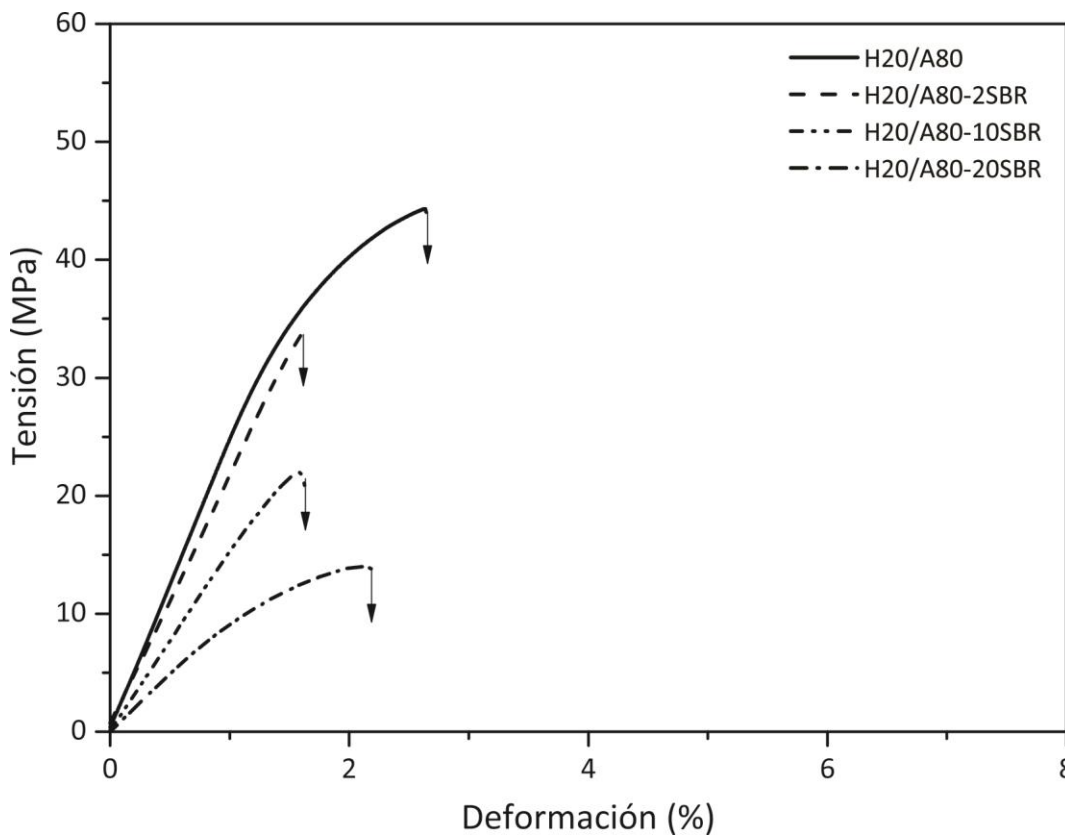
**Figura 9.7** Termogramas (Exo up) correspondientes al flujo de calor reversible de las mezclas H2O/A80 con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBR.

En la Tabla 9.4 se muestran las propiedades mecánicas a flexión para las mezclas H2O/A80 con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBR, en tanto que en la figura 9.8 se presentan las curvas tensión-deformación representativas para cada mezcla. En este caso, donde el ABS es mayoritario, el SBR no es buen compatibilizante agregado en ninguna concentración. En todos los casos se reducen todas las propiedades, rigidez, resistencia mecánica, ductilidad y consecuentemente la tenacidad. La razón pareciera ser que el SBR segrega en fases, y que la “asociación” y migración relativa de las cargas presentes proviene principalmente de la fase gomosa del HIPS. Dado que en este caso que el ABS es mayoritario la incidencia del “descubrimiento” de las cargas no es notable ni siquiera en la rigidez (deformación cero) [Nielsen y Landel, 1994; Ward y Sweeney, 2012]. Sí es clara la disminución del módulo elástico a causa del agregado de la fase gomosa. Por otra parte se debe tener en cuenta que puede haber burbujas como en el caso anterior por degradación del ácido orgánico que es un aditivo no intencional del

SBR. Es muy probable que la incidencia de las burbujas en estas mezclas sea mayor que en las anteriores, dado que, al contener mayor contenido de ABS (material más viscoso y con mayor contenido de cargas), la mezcla sufrió mayor calentamiento viscoso. Lamentablemente no fue posible llevar a cabo la medición de la temperatura de fundido con precisión, pero la suposición es válida cuando hay mayor concentración de cargas tal como lo demuestran *Soltani y Surki [2005]*.

**Tabla 9.4** Propiedades mecánicas a flexión en tres puntos de las mezclas H20/A80 con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBR.

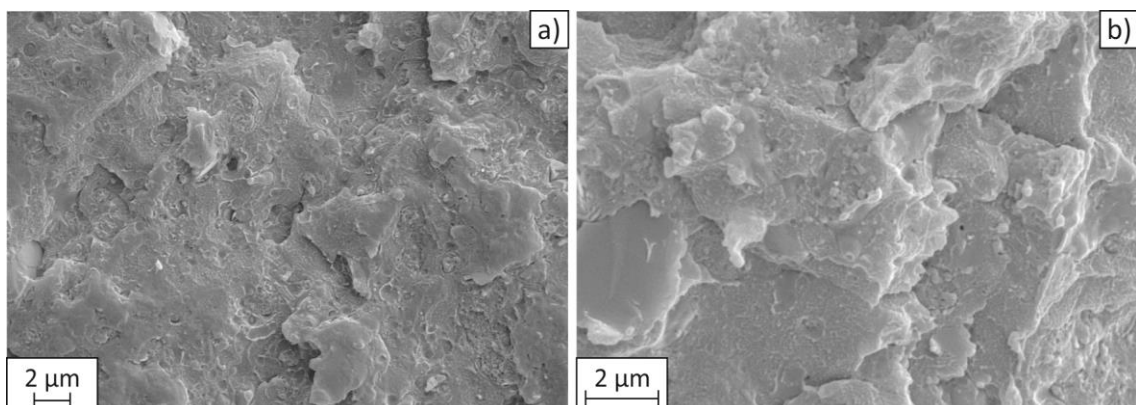
Muestra	E (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	Tenacidad (J/m <sup>3</sup> )
H20/A80	2385 ± 113	43,7 ± 2,7	2,69 ± 0,14	0,67 ± 0,13
H20/A80-2SBR	2217 ± 99	34,7 ± 1,1	1,65 ± 0,07	0,30 ± 0,02
H20/A80-10SBR	1502 ± 153	20,8 ± 1,6	1,50 ± 0,13	0,17 ± 0,02
H20/A80-20SBR	1020 ± 80	13,0 ± 2,1	1,75 ± 0,45	0,15 ± 0,06



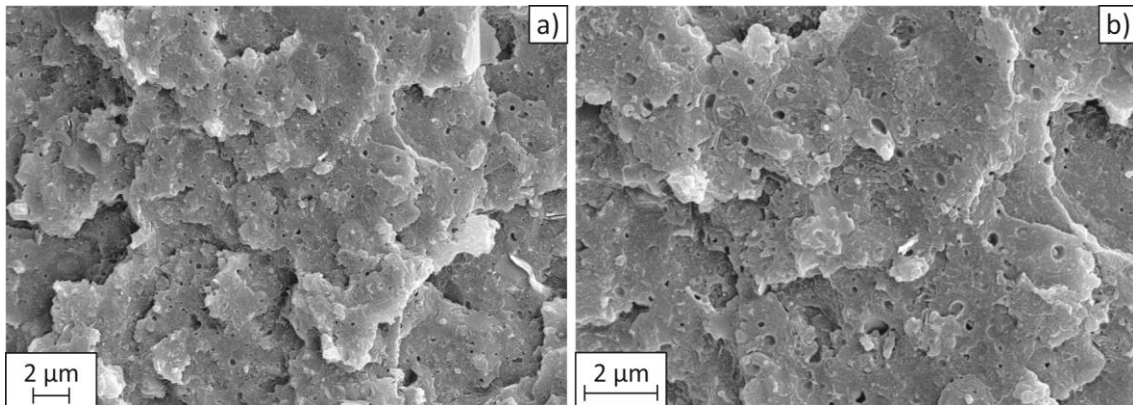
**Figura 9.8** Curvas tensión-deformación de las mezclas H20/A80 con 0, 2, 10 y 20 %p/p de SBR (ensayo mecánico de flexión).

Para verificar si la justificación dada en el análisis fenomenológico es correcta, se llevó a cabo un análisis morfológico comparativo. En la figura 9.9 se presentan imágenes de fractografías de la mezcla física H20/A80. La fractura frágil es evidente por las netas y abruptas líneas de fractura (Fig. 9.9a). Además, claramente se evidencian los dominios de AN despegados del sustrato y con un tamaño mucho más grande que los dominios gomosos. Estos últimos están bien dispersos y distribuidos, aunque hay algunos dominios esféricos despegados y/o que han dejado la huella de dónde estaban antes de despegarse por la fractura (Fig. 9.9b).

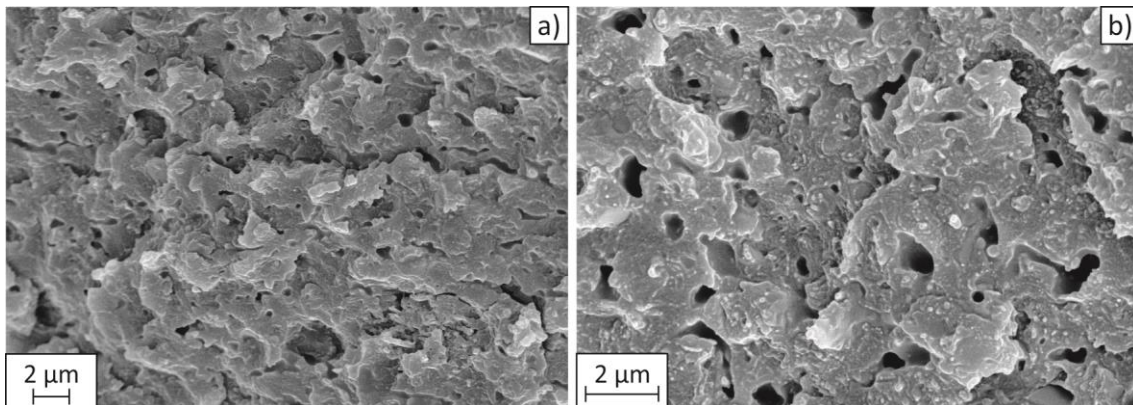
Las micrografías SEM de la superficie de fractura criogénica de las mezclas H20/A80 con 2, 10 y 20 %p/p se muestran en las figuras 9.10 a 9.12, respectivamente. Las burbujas aparecen netas en todas ellas, incrementando su tamaño y cantidad con la concentración de SBR agregado tal como se supuso. Por otra parte, el tamaño relativo de las burbujas y el aspecto general de las fracturas es netamente distinto de las mezclas con HIPS mayoritario para igual concentración de SBR agregado, tal como se suponía y explicaba en la discusión del comportamiento mecánico. En la muestras H20/A80, el carácter frágil de la fractura es neto y claro. No hay segregación de partículas gomosas tan evidentes. Particularmente la mezcla con mayor contenido de goma (Fig. 9.12) parece tener una típica forma de mezcla co-continua, pero en este caso, las partículas de goma no se diferencian como en la figura 9.6. La morfología en todos los casos está completamente de acuerdo con el comportamiento mecánico obtenido y con estudios de mezclas de ABS en la literatura [Grellmann y Saidler, 2013; Grellmann et al., 2013].



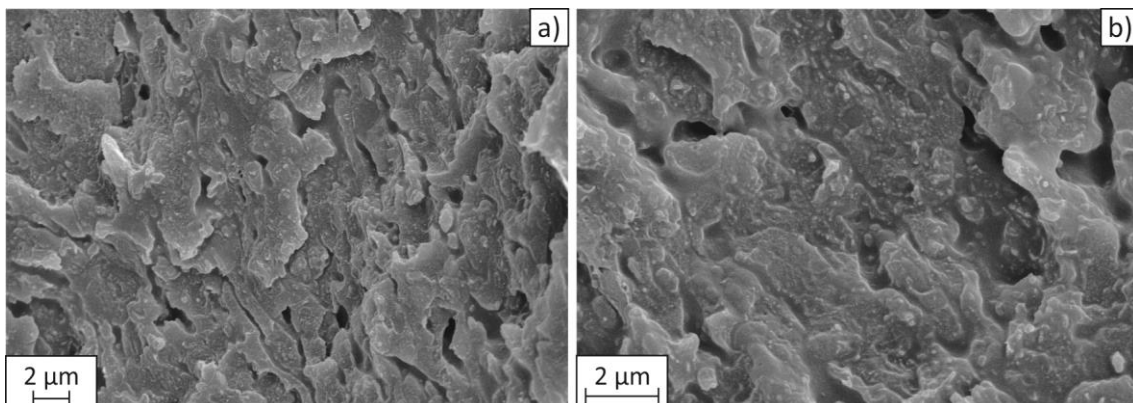
**Figura 9.9** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla física H20/A80 con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.



**Figura 9.10** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla H20/A80-2SBR con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.



**Figura 9.11** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla H20/A80-10SBR con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.



**Figura 9.12** Micrografías SEM de la superficie crio-fracturada de la mezcla física H20/A80-20SBR con magnificaciones de: a) 10000x y b) 20000x.

### 9.3. Conclusiones parciales

El SBR resulta un muy buen aditivo en baja concentración (2 %p/p) para las mezclas con HIPS mayoritario. No se consigue ductilizar la mezcla física, pero se incrementan el resto de las propiedades en forma considerable. Esta mezcla sería muy buen reemplazo del ABS proveniente de RAEE dado que mejora notablemente sus propiedades. En mayor proporción, su agregado no tiene viabilidad dado que la mejor mezcla es la que contiene menos cantidad de SBR agregado. A futuro se estudiará y optimizará el mezclado para esa concentración y/o menor. Por otra parte, para las mezclas con ABS mayoritario, el SBR no es buen compatibilizante en ninguna concentración agregada, segregando en fases. Otro aspecto a estudiar a futuro es minimizar la cantidad de ácido que se degrade, por ejemplo con un pre-procesamiento del SBR a 180 °C.





## **Capítulo 10:**

Análisis comparativo, conclusiones y trabajos futuros





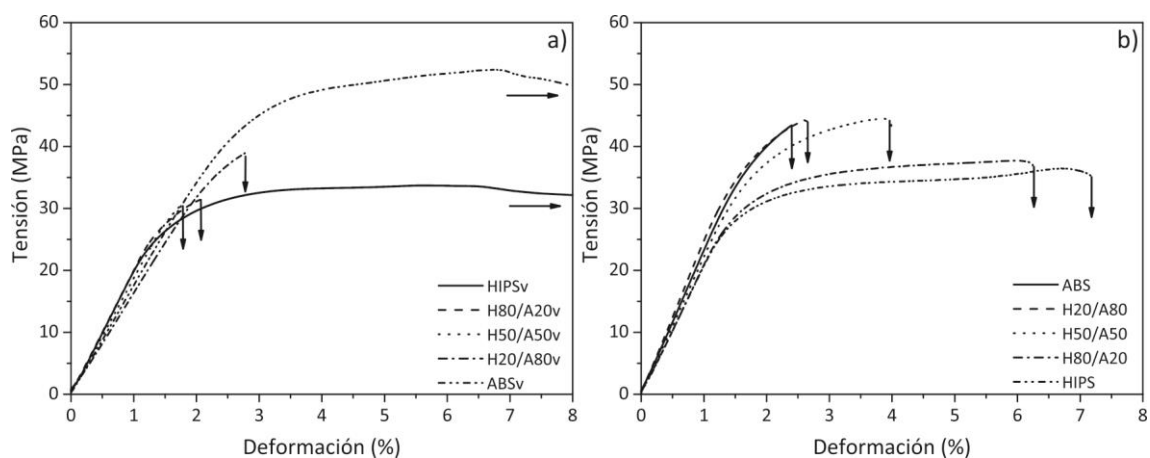
En este capítulo se lleva a cabo un análisis comparativo de todos los resultados obtenidos en este trabajo de tesis, a fin de analizar tanto la existencia de auto-compatibilización de las mezclas físicas HIPS/ABS y su rango de concentraciones, como la eficacia y eficiencia de los distintos compatibilizantes usados, para materiales vírgenes y provenientes de RAEE. A partir del mismo, se presentan las conclusiones finales y se proponen trabajos futuros que se desprenden de este estudio.

## 10.1. Análisis mecánico comparativo

### 10.1.1. Autocompatibilización de mezclas físicas

La figura 10.1 muestra las curvas tensión-deformación para HIPS, ABS y sus mezclas físicas en distintas concentraciones relativas de HIPS/ABS, obtenidas a partir de resinas vírgenes (Fig. 10.1a) y provenientes de RAEE (Fig. 10.1b). Claramente, las mezclas físicas a partir de las resinas vírgenes no se auto-compatibilizan en ningún rango de concentraciones. En todos los casos, las propiedades mecánicas se deterioran notablemente y la adhesión entre las fases es muy similar en todo el rango de concentraciones analizado.

Las mezclas físicas de los materiales provenientes de RAEE son auto-compatibilizables en distintos rangos, obteniéndose combinaciones que permiten mejorar los materiales iniciales. Las propiedades mecánicas del ABS no sufren deterioro con el agregado de hasta un 50 %p/p de HIPS e inclusive aumentan. Por otro lado, el HIPS tolera hasta un 20 %p/p de ABS sin variar considerablemente sus propiedades.



**Figura 10.1** Curvas tensión-deformación (ensayo de flexión en tres puntos) de los materiales iniciales y sus mezclas físicas: a) vírgenes y b) RAEE.

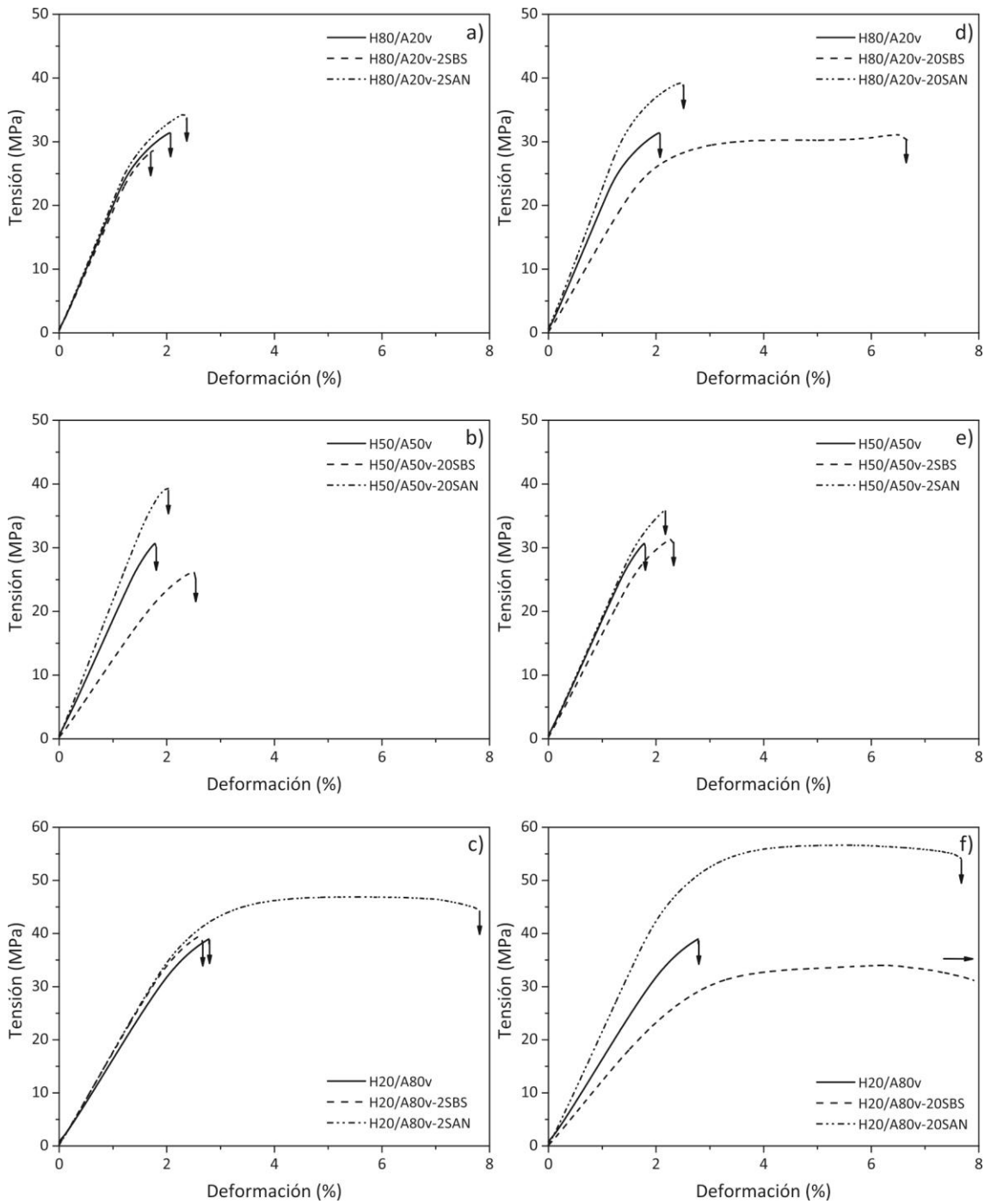
### 10.1.2. Mezclas Compatibilizadas

La eficiencia de cada compatibilizante se analiza comparativamente para cada tipo de resina y cada concentración de compatibilizante sobre una misma mezcla física siguiendo el comportamiento mecánico de todas las mezclas. El parámetro de comparación base es siempre el comportamiento mecánico de la mezcla física involucrada. Cabe destacar que las concentraciones seleccionadas dan una idea general del comportamiento del compatibilizante en un estudio exploratorio de concentraciones. Esto permitirá direccionar los trabajos futuros.

#### *Resinas vírgenes*

La figura 10.2 presenta las curvas tensión-deformación para todas las mezclas preparadas, divididas por de la proporción de la mezcla física base y concentración de SAN y SBS. El agregado de un 2 %p/p de SBS y/o SAN no produce cambios importantes en la compatibilización ni de mezclas con HIPS mayoritario (Fig. 10.2a) ni con cantidades equivalentes de HIPS y ABS (Fig. 10.2b). Sin embargo, en las mezclas con ABS mayoritario, el SAN es un muy buen compatibilizante aun agregando una concentración tan pequeña como el 2 %p/p (Fig. 10.2c).

El agregado del 20 %p/p de SBS mejora notablemente el comportamiento de la mezcla con HIPS mayoritario en tanto que igual agregado de SAN la refuerza, pero la compatibilización no parece ser muy efectiva (Fig. 10.2d). Definitivamente la compatibilización no es efectiva en ningún caso para las mezclas H50/A50v (Fig. 10.2e). Sin embargo los resultados de la compatibilización son muy buenos con el agregado de un 20 %p/p tanto de SAN como de SBS a la mezcla con ABS como componente mayoritario (Fig. 10.2f). Es importante aclarar que las contribuciones de ambos compatibilizantes son distintas. El SAN incrementa todas las propiedades de la mezcla física, en tanto que el SBS incrementa la adhesión (aumento de la ductilidad) pero disminuye la rigidez y la resistencia mecánica de la mezcla física.

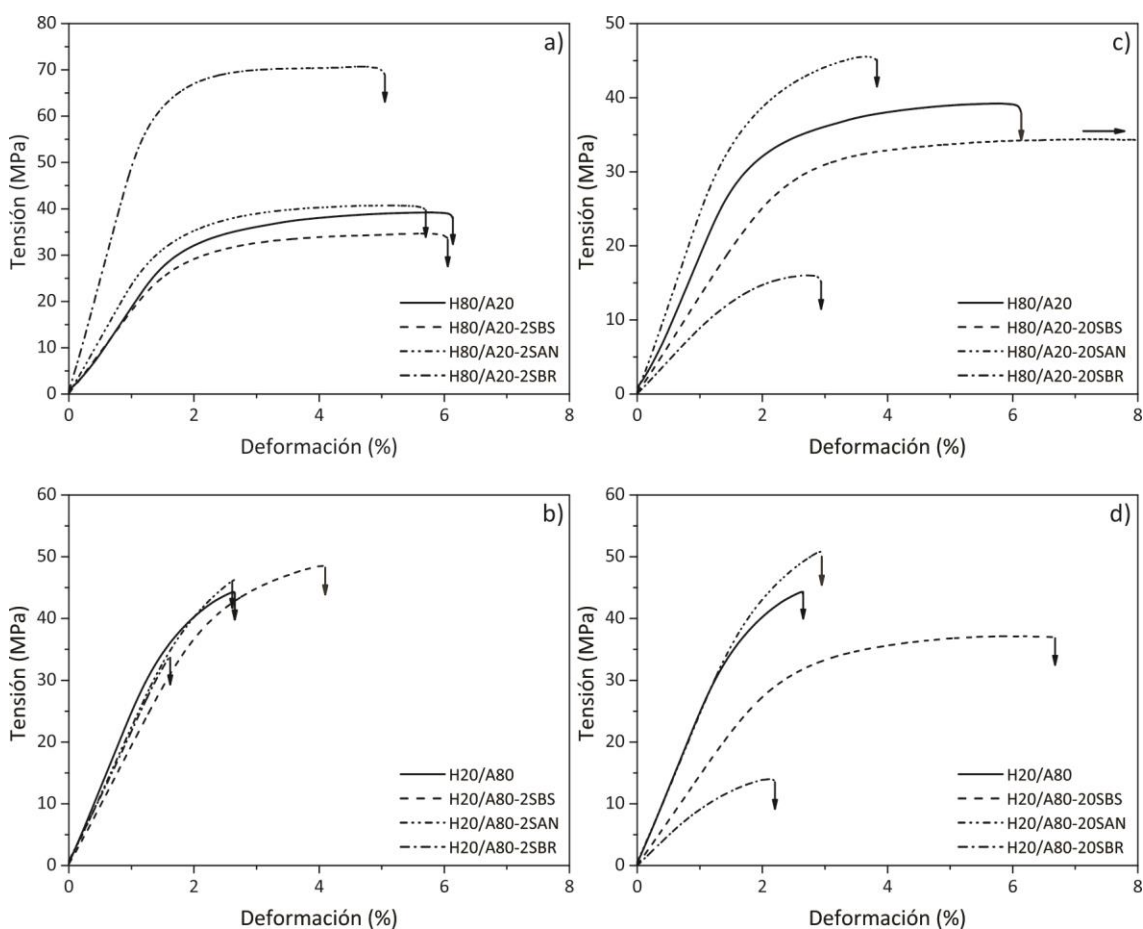


**Figura 10.2** Curvas tensión-deformación de las mezclas a partir de resinas vírgenes: a) H80/A20v con 0, 2 %p/p de SBS y 2 %p/p de SAN; b) H50/A50v con 0, 2 %p/p de SBS y 2 %p/p de SAN; c) H20/A80v con 0, 2 %p/p de SBS y 2 %p/p de SAN; d) H80/A20v con 0, 20 %p/p de SBS y 20 %p/p de SAN; e) H50/A50v con 0, 20 %p/p de SBS y 20 %p/p de SAN y f) H20/A80v con 0, 20 %p/p de SBS y 20 %p/p de SAN.

Resinas provenientes de RAEE

La figura 10.3 presenta las curvas tensión-deformación para todas las mezclas preparadas a partir de resinas RAEE divididas por la proporción de la mezcla física base y concentración de SAN, SBS y SBR. Se incluyen en esta figura las mezclas con un componente mayoritario, las de igual concentración se analizan más adelante.

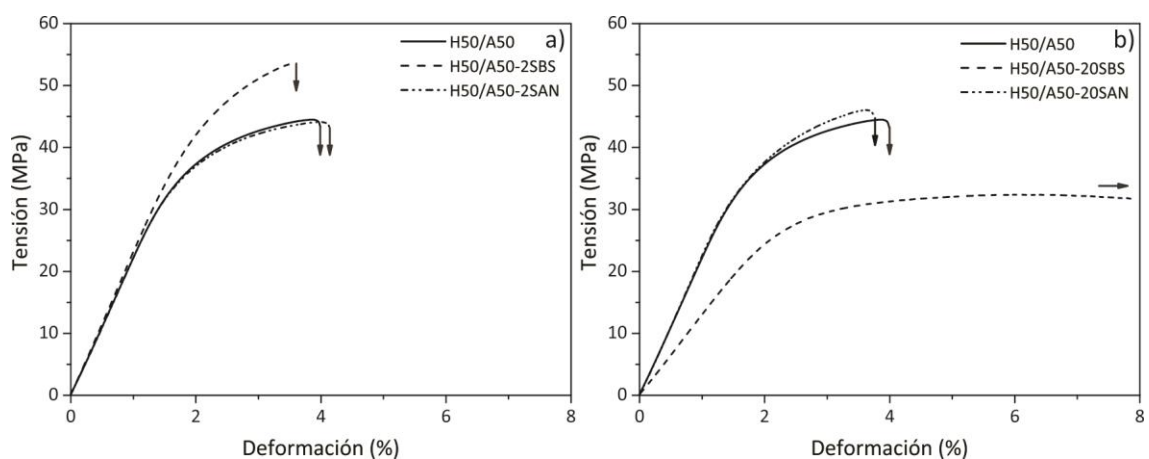
El agregado del 2 %p/p de SBS, SAN y/o SBR a las mezclas con HIPS mayoritario no muestra un comportamiento que evidencie una compatibilización notablemente eficiente (Fig. 10.3a). Sin embargo, las mezclas con el SBR y SAN presentan mejoramiento en la rigidez y la resistencia mecánica, principalmente la que contiene SBR. Es claro que, aunque la ductilidad sea similar, aumenta notablemente la tenacidad. Por el contrario, ninguno de los copolímeros mejora significativamente el comportamiento mecánico de las mezclas con ABS mayoritario (Fig. 10.3b).



**Figura 10.3** Curvas tensión-deformación de las mezclas a partir de resinas RAEE: a) H80/A20 con 0, 2 %p/p de SBS, 2 %p/p de SAN y 2 %p/p SBR; b) H20/A80 con 0, 2 %p/p de SBS, 2 %p/p de SAN y 2 %p/p SBR; c) H80/A20 con 0, 20 %p/p de SBS, 20 %p/p de SAN y 20 %p/p SBR y f) H20/A80 con 0, 20 %p/p de SBS, 20 %p/p de SAN y 20 %p/p SBR.

El agregado del 20 %p/p de compatibilizante, sólo es efectivo en el caso del SBS para las mezclas con HIPS mayoritario, consiguiéndose una mezcla que no rompe ensayada a flexión (Fig. 10.3c). El SAN mejora la rigidez y la resistencia pero no compatibiliza, en tanto que el SBR deteriora todas las propiedades de la mezcla física. Las mezclas con ABS mayoritario se compatibilizan bien sólo con el agregado del 20 %p/p de SBS, ninguno de los otros copolímeros resulta un buen compatibilizante (Fig. 10.3d). Es claro que el agregado de un 20 %p/p de resina virgen para compatibilizar material reciclado no es viable, por lo que se exploraron concentraciones de 10 %p/p en los casos pertinentes. La única mejora real en la compatibilización se consiguió con el agregado del 10 %p/p de SBS en la mezclas con ABS mayoritario (Fig. 7.14)

En la figura 10.4 se presentan las mezclas con igual cantidad de HIPS y ABS compatibilizadas con 2 %p/p y 20 %p/p de SAN y SBS. Es claro que el agregado del 2% p/p de cualquiera de los dos compatibilizantes no cambia la adhesión de esta mezcla (Fig. 10.4a). Sin embargo, si se agrega un 20 %p/p de SBS la compatibilización es muy buena dado que la adhesión mejora notablemente en tanto que el agregado de igual cantidad de SAN parece no cambiar el estado de la mezcla física (Fig. 10.4b). Por las mismas razones expuestas para la mezcla física con ABS como componente mayoritario, se exploró el agregado de 10 %p/p de SBS resultando en una muy mala compatibilización (Fig. 7.8).



**Figura 10.4** Curvas tensión-deformación de las mezclas a partir de resinas RAEE: a) H50/A50 con 0, 2 %p/p de SBS y 2 %p/p de SAN y b) H50/A50 con 0, 20 %p/p de SBS y 20 %p/p de SAN.

## 10.2. Conclusiones

El objetivo planteado para este trabajo de tesis fue encontrar un sistema sostenible para la compatibilización de los residuos plásticos mayoritarios que componen la corriente de residuos de aparatos de eléctrica y electrónica. Estos materiales plásticos son HIPS y ABS.

Se seleccionó la compatibilización por adición, en fundido, como el método más sostenible para abordar esta problemática, entendiendo por sostenible al proceso económica y ecológicamente viable y de sencilla operatividad.

El problema se abordó sistemáticamente comenzando por el estudio de mezclas de HIPS y ABS vírgenes. Sin embargo, luego de la caracterización y el análisis global se concluyó que los resultados obtenidos a partir de estos materiales no pueden extrapolarse directamente a los provenientes de residuos.

Las resinas RAEE son materiales compuestos con alto contenido de cargas minerales, en el caso de los materiales bajo estudio: 8,8 %p/p para el ABS y 4,5 %p/p para el HIPS. La morfología de estas resinas es mucho más complicada que las equivalentes vírgenes que a su vez son complejas mezclas de copolímeros en sí mismas. Las cargas minerales cambian la morfología de las resinas base dominando, en general, el comportamiento mecánico.

El HIPS y el ABS provenientes de RAEE incluyen, a diferencia de lo vírgenes, aditivos anti-llama basados en compuestos brominados. Se determinó que la concentración de bromo (sustancia considerada peligrosa) que contienen los materiales RAEE usados es menor que el límite determinado por las directivas europeas, por lo que estos materiales son aptos para su reciclado directo con el proceso elegido.

La compatibilización de las mezclas de HIPS y ABS se planteó con un estudio exploratorio para tres proporciones relativas analizando la autocompatibilización (0 %p/p de agregado de copolímeros) y el uso de tres compatibilizantes: SBS, SAN y SBR en concentraciones extremas (2 %p/p y 20 %p/p). Con los resultados de aspectos térmicos, mecánicos y morfológicos de las mezclas compatibilizadas, se exploró selectivamente una concentración intermedia. Las conclusiones generales obtenidas son:



- Las mezclas HIPS/ABS a partir de resinas vírgenes no consiguen *auto-compatibilizarse*. Las RAEE sí, siendo posible reemplazar al ABS con hasta un agregado del 50 %p/p de HIPS, y al HIPS, con mezclas que contengan hasta el 20 %p/p de ABS.
- Para los *materiales vírgenes*, el SAN es el mejor compatibilizante en mezclas con ABS mayoritario, aún con concentraciones del 2 %p/p. La mezcla con 50/50 no pudo compatibilizarse con ninguno de los copolímeros seleccionados aun agregando altas concentraciones. En tanto que el mejor compatibilizante para las mezclas con HIPS mayoritario, es el SBS en altas concentraciones.
- Para los *materiales RAEE*, el SBR es el mejor compatibilizante en mezclas con HIPS como componente mayoritario. Sólo con un 2 %p/p de este copolímero se logra mejorar notablemente la performance mecánica de la mezcla física. Para el caso de la mezcla con cantidades equitativas de HIPS/ABS el mejor compatibilizante fue el SBS agregado en un 20 %p/p, en tanto que para la mezcla con alto contenido de ABS la mejor compatibilización se logró con el agregado de un 10 %p/p de SBS.

Todas las conclusiones obtenidas avalan el cumplimiento del objetivo planteado, se consiguió un sistema de compatibilización para residuos plásticos RAEE que permite aumentar el valor agregado de los mismos reciclándolos mezclados. Este sistema es viable desde el punto de vista de su operación lo que hace que pueda ser implementado en forma directa por los recicladores. Utiliza las operaciones de procesamiento más comunes y sencillas para el reciclado de plásticos como por ejemplo el mezclado durante la extrusión. Además, la viabilidad económica y ecológica es alta dado que en todos los casos y para todas las proporciones de mezclas físicas se consiguió una alternativa de autocompatibilización (mezcla directa sin compatibilizante) y/o de compatibilización con SBS o SBR.

### 10.3. Trabajos Futuros

A partir de los resultados y conclusiones obtenidas en este trabajo se plantean distintas líneas de interés para la investigación tanto científica como tecnológica. En tal sentido, los complejos materiales bajo estudio generan un gran desafío científico cuando se quiere dilucidar y entender la interacción entre las distintas fases de los materiales vírgenes que permitan conseguir la mejor compatibilización. Esta dificultad se incrementa notablemente si, además de las múltiples fases poliméricas de las resinas base se incorporan cargas minerales con distinta forma y en alta concentración como es el caso de los materiales plásticos RAEE. En función de esto, los primeros trabajos futuros desde el punto de vista académico incluyen el análisis de las interacciones de las mezclas HIPS/ABS tanto vírgenes como RAEE, a fin de mejorar su mezclado y por ende su performance mecánica. Así, se plantan estudios sistemáticos utilizando técnicas de análisis que incluyan interacciones dinámicas como los estudios termomecánicos/dinámicos (DTMA), reológicos y de impacto.

Respecto de la compatibilización de las mezclas tanto con resinas vírgenes como RAEE, se prevé trabajar en la optimización de las concentraciones de los compatibilizantes analizados en los casos que sea necesario, así también como explorar el uso de otros materiales como compatibilizante.

Paralelamente, se realizará una evaluación de mercado identificando posibles aplicaciones de las mezclas de residuos como por ejemplo, luminarias públicas u ópticas de automóviles. En tal sentido, se propone diseñar el sistema para su producción mezclando inicialmente en extrusor de doble tornillo a escala piloto que se prevé mejorará el mezclado. Paralelamente, y en función de aumentar la viabilidad económica del proceso se estudiará el mezclado en extrusor de tornillo simple.

Por otra parte, los resultados de esta tesis fueron de gran interés para una empresa productora de copolímeros que podrían actuar como compatibilizante. La propuesta de la misma es explorar el posible uso de sus residuos de proceso y el material fuera de especificación como compatibilizante y/o como componente de la mezcla base. En tal sentido se está trabajando en ambos aspectos y en relación directa con la empresa.

# Bibliografía





- Arnold J. C., Alston S., Holder A. (2009).** Void formation due to gas evolution during the recycling of Acrylonitrile–Butadiene–Styrene copolymer (ABS) from waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Polymer Degradation and Stability*, 94(4): 693-700.
- Arnold J. C., Watson T., Alston S., Carnie M., Glover C. (2010).** The use of FTIR mapping to assess phase distribution in mixed and recycled WEEE plastics. *Polymer Testing*, 29: 459–470.
- Ajji A, Utracki L. A. (1996).** Interphase and Compatibilization of Polymer Blends. *Polymer Engineering and Science*, 36: 1574-1585.
- Aldrian A., Ledersteger A. Pomberger R. (2015).** Monitoring of WEEE plastics in regards to brominated flame retardants using handheld XRF. *Waste Management*, 36: 297-304.
- An J., Kim C., Choi B. H., Lee J. M. (2014).** Characterization of acrylonitrile–butadiene–styrene (ABS) copolymer blends with foreign polymers using fracture mechanism maps. *Polymer Engineering and Science*, 54(12): 2791-2798.
- Appelbaum A. (2002).** Europe cracks down on e-waste. *IEEE Spectrum*, 39(5): 46-51.
- Arrighi V., McEwen I. J., Qian H., Serrano Prieto M. B. (2003).** The glass transition and interfacial layer in styrene-butadiene rubber containing silica nanofiller. *Polymer*, 44(20): 6259-6266.
- Babu B. R., Parande A. K., Basha, C. A. (2007).** Electrical and electronic waste: a global environmental problem. *Waste Management & Research*, 25(4): 307-318.
- Bai X., Isaac D. H., Smith K. (2007).** Reprocessing Acrylonitrile – Butadiene – Styrene Plastics: Structure – Property Relationships. *Polymer Engineering and Science*, 47: 120-130.
- Baldé C. P., Wang F., Kuehr R., Huisman J. (2015).** The global e-waste monitor – 2014, United Nations University. IAS-SCYCLE, Bonn, Alemania.
- Baxter J., Wahlstrom M., Castell-Rüdenhausen M. Z., Fråne A., Stare M., Løkke S., Pizzo M. (2014).** Plastic Value Chains – Case: WEEE (Waste Electric and Electronic Equipment) in the Nordic Region. Nordic Council of Ministers, TemaNord, Dinamarca.
- Beigbeder J., Perrin D., Mascaro J. F., Lopez-Cuesta J. M. (2013).** Study of the physicochemical properties of recycled polymers from waste electrical and electronic equipment (WEEE) sorted by high resolution near infrared devices. *Resources Conservation and Recycling*, 78: 105–114.

- Ben Difallah B., Kharrat M., Dammak M., Monteil G. (2012).** Mechanical and tribological response of ABS polymer matrix filled with graphite powder. *Materials and Design*, 34: 782–787.
- Bhatti J. A. (2010).** Current State and Potential for Increasing Plastics Recycling in the U. S. Department of Earth and Environmental Engineering, Universidad de Columbia.
- Bisio A. L., Xanthos M. (1995).** How to Manage Plastics Wastes: Technology and Market Opportunities. Hanser, New York.
- Brandrup J., Bittner M., Michaeli W., Menges G. (1998).** Recycling and Recovery of Plastics. Hanser, Munich.
- Brennan L. B., Isaac D. H., Arnold J. C. (2002).** Recycling of acrylonitrile–butadiene–styrene and high-impact polystyrene from waste computer equipment. *Journal of Applied Polymer Science*, 86: 572–578.
- Breuer O., Tchoudakov R., Narkis M., Siegmann A. (1996).** Segregated structures in carbon black-containing immiscible polymer blends: HIPS/LLDPE systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 64: 1097-1106.
- Bucknall C. B., Frederic F. P., Cote F. F. P., Partridge I. K. (1986).** Effects of rubber particle volume fraction on deformation and fracture in HIPS. *Journal of Material Science*, 21: 301–306.
- Buekens A., Yang J. (2014).** Recycling of WEEE plastics: a review. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 16(3): 415-434.
- Cafiero L., Fabbri D., Trinca E., Tuffi R., Sipriotti S. V. (2015).** Thermal and spectroscopic (TG/DSC–FTIR) characterization of mixed plastics for materials and energy recovery under pyrolytic conditions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-015-4799-2>.
- CAIP (Cámara argentina de la Industria plástica) [www.caip.org.ar](http://www.caip.org.ar).** Último acceso: Diciembre 2016.
- Castillo L. (2009).** Materiales Compuestos con Cargas Minerales: relación de la interacción matriz-carga con las propiedades finales. Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, Argentina.
- Ceballos D., Chen L., Page E., Echt A., Oza A., Ramsey J. (2014).** Health Hazard Evaluation Report: Evaluation of Occupational Exposures at an Electronic Scrap Recycling Facility. U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health. Cincinnati, Ohio, NIOSH, USA.

- Cui J., Forssberg E. (2003).** Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 99: 243–263.
- Datta S., Lohse D. J. (1996).** *Polymeric Compatibilizers*. Hanser, Munich.
- Díaz M. F., Barbosa S. E., Capiat N. J. (2004).** Polypropylene/polystyrene blends: In situ compatibilization by Friedel-Crafts alkylation reaction. *Journal of Polymer Science*, 42(3): 452-462.
- Díaz M. F. (2004).** Compatibilización de mezclas de PE, PP y PS. Aplicación de la reacción de Alquilación de Friedel-Crafts. Universidad Nacional del Sur, Argentina.
- Doan V.A., Nobukawa S., Ohtsubo S., Tada T., Yamaguchi, M. (2013).** Selective migration of silica particles between rubbers. *Journal of Polymer Research*, 20(5): 145.
- EPA (2012).** Recycling and Waste Electrical and Electronic Equipment Management in Taiwan: A Case Study. Environmental Protection Administration, Executive Yuan.
- European Union (2003a).** Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Official Journal of the European Union*, 37: 24–38.
- European Union (2003b).** Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. *Official Journal of the European Union*, 37: 19–23.
- Filmus D. (2009).** Proyecto de Ley: Gestión de Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos. Senado de la Nación, Argentina.
- Focke W. W., Joseph S., Grimbeek J., Summers G. J., Kretschmar B. (2009).** Mechanical Properties of Ternary Blends of ABS + HIPS + PETG. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 48(8): 814-820.
- Freakley P. K., Sirisinha C. (1997).** The influence of state-of-mix on the extrudate swell of a carbon black-filled styrene–butadiene rubber compound. *Journal of applied polymer science*, 65(2): 305-315.
- Gobierno de la Ciudad de Buenos Aires (2007).** Informe Anual Ambiental 2007, Ciudad Autónoma de Buenos Aires.
- Goodship V., Stevels A. (2012).** Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) Handbook. Woodhead, USA.
- Grellmann W., Seidler S. (2013).** Deformation and fracture behaviour of polymers. Springer, Verlag, Berlin, Heidelberg y Nueva York.

- Grellmann W., Heinrich G., Kaliske M., Klüppel M., Schneider K., Vilgis T. (2013).** Fracture mechanics and statistical mechanics of reinforced elastomeric blends. Springer, Heidelberg, Nueva York, Dordrecht y Londres.
- He W., Li G., Ma X., Wang H., Huang J., Xu M., Huang C. (2006).** WEEE recovery strategies and the WEEE treatment status in China. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3): 502-512.
- Hosoda E. (2007).** International aspects of recycling of electrical and electronic equipment: Material circulation in the East Asian region. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 9(2): 140-150.
- Hoyle W., Karsa D. R., (1997).** Chemical Aspects of Plastics Recycling. American Chemical Society.
- Hom S., Bhattacharyya A. R., Khare R. A., Kulkarni A. R., Saroop M., Biswas A. (2009).** PP/ABS Blends with Carbon Black: Morphology and Electrical Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 112: 998-1004.
- IEEE Standard 1608 Section 4 (2006).** Environmental performance criteria for desktop personal computers, notebook personal computers and personal computer monitors, USA.
- Jančář J., Kučera J. (1990).** Yield behavior of polypropylene filled with CaCO<sub>3</sub> and Mg (OH) 2. I: "Zero" interfacial adhesion. *Polymer Engineering and Science*, 30(12): 707-713.
- Jiang P., Harney M., Chen B., Song Y., Chen Q., Chen T., Lazarus G., Dubois L., Korzenski M. (2012).** Improving the end-of-life for electronic materials via sustainable recycling methods. In: The 7th International Conference on Waste Management and Technology. *Procedia Environmental Science*, 16, pp. 485–490.
- Jiang L., Lam Y. C., Tam K. C., Chua T. H., Sim G. W., Ang L. S. (2005).** Strengthening acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) with nano-sized and micron-sized calcium carbonate. *Polymer*, 46: 243-252.
- Kiddee P., Naidu R., Wong M. H. (2013).** Electronic waste management approaches: An overview. *Waste Management*, 33(5): 1237-1250.
- Kim I. J., Kwon O. S., Park J. B., Joo H. (2006).** Synthesis and characterization of ABS/silica hybrid nanocomposites. *Current Applied Physics*, 6: 43-47.
- Li J., Zeng X., Chen M., Ogunseitan O. A., Stevels A. (2015).** "Control-Alt-Delete": Rebooting Solutions for the E - Waste Problem. *Environmental Science and Technology*, 49: 7095-7108.
- Lindsey C. R., Barlow J. W., Paul D. R. (1981).** Blends From Reprocessed Coextruded Products. *Journal of Applied Polymer Science*, 26(1): 9-16.



- Liu N. C., Baker W. E. (1992).** Reactive polymers for blend compatibilization. *Advances in Polymer Technology*, 11(4): 249-262.
- Liu N. C., Xie H. Q., Baker W. E. (1993).** Comparison of the effectiveness of different basic functional groups for the reactive compatibilization of polymer blends. *Polymer*, 34(22): 4680-4687.
- Liu X. Q., Wang Y., Yang W., Liu Z. Y., Luo Y., Xie B. H., Yang M. B. (2012).** Control of morphology and properties by the selective distribution of nano-silica particles with different surface characteristics in PA6/ABS blends. *Journal of Material Science*, 47(11): 4620-4631.
- Lu B., Li B., Wang L., Yang J., Liu J., Wang X. V. (2014).** Reusability based on life cycle sustainability assessment: Case study on WEEE. *Procedia CIRP*, 15:473-478.
- Luda M. P., Balabanovich A. I., Camino G. (2002).** Thermal decomposition of fire retardant brominated epoxy resins. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 65(1): 25-40.
- Luda M. P., Balabanovich A. I., Zanetti M., Guaratto D. (2007).** Thermal decomposition of fire retardant brominated epoxy resins cured with different nitrogen containing hardeners. *Polymer Degradation and Stability*, 92: 1088-1100.
- Macosko C. W., Jeon H. K., Hoyer T. R. (2005).** Reactions at polymer-polymer interfaces for blend compatibilization. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 30(8-9): 939-947.
- Magalini F., Kuehr R., Baldé P. C. (2015).** eWaste in Latin America, United Nations University. UNU-IAS, Tokyo, Japón.
- Manas-Zloczower I. (2009).** *Mixing and Compounding of Polymers*. Hanser, Munich.
- Mantoux O., Lorriot T., Chibalon L., Aurrekoetxea J., Puerto A., Arostegi A., Urritibeascoa I. (2004).** Recycling Study of End of Life Products Made of ABS Resin. *Journal of Material Science Technology*, 20: 125-128.
- Maris, E., Botané, P., Wavrer, P., Froelich, D. (2015).** Characterizing plastics originating from WEEE: a case study in France. *Mineral Engineering*, 76: 28–37.
- Martinelli A., Cucchiara M. G., Ereio A. V. (2016).** ABS/HIPS blends obtained from WEEE: Influence of processing conditions and composition. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(34): 1-7.
- Martinho G., Pires A., Saraiva L., Ribeiro R. (2012).** Composition of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE) by direct sampling. *Waste Management*, 32: 1213–1217.

- Modrow H., Hormes J., Visel F., Zimmer R. (2001).** Monitoring thermal oxidation of sulfur crosslinks in SBR-elastomers by quantitative analysis of sulfur K-edge XANES-spectra. *Rubber chemistry and technology*, 74(2): 281-294.
- Namias J. (2013).** The Future of Electronic Waste Recycling in the United States: Obstacles and Domestic Solutions. Department of Earth and Environmental Engineering, Columbia University, USA.
- Nesarikar A. R., Carr S. H., Khait K., Mirabella F. M. (1996).** Self-compatibilization of polymer blends via novel solid-state shear extrusion pulverization. *Journal of Applied Polymer Science*, 63(9): 1179-1187.
- Nielsen L. E., Landel R. F. (1994).** Mechanical Properties of Polymers and Composites. Marcel Dekker Inc., Nueva York.
- Ongondo F. O., Williams I. D., Cherrett T. J. (2011).** How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes. *Waste Management*, 31: 714–730.
- Parres F., Nadal A., Navarro R., Sánchez Caballero S., Selles M.A. (2011).** Study of the mechanical properties of ABS-HIPS blends with SEBS. *6th International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials*, 169–170.
- Pechurai W., Chiangta W., Tharuen P. (2015).** Effect of Vegetable Oils as Processing Aids in SBR Compounds. *Macromolecular Symposia*, 354 (1): 191-196.
- Perrin D., Mantaux O., Ienny P., Léger R., Dumon M., Lopez-Cuesta J. M. (2016).** Influence of impurities on the performances of HIPS recycled from Waste Electric and Electronic Equipment (WEEE). *Waste Management*, 56: 438-445.
- Peydro Rasero M.Á., Juárez Varón D., Sánchez Caballero S., Parres F. (2013).** Study of the mechanical properties of acrylonitrile butadiene styrene-high impact polystyrene blends with styrene ethylene butylene styrene. *Annals of the Oradea University*, 22: 269–272.
- Pielichowski K., Njuguna J. (2005).** Thermal degradation of polymeric materials. iSmithers Rapra Publishing, Reino Unido.
- Polli H., Pontes L. M., Araujo A. S., Barros J. M. F., Fernandes V. J. (2009).** Degradation behavior and kinetic study of ABS polymer. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 95: 131-134.
- Protomastro G.F. (2009).** Management of electronic scrap in Argentina. *Third BOKU Waste Conference*.

- RELAC (2010).** Los residuos electrónicos: Un desafío para la Sociedad del Conocimiento en América Latina y el Caribe. Organización de las Naciones Unidas, UNESCO Montevideo.
- Robertson C.G., Lin C.J., Rackaitis M., Roland C.M. (2008).** Influence of particle size and polymer– filler coupling on viscoelastic glass transition of particle-reinforced polymers. *Macromolecules*, 41(7): 2727-2731.
- Rong M. Z., Zhang M. Q., Ruan W. H. (2006).** Surface modification of nanoscale fillers for improving properties of polymer nanocomposites: a review. *Materials science and technology*, 22(7): 787-796.
- Rothon R. N. (2002).** Particulate fillers for polymers, Volume 12. iSmithers Rapra Publishing, Reino Unido.
- Sawyer L. C., Grubb D. T. (1996).** Polymer Microscopy. Springer, Holanda.
- Scaffaro R., Botta L., Di Benedetto G. (2012).** Physical properties of virgin-recycled ABS blends: Effect of post-consumer content and of reprocessing cycles. *European Polymer Journal*, 48(3): 637-648.
- Schlummer M., Gruber L., Mäurer A., Wolz G., Van Eldik R. (2007).** Characterisation of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) and implications for waste management. *Chemosphere*, 67(7): 1866-1876.
- Shah Khan S., Aziz Lodhi S., Akhtar F., Khokar I. (2014).** Challenges of waste of electric and electronic equipment (WEEE) toward a better management in a global scenario. *Management of Environmental Quality: An International Journal*, 25(2): 166-185.
- Silverstein R. M., Bassler G. C., Morrill T. C. (1974).** Spectrometric identification of organic compounds. John Wiley & Son Inc, USA.
- Soltani S., Sourki F.A. (2005).** Effect of Carbon Black Type on Viscous Heating, Heat Build-up, and Relaxation Behaviour of SBR Compounds. *Iranian Polymer Journal*, 14(8): 745-751.
- Starr F. W., Schröder T. B., Glotzer S. C. (2002).** Molecular dynamics simulation of a polymer melt with a nanoscopic particle. *Macromolecules*, 35(11): 4481-4492.
- Statista (2016a).** Disposal of used mobile phones.  
<http://www.statista.com/statistics/270793/disposal-of-used-mobile-phones/>.  
Último acceso: Diciembre 2016.
- Statista (2016b).** Number of smartphone users in the worldwide.  
<http://www.statista.com/statistics/330695/number-of-smartphone-users-worldwide/>.  
Último acceso: Diciembre 2016.

- Tanskanen P. (2013).** Management and recycling of electronic waste. *Acta Materialia*, 61(3): 1001-1011.
- Tarantili P.A., Mitsakaki A.N., Petoussi M.A. (2010).** Processing and properties of engineering plastics recycled from waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Polymer Degradation and Stability*, 95, 405–410
- Taurino R., Pozzi P., Zanasi T. (2010).** Facile characterization of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) for mechanical recycling. *Waste Management*, 30(12): 2601-2607.
- Troitzsch J. (2004).** *Plastics flammability handbook* Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, Munich.
- Trufó A. (2010).** Destino final de los equipos electrónicos obsoletos de usuarios corporativos de TIC en Argentina. Plataforma RELAC IDRC/SUR, Chile.
- Ungár T., Gubicza J., Ribárik G., Pantea C., Zerda W.T. (2002).** Microstructure of carbon blacks determined by X-ray diffraction profile analysis. *Carbon*, 40: 929–937.
- United Nation University (2016).** Guiding Principles to Develop E-waste Management Systems and Legislation. Solving the E-Waste Problem - Step White Paper, Bonn, Alemania.
- Utracki L. A., Favis B. D. (1989).** *Polymer alloys and blends*. Hanser, Munich.
- Utracki L. A. (1991).** *Polymer Alloys and Blends: State of the Art*. National Research Council Canada, Industrial Materials Institute.
- Utracki L.A. (2002).** Compatibilization of polymer blends. *Canadian Journal of Chemical Engineer*, 80: 1008–1016.
- Van Krevelen D. W. (1997).** *Properties of Polymers*. Elsevier, Amsterdam.
- Vilaplana F., Ribes-Greus A., Karlsson S. (2005).** Chromatographic pattern in recycled high-impact polystyrene (HIPS) - Occurrence of low molecular weight compounds during the life cycle. *Polymer Degradation and Stability*, 95(2): 172-186.
- Ward I.M., Sweeney J. (2012).** *Mechanical properties of solid polymers*. John Wiley & Sons, Reino Unido.
- Webster S., Mitra S. (2007).** Competitive strategy in remanufacturing and the impact of take-back laws. *Journal of Operations Management*, 35(6): 1123-1140.
- Xanthos M, Dagli S. S. (1991).** Compatibilization of polymer blends by reactive processing. *Polymer Engineering and Science*, 31(13): 929-935.

- Xu X. F., Wang R., Tan Z. Y., Yang H. D., Zhang M. Y., Zhang H. X. (2005).** Effects of polybutadiene-g-SAN impact modifiers on the morphology and mechanical behaviors of ABS blends. *European Polymer Journal*, 41: 1919–1926.
- Zhang C., Guo Y., Priestley R. D. (2011).** Glass transition temperature of polymer nanoparticles under soft and hard confinement. *Macromolecules*, 44(10): 4001-4006.



## **Anexo I:**

Marco legal de la gestión de RAEE







*En esta sección se incluye un análisis crítico del marco legal para la gestión integral de los RAEE en todo el mundo, particularizando el análisis sobre la legislación y regulaciones en Argentina. Se presenta una descripción de las normativas sobre manejo y gestión de RAEE en Europa, China, Estados Unidos, en conjunto con un resumen comparativo de regulaciones en Latinoamérica.*

Antes de comenzar con el análisis de las normativas vigentes, es importante destacar que, en Argentina no existe una regulación nacional que rija el manejo de los RAEE. Hay leyes provinciales, siendo la más abarcativa la Ley N° 14321 de la Provincia de Buenos Aires [*Gobierno de la Pcia. de Bs.As., 2011*]. Esta ley se encuentra en proceso de implementación luego de cinco años, debido a la falta de concientización sobre el manejo de RAEE. La misma trata de implementar regulaciones acordes a las existentes en la Unión Europea en concordancia con el Convenio de Basilea y leyes nacionales en cuanto al manejo de residuos urbanos y peligrosos. En la Ciudad Autónoma de Buenos Aires, está vigente la Ley N° 2807 que establece medidas para posibilitar una gestión sostenible de los aparatos electrónicos pertenecientes a organismos públicos que estén en desuso y que hayan sido objeto de baja patrimonial. La heterogeneidad de los marcos regulatorios argentinos limita el potencial y reduce el impacto de las participaciones de otros sectores por la ausencia de programas institucionales que tengan el claro objetivo de fomentar una correcta gestión de los RAEE [*Guzmán et al., 2016*]. Por otra parte, en 2012 el senador Daniel Filmus presentó un proyecto de ley para el manejo de estos residuos que fue desechado. De este proyecto sin éxito puede remarcarse que el mismo trataba de implementar regulaciones pertenecientes a países del primer mundo. A raíz de esta situación, EN ARGENTINA NO EXISTE un sistema nacional que asegure una adecuada gestión integral de los RAEE. En tal sentido, es importante analizar las legislaciones existentes en otros países para poder entender la complejidad del manejo de RAEE.

En la Tabla AI.1 se presenta la bibliografía seleccionada relativa al análisis de la gestión integral de los RAEE en general y de la corriente de plásticos en particular. Esta información complementa la incluida en la búsqueda bibliográfica presentada en el Capítulo 2 referente a este tema (Tabla 2.1). En todos los casos se incluye una breve

**Tabla AI.1** Bibliografía seleccionada aspectos legales relacionados a la gestión de RAEE en el mundo.

<b>Autor/Año</b>	<b>Título</b>	<b>Información Relevante</b>
<i>Chung et al./2011</i>	An evaluation of legislative measures on electrical and electronic waste in the People's Republic of China	Problemas asociados a la mala gestión de RAEE por el incumplimiento de las legislaciones. Falta de aprovechamiento de los RAEE.
<i>Webster et al./2007</i>	Competitive strategy in remanufacturing and the impact of take-back laws	Leyes de recolección de RAEE en el mundo. Estrategias para mejorar la gestión de estos residuos. Alternativas a la "Responsabilidad extendida al productor".
<i>Bhatti/2010</i>	Current state and potential for increasing plastics recycling in the U.S	Estrategias de reducción y reciclado de residuos plásticos en EEUU. Regulaciones estatales vigentes y en desarrollo.
<i>Barba-Gutiérrez et al./2008</i>	An analysis of some environmental consequences of European electrical and electronic waste regulation	Efecto de las directivas europeas en el reúso, reciclado y consecuentemente reducción de la disposición de RAEE. Mejoras medioambientales observadas.
<i>Bohr/2007</i>	The Economics of Electronics Recycling: New Approaches to Extended Producer Responsibility	Ventajas y desventajas de la responsabilidad extendida al productor en los RAEE. Productores vs recicladores.
<i>Wagner/2009</i>	Shared responsibility for managing electronic waste: A case study of Maine, USA	Legislación sobre RAEE en el estado de Maine, USA. Primer estado en adoptar un marco legal para la gestión de RAEE.
<i>Goosey/2004</i>	End-of-life electronics legislation – an industry perspective	Análisis de la Directiva de la UE en cuanto a la responsabilidad extendida al productor. Análisis del ciclo de vida de los residuos.
<i>Ongondo et al./2011</i>	How are WEEE doing? A global review of the management of electric and electronic wastes	Análisis comparativo del marco legal de diferentes lugares del mundo.
<i>Hicks et al./2005</i>	The recycling and disposal of electrical and electronic waste in China – legislative and market responses	Marco legal de la gestión de RAEE en China. Desarrollo de normativas adaptadas de las directivas europeas.
<i>Wang et al./2009</i>	Recent developments in waste electrical and electronics equipment legislation in China	Modificación al marco legal de la gestión de RAEE para facilitar su cumplimiento. Restricciones de importación debido a los ingresos ilegales de partes de artículos electrónicos a China.

<i>Huisman et al./2008</i>	Where are WEEE now? Lessons from WEEE: will EPR work for the US?	Clasificación de RAEE según la UE, métodos de recolección por tipo. Marco legal en EEUU, responsabilidad extendida al productor.
<i>Widmer et al./2005</i>	Global perspectives on e-waste	Análisis de las Directivas Europeas e impacto de estas en las legislaciones de otros países. Adaptaciones de las directivas.
<i>New York State/2010</i>	Environmental conservation law article 27 title 26. Electronic equipment recycling and reuse	Marco legal de la gestión de RAEE en la ciudad de Nueva York. Control de desechos electrónicos en la vía pública y en recolectores de basura urbana.
<i>Baxter et al./2014</i>	Plastic value chains: WEEE in the Nordic region	Regulaciones existentes en Noruega y alrededores. Estrategias de recolección, reúso y reciclado de RAEE.
<i>European Union/2003a</i>	Directive 2002/95/EC of the European Parliament and Council	Marco legal de RAEE en la UE, recolección, disposición final y responsabilidades de las partes involucradas
<i>European Union/2003b</i>	Directive 2002/96/EC of the European Parliament and Council	Control y manejo de sustancias peligrosas presentes en los RAEE
<i>Gobierno de la Provincia de Buenos Aires/2011</i>	Gestión Sustentable de Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos, Ley Provincial Nº 14321	Manejo de RAEE en la provincia de Buenos Aires
<i>Filmus/2009</i>	Gestión de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos. Proyecto de ley desechado	Intento de adaptación de las directivas europeas en Argentina. Posibilidad de implementar un marco legal nacional sobre la gestión de RAEE.

descripción de la información extraída de las principales referencias consultadas. La discusión crítica de la información contenida en la Tabla AI.1 se presenta a continuación dividida por lugar geográfico de aplicación.

## Europa

En la Unión Europea (UE) se han implementado varias directivas referidas a la responsabilidad de los fabricantes y comerciantes respecto del diseño y evaluación del impacto medioambiental de sus productos a lo largo de su vida útil [Goosey, 2004].

Particularmente, la directiva EU Directive 2002/96/EC relacionada con los RAEE solicita a los productores e importadores de los países miembro a responsabilizarse por sus productos luego de su vida útil y asegurarse que los mismos sean dispuestos mediante el uso de métodos medioambientalmente amigables, *responsabilidad comercial/industrial extendida* [Widmer et al., 2005]. Como objetivo principal, dicha directiva quiere prevenir la generación de RAEE mediante la promoción del reúso, reciclado y otras formas de recuperación de e-scrap con el objetivo de reducir la disposición final de este tipo de residuo. Busca mejorar la calidad medioambiental de todos los actores involucrados en el ciclo de vida de los artículos de eléctrica y electrónica, por ejemplo, productores, distribuidores y consumidores, y particularmente aquellos que están involucrados en el tratamiento de RAEE [European Union, 2003a]. Esta directiva clasifica los RAEE dentro de 10 categorías (Tabla AI.2) y engloban alrededor de 100 productos en total, los cuales debido a la cantidad no se nombran en este anexo. Cada país miembro de la EU tiene que encargarse de la recolección por separado de los RAEE según esta clasificación. Sin embargo, durante los últimos años, la Comisión Europea (CE) decidió proponer un cambio a esta clasificación mediante el cual, en lugar de hacer una recolección por tipo de igual manera para cada país miembro de la UE, se haga una recolección variable que se ajuste en función a la economía de cada país.

La gestión de RAEE es de gran prioridad para la UE. Sin embargo, la CE reporta que en promedio, solo un tercio del total de los RAEE es recuperado, tratado e informado según la Directiva 2002/96/EC, y que el comercio ilegal hacia países subdesarrollados parece estar muy extendido. En la figura AI.1 se muestra un resumen del modo de operación de esta directiva. En ella se puede observar lo dicho anteriormente, sobre la responsabilidad de los productores en cuanto a los residuos que se generan luego de la vida útil de los productos, y además, se puede apreciar un cuadro que indica exportación para tratamientos fuera de la UE. Esto está referido a exportaciones a países desarrollados que tienen tecnologías que permiten el correcto tratamiento de ciertas partes presentes en los RAEE. Sin embargo, gran parte de los RAEE particularmente los plásticos, se exportan de manera ilegal a países en desarrollo o

**Tabla AI.2** Numeración, clasificación y ejemplos de RAEE según la *EU Directive 2002/96/EC* [Huisman et al., 2008; European Union, 2003a]

Número asociado	Categoría según Directiva de la UE	Ejemplos
1	Grandes Electrodomésticos	Hornos, heladeras, lavadoras
2	Pequeños Electrodomésticos	Tostadoras, procesadoras
3	Equipos de Telecomunicaciones y Tecnología de la Información (IT)	Teléfonos celulares, notebooks
4	Electrónica de Consumo	Reproductores de DVD, TVs
5	Equipos de Iluminación	Lámparas
6	Herramientas Eléctricas	Taladros, sierras
7	Juguetes y equipos de ocio y deportes	Consolas, autos de juguete
8	Equipos Medicinales	Tomógrafos, ecógrafos
9	Instrumentos de Monitoreo y Control	Detectores de humo, termostatos
10	Dispensadores Automáticos	Bebidas, cajeros automáticos

subdesarrollado, en donde los materiales son tratados manualmente bajo malas condiciones de trabajo para luego ser exportados por un bajo costo a países del primer mundo en buenas condiciones para su reutilización. Esto también se contempla dentro de la directiva y es uno de los problemas que pretende solucionar cuanto más sea posible [Ongondo et al., 2009; Beldé et al., 2014].

Por otra parte, otra problemática RAEE que tiene en cuenta la UE, mediante una legislación específica, es el manejo de ciertas sustancias peligrosas presentes en estos artefactos y consecuentemente sus residuos. La *RoHS Directive 2002/95/EC* restringe el uso de ciertas sustancias en los artículos de eléctrica y electrónica, prohibiendo el mercado de aquellos aparatos que no la cumplen. Además prohíbe el reciclado de los materiales provenientes de RAEE que contienen las sustancias enmarcadas dentro de la directiva por encima de concentraciones permitidas, llevando a que los mismos tengan que ser tratados de manera particular antes de su reciclado, si es posible. De lo contrario van directamente a disposición final. Las sustancias a las que esta directiva hace referencia son Plomo, Cadmio, Mercurio, Cromo hexavalente, Bifenilos polibrominados y Éteres difenilos polibrominados, siendo los dos últimos retardantes

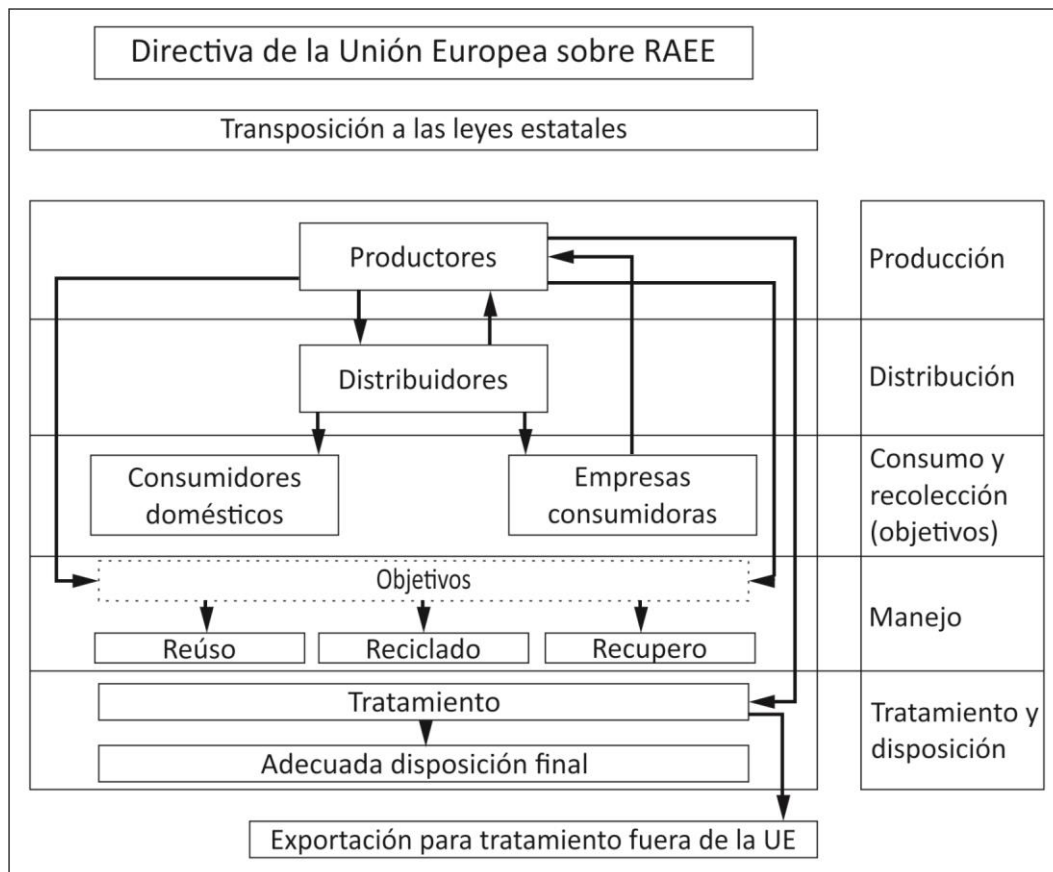


Figura A1. 1 Resumen gráfico de EU Directive 2002/96/EC [Ongondo et al., 2011].

de llamas presentes en los plásticos. La directiva RoHS tiene como objetivo reducir el impacto ambiental que generan estos productos luego de su vida útil exigiendo la sustitución de aquellas sustancias que generan los principales problemas ambientales durante la eliminación y el reciclado de los RAEE [Goosey, 2004; European Union, 2003b].

## China

Siguiendo las normativas/directivas de la UE, en 2005, China ha formulado una serie de leyes específicas sobre RAEE que cubren los tres aspectos más importantes en el manejo de este tipo de residuos. Dichos aspectos son: la responsabilidad de devolución al productor, el control de sustancias peligrosas presentes en los RAEE y el impacto medioambiental que generan los tratamientos de estos residuos. Los documentos claves de las normativas Chinas son *Medida de Gestión para la Prevención*

de la Contaminación por Productos de Información Electrónica, equivalente a la directiva Europea de sustancias peligrosas (*RoHS Directive 2002/95/EC*), *Reglamento de gestión del reciclaje y eliminación de RAEE y Medida de Gestión para la Prevención de la Contaminación Ambiental por Residuos Eléctricos y Electrónicos* equivalentes a la EU Directive 2002/96/EC. El desarrollo legal en cuanto a manejo de RAEE en China ha sido lento, pero en los últimos tiempos el avance ha sido importante [*Hicks et al., 2005*].

## Estados Unidos

Otro caso importante en cuanto a la legislación referente al manejo y gestión de RAEE es Estados Unidos (EEUU) ya que es uno de los países con mayor consumo de artefactos eléctricos y electrónicos. En EEUU, debido a que los RAEE no son considerados peligrosos como tal, no existen regulaciones federales. Por esta razón, el manejo de este tipo de residuos es una responsabilidad de cada estado y/o municipio, aunque se ha intentado ampliar a un nivel nacional sin éxito [*Wagner, 2009; Bohr, 2007*]. Las principales regulaciones vigentes en diferentes estados tienen en cuenta la ley de protección al consumidor y la ley federal de reciclado de computadoras, y tienen como fin fomentar el reciclado de la basura electrónica. Adicionalmente, una serie de “diálogos/acuerdos”, como lo son la Iniciativa Federal de Administración de Productos Electrónicos (NEPSI) y la iniciativa “Resolviendo el Problema de la e-Waste (StEP), han tratado de manejar el problema de los RAEE y hoy en día siguen trabajando para lograr una solución a nivel nacional en EEUU [*Bohr, 2007*]. En cuanto a la *Responsabilidad Extendida al Productor* para el reciclado de RAEE, Maine fue el primer estado en implementarla. El programa que adoptó tiene en cuenta una responsabilidad de costos compartida entre los productores, municipalidades y consumidores, y ha llevado a una reducción considerable en la disposición final de RAEE y consecuentemente incrementó las actividades medioambientales relacionadas con el reciclado de este tipo de productos [*Wagner, 2009*]. Hoy en día, hay al menos 20 estados y un municipio (Nueva York), que poseen legislaciones referidas a los RAEE cubriendo varios tipos de artículos eléctricos y electrónicos [*Electronics Takeback Coalition, 2010*].

Por otra parte, en EEUU existen estándares o normas, como las *ASTM*, referidas a los RAEE y AEE. Estos estándares son conocidos como los *IEEE Standards*, y en gran parte toman las directivas europeas como base. El estándar *IEEE Standard 1680* en su sección 4 en particular habla sobre los criterios de performance medioambiental e indica, entre otras cosas, que los plásticos presentes en los nuevos AEE tienen que tener al menos un 25 %p/p de material post-consumo. Este tipo de estándares se relaciona directamente con la *Responsabilidad Extendida del Productor*, y tiene como fin mejorar la calidad medioambiental desde la fabricación hasta el final de la vida útil de los AEE, reduciendo la generación de RAEE y fomentando el reciclado, reuso y *recupero de las partes* [*IEEE Standard 1608 Section 4, 2006; IEEE Standards, 2017*].

## Latinoamérica

En lo que respecta a los países de Latinoamérica (*LATAM*) existe un marco legal muy básico en cuanto al manejo y reciclado de RAEE el cual además refiere principalmente al procesado de los residuos metálicos. Sin embargo, se espera que el desarrollo de regulaciones para partes de e-waste, o artefactos particulares, se acreciente en los siguientes años.

En conjunto con varias iniciativas nacionales y ocasionalmente internacionales, como por ejemplo RELAC (Plataforma Regional de Residuos Electrónicos en Latinoamérica y el Caribe), LATAM espera consensuar un proyecto coordinado por UNIDO (Organización de Desarrollo Industrial de las Naciones Unidas) que involucra a la mayoría de los países de la región. Entre ellos se encuentran: Argentina, Bolivia, Chile, Costa Rica, Ecuador, El Salvador, Guatemala, Honduras, Nicaragua, Panamá, Perú, Uruguay y Venezuela. Se espera que este proyecto sea financiado por el *Fondo para el Medio Ambiente Mundial*, agencias nacionales y el sector privado, y tendrá como objetivo brindar asesoramiento técnico sobre políticas, operaciones, legislación, tecnología y conciencia sobre el manejo en general de los desechos eléctricos y electrónicos. Esto ayudará a fortalecer las políticas y la capacitación de personal calificado para el manejo de RAEE y también fomentar el paso de información y concientización sobre el tema a nivel nacional en cada uno de los países involucrados [*UNIDO, 2017; Magalini et al., 2015*]. En la Tabla AI.3 se presenta un resumen de la



legislación referente al manejo de RAEE en los países de LATAM con mayor avance en el tema.

Por otra parte, desde una perspectiva general, es importante remarcar algunos aspectos: la mayoría de los países latinoamericanos ratificaron el convenio de Basilea en 1990 y tienen legislaciones de manejo de residuos en general pero no específicos de RAEE. Sólo algunos países tienen leyes o regulaciones específicas implementadas en lo que respecta a e-waste. En la mayoría de los casos este tipo de desechos se regula en base a legislaciones referidas al manejo de residuos peligrosos y algunos países se encuentran en proceso de desarrollo de regulaciones propias para RAEE. Cabe mencionar que los recolectores de residuos suelen ser económicamente responsables de la gestión de desechos bajo las leyes generales de residuos peligrosos, y el principio de *Responsabilidad Extendida al Productor* es generalmente implementado en LATAM. Por otra parte, debido a la pobre infraestructura de reciclado existente en estos países, en muchos de ellos no hay muchas opciones de procesado o disposición final de partes críticas de los RAEE, por lo que se exportan luego de un simple tratamiento o se disponen como residuos urbanos [Ongondo et al., 2009; Magalini et al., 2015].

**Tabla A1.3** Análisis comparativo del marco legal respecto de RAEE en LATAM [Guzman et al., 2016]

País	Regulaciones Nacionales	Políticas Públicas	Compromiso Internacional	Tecnologías de manejo de RAEE
Argentina	No	No	Si	Si
Bolivia	No	No	Si	No
Brasil	Si	Si	Si	Pocas
Chile	Si	No	Poco	No
Colombia	Si	Si	Si	Pocas
Ecuador	Si	Pocas	Si	Pocas
Paraguay	No	Pocas	Si	Pocas
Perú	Si	Si	Si	Pocas
Uruguay	No	Pocas	Si	No
Venezuela	No	Pocas	Si	Pocas

## Referencias

- Barba-Gutiérrez Y., Adenso-Díaz B., Hopp M. (2008).** An analysis of some environmental consequences of European electrical and electronic waste regulation. *Resources, Conservation and Recycling*, 52(3): 481-495.
- Baldé C. P., Wang F., Kuehr R., Huisman J. (2015).** The global e-waste monitor – 2014, United Nations University. IAS-SCYCLE, Bonn, Alemania.
- Baxter J., Wahlstrom M., Castell-Rüdenhausen M. Z., Frâne A., Stare M., Løkke S., Pizzo M. (2014).** Plastic Value Chains – Case: WEEE (Waste Electric and Electronic Equipment) in the Nordic Region. Nordic Council of Ministers, TemaNord, Dinamarca.
- Bhatti J. A. (2010).** Current State and Potential for Increasing Plastics Recycling in the U. S. Department of Earth and Environmental Engineering, Universidad de Columbia.
- Bohr P. (2007).** The Economics of Electronics Recycling: New Approaches to Extended Producer Responsibility. *Journal of empirical research on human research ethics*, 2(4).
- Chung S., Zhang C. (2011).** An evaluation of legislative measures on electrical and electronic waste in the People's Republic of China. *Waste Management*, 31(12): 2638-2646.
- Electronics Takeback Coalition (2010).** <http://www.electronicstakeback.com/promote-good-laws/state-legislation/>. Último acceso: Enero 2017.
- European Union (2003a).** Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Official Journal of the European Union*, 37: 24–38.
- European Union (2003b).** Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. *Official Journal of the European Union*, 37: 19–23.
- Filmus D. (2009).** Proyecto de Ley: Gestión de Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos. Senado de la Nación, Argentina.
- Gobierno de la Provincia de Buenos Aires (2011).** Ley Provincial Nº 14321: Gestión Sustentable de Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos.
- Goosey M. (2004).** End-of-life electronics legislation—an industry perspective. *Circuit World*, 30(2): 41-45.
- Guzmán S., Torres D, Kuehr R, Magalini F., Devia L., Cueva A., Herbeck E., Kern M., Rovira S., Bruné Drisse M. N., da Silva A. S., Pascale A., Laborde A., Kitsara I., De Souza Godoi G. C., Rivero Basiniani I. (2016).** Gestión sostenible de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos en América Latina. Unión Internacional de Telecomunicaciones.
- Hicks C., Dietmar R., Eugster M. (2005).** The recycling and disposal of electrical and electronic waste in China—legislative and market responses. *Environmental impact assessment review*, 25(5): 459-471.
- Huisman J., Magalini, F. (2007).** Where are WEEE now? Lessons from WEEE: Will EPR work for the US?. *Electronics & the Environment, Proceedings of the 2007 IEEE International Symposium*, pp: 149-154.
- IEEE Standard 1608 Section 4 (2006).** Environmental performance criteria for desktop personal computers, notebook personal computers and personal computer monitors, USA.
- IEEE Standards.** <https://standards.ieee.org>. Último acceso: Enero 2017.

- Magalini F., Kuehr R., Baldé P. C. (2015).** eWaste in Latin America, United Nations University. ONU-IAS, Tokyo, Japón.
- New York State (2010).** Environmental conservation law article 27 title 26: Electronic equipment recycling and reuse
- Ongondo F. O., Williams I. D., Cherrett T. J. (2011).** How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes. *Waste Management*, 31: 714–730.
- UNIDO.** <http://www.unido.org>. Último acceso: Enero 2017.
- Wagner T. (2009).** Shared responsibility for managing electronic waste: A case study of Maine, USA. *Waste Management*, 29(12): 3014-3021.
- Wang Y., Ru Y., Veenstra A., Wang R., Wang Y. (2010).** Recent developments in waste electrical and electronics equipment legislation in China. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 47(5-8): 437-448.
- Webster S., Mitra S. (2007).** Competitive strategy in remanufacturing and the impact of take-back laws. *Journal of Operations Management*, 25(6): 1123-1140.
- Widmer R., Oswald-Krapf H., Sinha-Khetriwal D., Schnellmann M., Böni H. (2005).** Global perspectives on e-waste. *Environmental impact assessment review*, 25(5): 436-458.



## **Anexo II:**

Técnicas de caracterización y  
cartas de producto





En esta sección se presentan los fundamentos de todas las técnicas de caracterización usadas en el trabajo experimental junto con la descripción de los equipos y experimentos en particular. Además, se incluyen las cartas de producto de los materiales vírgenes utilizados, ABSv, HIPSv, SBS, SAN y SBR.

## Técnicas de caracterización

En el desarrollo de esta tesis se utilizaron diversas técnicas para caracterizar a los materiales iniciales vírgenes y RAEE, y a los compatibilizantes. Se llevaron a cabo análisis estructurales, térmicos y morfológicos, así también como determinaciones de propiedades mecánicas de flexión. En la Tabla AII.1 se presentan las principales determinaciones efectuadas para cada tipo de caracterización con el propósito para el cual se llevó a cabo.

**Tabla AII.1** Resumen de las técnicas de caracterización usadas en esta tesis.

Tipo y técnicas de caracterización	Análisis	Propósito
<b>Estructural</b>		
FTIR	Cualitativo	Control termo-oxidativo. Presencia de minerales asociados (RAEE)
FRX	Cualitativo y Semi-cuantitativo	Composición elemental
DRX	Cualitativo y cuantitativo	Presencia de minerales asociados (RAEE)
<b>Térmica</b>		
Hi-Res MTGA	Cuantitativo y cualitativo	Estabilidad térmica. Análisis composicional
MDSC	Cuantitativo	Temperatura de transición vítrea
<b>Mecánica</b>		
Ensayos de Flexión	Cuantitativo	Propiedades mecánicas de flexión
<b>Morfológica</b>		
SEM	Cualitativo	Tipo de fractura. Dispersión de dominios y distribución de tamaños

A continuación, se describen las técnicas empleadas para la caracterización de los talcos y de los materiales compuestos.

### ***Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)***

**Fundamento:** el espectro de infrarrojo permite la identificación de los grupos funcionales que presentan bandas de absorción en la zona del infrarrojo. La espectroscopía molecular se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas. Esta interacción es de diferente naturaleza (excitación de electrones, vibraciones moleculares y rotacionales moleculares) dependiendo de la región del espectro en la que se trabaje y, por lo tanto, de la energía de la radiación utilizada (caracterizada por su longitud o número de onda). En particular, una molécula al absorber la radiación infrarroja, cambia su estado de energía vibracional y rotacional. Las transiciones entre dos estados rotacionales requieren muy poca energía, por lo que sólo es posible observarlas específicamente en el caso de muestras gaseosas. En el caso del estudio del espectro infrarrojo de muestras sólidas y líquidas, sólo se tienen en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional [Griffiths, 1975]. La radiación incidente sobre la muestra puede absorberse, transmitirse y/o reflejarse. La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra es menor que la intensidad incidente.

La determinación más común en el infrarrojo es la que se basa en la absorción (o la intensidad transmitida), aunque también se han desarrollado espectroscopías basadas en el fenómeno de la reflexión como son la reflectancia total atenuada y la reflectancia difusa. El espectro por transmisión a través de la muestra determina la intensidad transmitida por la sustancia, ya que esta pérdida en la intensidad luminosa incidente está relacionada con la concentración de la muestra. La relación que existe entre la concentración y la absorbancia está descrita por la ley de Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

La absorción de la radiación por parte de la muestra ( $A$ ) es proporcional a la longitud del camino óptico (ancho de la celda,  $l$ ), a la concentración de la solución ( $c$ ) y a una constante proporcional específica de cada muestra ( $\varepsilon$ ), denominada absorptividad molar [Day y Underwood, 1999]. El procesamiento de la señal se hace mediante transformadas de Fourier para minimizar los ruidos, por lo que la técnica se denomina Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).



**Equipo y condiciones usadas:** los espectros se registraron en un espectrofotómetro Nicolet 520 FT-IR sobre películas moldeadas por compresión. Este espectrofotómetro utiliza la transformada de Fourier para el procesamiento de los datos. La resolución empleada fue  $4\text{ cm}^{-1}$ , con 10 barridos en el rango  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  y en el modo transmitancia.

### **Difracción de rayos X (DRX)**

**Fundamento:** es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de una muestra sujeta a estudio. Si es cristalina, el haz se dispersa en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg.

Esta técnica de caracterización permite dilucidar estructuras cristalinas, debido a su precisión. Sus mayores limitaciones se deben a la necesidad de trabajar con sistemas cristalinos, por lo que no es aplicable a disoluciones, sistemas biológicos in vivo, sistemas amorfos o gases. Es posible trabajar con monocristales o con polvo microcristalino, consiguiéndose diferentes datos en ambos casos. Para la resolución de los parámetros de la celda unitaria puede ser suficiente la difracción de rayos X en polvo, mientras que para una dilucidación precisa de las posiciones atómicas es conveniente la difracción de rayos X en monocristal. En el caso del talco presente en el ABS RAEE, los minerales asociados pueden ser identificados a partir del espaciamiento  $d$  para las 10 reflexiones más intensas, las cuales son únicas para el mineral. La presencia de talco, clorita, carbonatos, minerales asbestiformes y cuarzo puede ser identificada aún a concentraciones de 0.1% (1000 ppm) [Kogel et al., 2006].

Debe tenerse en cuenta que los silicatos pueden presentar altos niveles de sustituciones elementales, conduciendo a variaciones en las dimensiones de la red cristalina y, por lo tanto, en el espaciamiento basal  $d$ . Como resultado, en estos casos se hace difícil la identificación.

**Equipo y condiciones utilizadas:** Difractómetro Philips PW 1710, ánodo de cobre y monocromador curvo de grafito. Los valores de  $2\theta$  abarcaron de  $5^\circ$  hasta  $70^\circ$ .

**Fluorescencia de rayos X (FRX)**

**Fundamento:** es una técnica que se puede usar para determinar la composición química elemental de una gran variedad de tipos de muestra incluyendo sólidos, líquidos, lodos y polvos. FRX también puede utilizarse para determinar espesores y composición de láminas o recubrimientos. Puede analizar elementos desde el Berilio hasta el Uranio en rangos de concentración que van desde el 100 %p/p hasta valores inferiores a las ppm. Es una técnica robusta que combina alta precisión y exactitud con sencilla preparación de muestras. Permite obtener información cuantitativa y cualitativa de una muestra y también permite obtener un rápido análisis exploratorio (semi-cuantitativo) [Panalytical, 2017].

Esta técnica mide la longitud de onda e intensidad de los rayos x emitidos por los átomos excitados de la muestra. La irradiación de un haz de rayos x mediante un tubo causa la emisión de rayos x fluorescentes con energías discretas características de los elementos presentes en la muestra [Tertian y Claisse, 1982].

**Equipo y condiciones utilizadas:** Espectrómetro por fluorescencia de rayos x, Magi'X con ánodo de Rhodio. Atmósfera de vacío, cristales de FLi 200, LiF220, Ge, PX1, PX4, PE y detectores de flujo y centelleo, utilizando el software IQ + standardless de PANalytical.

**Calorimetría diferencial de barrido modulada (MDSC)**

**Fundamento:** el análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es una técnica que se utiliza para medir temperaturas y flujos de calor asociados a transiciones en los materiales en función del tiempo y la temperatura. Las medidas proveen una información cualitativa y cuantitativa sobre cambios físicos y químicos que involucran procesos endotérmicos y exotérmicos, o cambios en la capacidad calorífica. Por otra parte, la Calorimetría Diferencial de Barrido Modulada (MDSC) es una extensión del DSC convencional que provee información de las características reversibles y no reversibles de los eventos térmicos. La información adicional ayuda a interpretar y permite una visión única dentro de la estructura y comportamiento de los materiales.

La diferencia entre DSC estándar o convencional con MDSC viene dada en el perfil de temperatura en el calentamiento/enfriamiento. Un perfil sinusoidal se superpone a la rampa de temperatura lineal típica y como resultado se obtienen tres variables experimentales relacionadas con el calor, las cuales mejoran los resultados que se adquieren de un ensayo típico de DSC. Estas variables son la velocidad de calentamiento, la amplitud y la frecuencia de la modulación. Para poder apreciar mejor el efecto que tienen estas variables, es necesario observar la ecuación general que describe la respuesta calorimétrica:

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(t, T) = \beta + A_T \cdot \omega \cdot \cos(\omega \cdot t)$$

Donde:

$\frac{dQ}{dt}$  = flujo de calor total

$C_p \frac{dT}{dt}$  = flujo de calor reversible

$f(t, T)$  = flujo de calor no reversible

T = temperatura

t = tiempo

$A_T$  = amplitud

$\omega$  = frecuencia

Esta ecuación muestra que el flujo de calor total contiene dos contribuciones, una que depende de la velocidad de calentamiento y otra que es dependiente solamente de la temperatura absoluta. Para materiales poliméricos complejos, esta técnica permite desglosar eventos que se superponen a la transición vítrea, como lo es el caso de esta tesis. Las inducciones térmicas o recuperación entálpico son eventos no reversibles mientras que la transición vítrea es uno de los eventos reversibles en conjunto con la fusión (o la mayoría de estas), entonces el flujo de calor dividido permite visualizar los eventos por separado y determinar correctamente las temperaturas de transición vítrea [Gill et al., 1993; TA Instruments, 2016].

**Equipo y condiciones usadas:** se utilizó un calorímetro DSC Discovery de TA Instruments. Los ensayos modulados se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min con una amplitud y frecuencia de 1,25 °C y 60 s, respectivamente. A fin de borrar la historia térmica de las muestras se realizó un barrido inicial desde 40°C hasta 160°C. Posteriormente, las muestras se enfriaron a 40°C y nuevamente se realizó el calentamiento hasta 160°C, conservando en ambos pasos la misma velocidad de enfriamiento/calentamiento. Las temperaturas de transición vítrea se obtuvieron a través del análisis del flujo de calor reversible (EXO up) correspondiente al segundo calentamiento mediante el software TRIOS con el método del punto medio. Se trabajó con aproximadamente 9 mg de muestra, todas las curvas son normalizadas por el equipo con el peso de las mismas.

### **Análisis termogravimétrico estándar (STGA)**

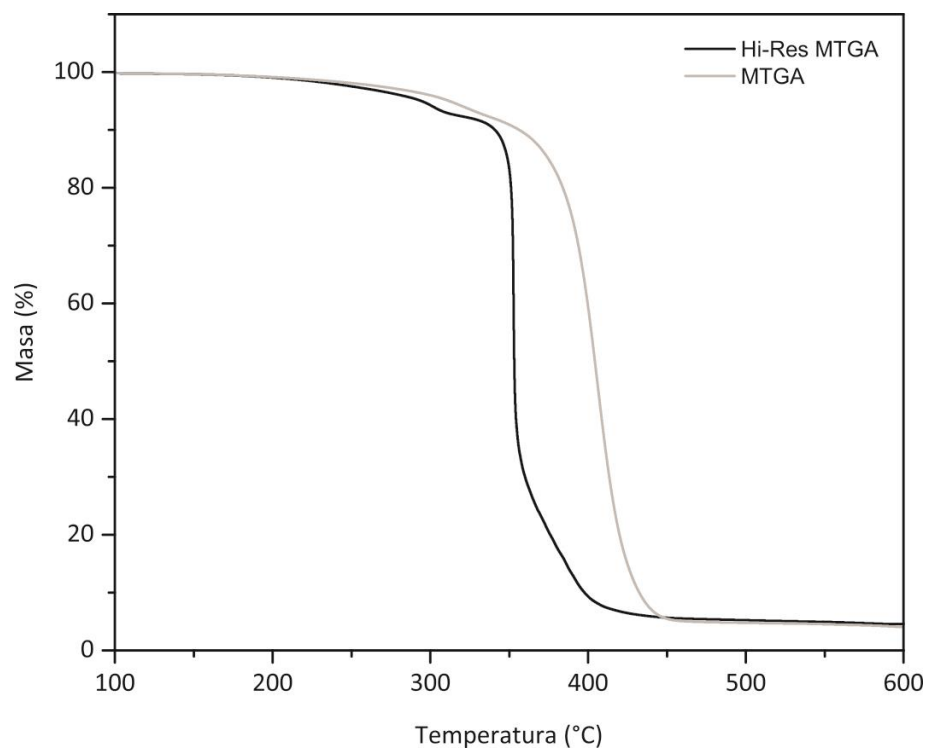
**Fundamento:** a partir de esta técnica se detectan los cambios de masa que tienen lugar en una muestra sometida a un determinado tratamiento térmico. Los experimentos pueden realizarse midiendo el cambio de masa de la muestra al variar la temperatura a una velocidad constante, o bien, variando el tiempo y manteniendo constante la temperatura. El análisis resultante se denomina dinámico o isotérmico, respectivamente. El termograma obtenido permite evaluar los cambios de masa que se producen a diferentes temperaturas, indicando las transformaciones que tienen lugar. El análisis de TGA representa una forma fácil y rápida de la estabilidad térmica de los materiales.

**Equipo y condiciones usadas:** las curvas termogravimétricas se registraron en una termobalanza Discovery TGA de TA Instruments y los resultados fueron procesados mediante el software propio del equipo, TRIOS. Se operó en régimen dinámico a 10 °C/min, bajo atmósfera inerte de N<sub>2</sub> y desde temperatura ambiente a 700 °C.

### **Análisis termogravimétrico modulado de alta resolución (Hi-Res MTGA)**

**Fundamento:** el análisis termogravimétrico de alta resolución (Hi-Res TGA) es una técnica que permite mejorar notablemente los resultados obtenidos tanto de TGA estándar (STGA) como de TGA modulada (MTGA), la cual permite determinar los

parámetros cinéticos de degradación con solo una corrida. Las capacidades mejoradas del Hi-Res consisten en cuatro diferentes algoritmos de velocidad de calentamiento variable que, utilizados por separado o de manera conjunta, permiten obtener los resultados óptimos de un material específico. En un experimento de este tipo la muestra controla la velocidad de calentamiento dependiendo del rango de la velocidad y cantidad de pérdida de masa, llegando a valores de velocidad cercanos a cero en el momento de mayor pérdida de masa. En el caso de copolímeros o mezclas de copolímeros, esto permite dividir eventos solapados y así poder realizar un análisis composicional con mayor exactitud [Gill *et al.*, 1992; TA Instruments, 2015]. En la figura All.1 se muestra a modo de ejemplo los termogramas del HIPS RAEE, correspondientes a un ensayo STGA en comparación a uno Hi-Res MTGA.



**Figura All.1** Pérdida de masa en función de la temperatura del HIPS RAEE determinadas por Hi-Res MTGA y STGA estándar.

Es posible apreciar que cuando se utiliza el modo modulado estándar la degradación está dada por una sola caída mientras que cuando se trabaja con Hi-Res se puede observar una separación de eventos. Esto se debe a que las degradaciones

correspondientes a cada bloque presente en el copolímero ocurren a temperaturas similares y mediante una experiencia estándar no es posible desglosarlos.

**Equipo y condiciones usadas:** los termogramas se registraron en una termobalanza TGA Discovery de TA Instruments. Se operó en modo Hi-Res MTGA con una velocidad de set de 5 °C/min, la cual se ajusta durante la experiencia de manera automática con las variaciones de masa. La sensibilidad de alta resolución utilizada es de 1,00 con una resolución de 6,00. En lo que respecta a los parámetros de modulación se utilizó una amplitud de 5 °C con un periodo de 200 s. Las experiencias se realizaron desde temperatura ambiente hasta los 700 °C.

### **Ensayos de flexión en tres puntos**

**Fundamento:** los ensayos de flexión permiten evaluar la capacidad del material para soportar cargas y deformarse cuando se lo somete a una flexión. La geometría de la muestra, temperatura y velocidad de deformación son factores que deben controlarse para obtener resultados reproducibles. La parte inicial de la curva tensión-deformación corresponde a la deformación elástica del material y siguiendo la ley de Hooke, hasta alcanzar el límite de proporcionalidad. La pendiente en este tramo corresponde al módulo de Young o módulo elástico. A partir de este punto, comienza una zona de transición entre el comportamiento elástico y plástico del material. Cuando se supera el límite elástico, se observa un máximo que corresponde al valor de la tensión que puede soportar un material sin sufrir una deformación permanente, denominado punto de fluencia. A partir de este punto, el material sufre deformación plástica permanente, es decir, si se suprime la carga, el material no recupera sus dimensiones originales. En la zona plástica, la muestra sufre grandes deformaciones incluso sin grandes aumentos de la carga, y de hecho puede ocurrir que la deformación aumente aun cuando la carga o tensión disminuye. En algunos casos la curva vuelve a ser ascendente hasta llegar a la fractura final. Este aumento de tensión tras el estiramiento es conocido como endurecimiento por deformación. La deformación plástica continúa hasta la fractura o rotura del material.

**Equipo y condiciones usadas:** los ensayos de flexión se realizaron en una máquina universal Instron, según la norma ASTM D790-03. Las propiedades mecánicas determinadas fueron el Módulo de Young (E), Máxima Tensión o Resistencia Mecánica ( $\sigma_u$ ) y Tenacidad (T). Las mediciones de las propiedades mecánicas se efectuaron de acuerdo a la norma ASTM D790-03 para termoplásticos. Se realizaron 10 ensayos por cada muestra. Los datos de cada ensayo se adquirieron y fueron procesados de forma automática por el programa BlueHill, que registra los valores de tensión-deformación y realiza el cálculo de las propiedades.

### **Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

**Fundamento:** es una herramienta analítica que permite aumentar una imagen hasta 200000 veces a través de un accesorio que expone una muestra a una columna de electrones en un sistema al vacío. El microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto. El registro de las interacciones de los electrones con la muestra crea una imagen que permite visualizar rasgos extremadamente pequeños en la superficie. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz, pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de  $4000 \text{ \AA}$  ( $10^{-10} \text{ m}$ ), en tanto que la de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de alrededor  $0,5 \text{ \AA}$ . El microscopio electrónico tiene un límite de resolución de  $2 \text{ nm}$ . Todos los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos. Disponen de un cañón que emite los electrones que chocan contra la muestra, creando una imagen aumentada. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones. Teniendo en cuenta que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, debe hacerse vacío en el interior del microscopio para evitar la dispersión de los mismos antes de llegar a la muestra. Por último, todos los microscopios electrónicos cuentan con un sistema que registra o muestra la imagen producida por los electrones. El microscopio electrónico de barrido crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto y sólo se requiere que la misma sea conductora,

si ésta no es así (por ejemplo, en polímeros), se recubre con una delgada capa de metal noble como oro [Sawyer y Grubb, 1996].

**Equipo y condiciones usadas:** se utilizó un microscopio electrónico marca LEO Modelo EVO 40xVP, con detección de electrones secundarios y retrodifundidos en vacío, alcanzando para los materiales de esta tesis magnificaciones de hasta 50000x. Las superficies de las muestras fueron recubiertas con una delgada capa de oro de aproximadamente 300 Å, utilizando una metalizadora por plasma de Argón (sputter coater PELCO 91000).



## Cartas de producto

A continuación se muestran las cartas de producto de todas las resinas vírgenes utilizadas en esta tesis.

### ABS

Terluran® HI-10		High Impact Injection Moulding Grade		
® - Registered Trademark				
<b>Product description:</b> Terluran® HI-10 is an injection moulding grade with very high (preliminary data) toughness and medium flow.				
Technical Data (Approximate Values)	Test Method ISO/IEC	Unit	Terluran® HI-10	
<b>Mechanical</b>				
Tensile Strength at Yield, v=50 mm/min	527-2	MPa	42	
Elongation at Yield	527-2	%	3.4	
Tensile Strength at Break, v=50 mm/min	527-2	MPa	32	
Tensile Modulus	527-2	MPa	2000	
Flexural Strength	178	MPa	60	
Flexural Modulus	178	MPa	2000	
<b>Impact</b>				
Charpy impact resistance	+23°C	179/1eU	kJ/m <sup>2</sup>	n Br.
Charpy impact resistance	-30°C	179/1eU	kJ/m <sup>2</sup>	150
Charpy notched impact resistance	+23°C	179/1eA	kJ/m <sup>2</sup>	34
Charpy notched impact resistance	-30°C	179/1eA	kJ/m <sup>2</sup>	11
Izod impact resistance	+23°C	180/1U	kJ/m <sup>2</sup>	n.Br.
Izod impact resistance	-30°C	180/1U	kJ/m <sup>2</sup>	180
Izod notched impact resistance	+23°C	180/1A	kJ/m <sup>2</sup>	30
Izod notched impact resistance	-30°C	180/1A	kJ/m <sup>2</sup>	10
Izod notched impact resistance, 0.125"	+23°C	ASTM D 256	J/m	450
Izod notched impact resistance, 0.125"	-30°C	ASTM D 256	J/m	150
<b>Thermal</b>				
Heat defl. temp. at 1.8 MPa (HDT A) (80°C/4h)	75-2	°C	90	
Heat defl. temp. at 0.45 Mpa (HDT B) (80°C/4h)	75-2	°C	96	
Vicat Softening Temperature VST/B/50	306	°C	94	
<b>Physical</b>				
Density	1183	g/cm <sup>3</sup>	1.03	
Melt Volume Rate at 200°C/5kg	1133	ml/10min	0.08	
Melt Volume Rate at 220°C/10kg	1133	ml/10min	12	
Melt Volume Rate at 230°C/3.8kg	1133	ml/10min	1.7	

### Processing

The injection temperature should range between 230°C and 260°C and the mould temperature between 30 °C and 60 °C

We recommend that the pellets should be dried for about 2 - 4 hours at 80°C to avoid surface-flaws during processing.

### Note

The information submitted is based on our current knowledge and experience. In view of the many factors that may affect processing and application, these data do not imply any legally binding assurance of certain properties or of suitability for a specific purpose.

(P) KTC/AP Sep '97 /it/it60e

Plastics

BASF Aktiengesellschaft  
D-67056 Ludwigshafen



## HIPS



## Poliestireno Alto Impacto 4600 Inyección

Propiedades	ISO			ASTM		
	Norma	Unidades	Valores típicos	Norma	Unidades	Valores típicos
<b>Reológica</b>						
Índice de fluidez (200°C, 5Kg) (a)	1133	g/10 min	10	D-1238	g/10 min	10
<b>Mecánicas</b>						
Resistencia tracción a la deformación (a)	527	MPa	19	D-638	MPa	20
Elongación a rotura (a)	527	%	40	D-638	%	40
Módulo elástico en tracción (a)	527	MPa	1850	D-638	MPa	1860
Dureza Rockwell (escala LM) (b)	2038/2	-	M33	D-785	-	M33
Resistencia a la flexión (a)	178	MPa	38	D-790	MPa	38
Resistencia al impacto IZOD - espesor 4 mm (a)	180/1A	kJ/m <sup>2</sup>		-	-	-
Resistencia al impacto IZOD - espesor 3,2 mm (a)	-	-	117	D-256	J/m	117
					Pie.Lb/pulg	2,2
<b>Térmicas</b>						
Temperatura de deflexión bajo carga (1,8 MPa, 120°C/h) (a) 1/2x1/2	75	°C	80	D-648	°C	79
Punto Vicat (1Kg, 50°C/h) (a)	308	°C	94	D-1525	°C	94
Punto Vicat (5Kg, 50°C/h) (a)	308	°C	88	D-1525	°C	88
Punto Vicat (1Kg, 120°C/h) (a)	308	°C	95	D-1525	°C	95
<b>Físicas</b>						
Densidad (b)	1183	g/cm <sup>3</sup>	1,06	D-792	g/cm <sup>3</sup>	1,06
Absorción de humedad (b)	62	%	<0,1	D-570	%	<0,1
Contracción en molde (b)	-	-	-	D-955	%	0,7
Resistencia a la llama - espesor 1,6 mm (b)	UL-94	clase	HB	-	-	-

Todos los ensayos mecánicos fueron realizados a 23°C.

Los valores típicos ofrecen una orientación al usuario y no deben ser considerados como límites de especificación del material.

(a) Propiedades medidas por lab. Petrobras Energía

(b) Valores de bibliografía.

PETROBRAS ENERGIA SA

Maijó 1 - 8° piso - C1064AGA - Buenos Aires - Argentina - Tel/Fax: (54-11) 4344-7200 / (54-11) 4344-7222

PS-002Rev 02/Nov 07

**PETROBRAS**

## INNOVA 4600

---

### *Descripción del Producto*

---

Poliestireno de alto impacto que combina una elevada fluidez con un buen balance de propiedades mecánicas, lo que le confiere un insuperable desempeño en el proceso de inyección. Además está adecuado especialmente para el moldeo de piezas de gran porte, de uso general o de complicado diseño y de difícil llenado.

---

### *Aplicaciones*

---

Aplicaciones típicas: juguetes, piezas técnicas, electrodomésticos, cosmética, electro-electrónicos, partes internas de heladeras y artículos del hogar.

---

### *Procesamiento*

---

Moldeo por inyección:	temperatura de masa 180-230°C
	temperatura de molde 40-70°C

---

### *Legislación*

---

Cuando es utilizado bajo su forma original sin modificaciones y en las condiciones de procesamiento recomendadas, el producto cumple con las exigencias de la norma 21 CRF 177.1640 de FDA y de los organismos nacionales INAL y SENASA con las resoluciones de GMC-MERCOZUR para uso de embalajes en contacto con alimentos.

---

### *Seguridad*

---

Durante el procesamiento del 4600 en las condiciones recomendadas, pueden liberarse cantidades de vapor de estireno muy reducidas. En locales con adecuada ventilación y renovación de aire, la concentración de estireno permanecerá en un nivel muy inferior al límite de exposición expresado por la ACGIH, no representando riesgos conocidos a la salud.

---

### *Nota*

---

Las informaciones aquí contenidas están de acuerdo con nuestro mejor conocimiento, indicándose valores típicos obtenidos para las resinas de PETROBRAS. Estos datos están orientados a permitir la selección y la utilización adecuadas de los productos. Sin embargo, estos valores no deben ser considerados como garantía de desempeño.

PARA INFORMACIÓN ADICIONAL, PÓNGASE EN CONTACTO CON  
CON EL DEPARTAMENTO DE DESARROLLO Y TECNOLOGÍA

## SAN

<b>Product Information</b> Luran®  348 Q  08/2007	BASF Plastics <i>key to your success</i>   <b>BASF</b> The Chemical Company
---	---

**Product description**

Highly transparent grade with light natural colour.

**Physical form and storage**

Luran® is supplied as cylindrical or lenticular pellets. The bulk density is approx. 0.55-0.65 g/cm<sup>3</sup>, by glass - reinforced grade (Luran® 378 P G7) the bulk density is approx. 0.68 - 0.82 g/cm<sup>3</sup>. Standard pack: 25 kg PE sack, palletized and film-secured. PE bags should not be stored outside. Subject to agreement, other means of packing are possible, e.g. 1000 kg bulk containers (flexible IBCs or intermediate bulk big bag containers); shipping by road tanker can be arranged. Luran® pellets can be stored for prolonged periods in dry areas subject to normal temperature control without any changes in mechanical properties. However, for sensitive colors storage over some years can cause some color change. And poor storage conditions, Luran absorbs moisture, which can be removed again by drying. Packs stored in cold areas should be brought to ambient temperature before opening, to prevent condensation on the pellets.

**Product safety**

Given appropriate processing of the products and suitable ventilation measures in production areas, no adverse effects on the health of process operators have been found. Workplace limits for styrene and acrylonitrile, as given in the national listings applicable, must be adhered to. The values currently applicable in Germany under TRGS 900 (Issue of October, 2002) for maximum workplace concentrations are as follows: Styrene: 20 ml/m<sup>3</sup> = 86 mg/m<sup>3</sup>; acrylonitrile: 3 ml/m<sup>3</sup> = 7 mg/m<sup>3</sup>. Appendix I of Directive 67/548/EWG and TRGS 905 (Issue of October, 2002) classify acrylonitrile in carcinogenic category II (substances which should be regarded as carcinogenic in humans). Experience has shown that during appropriate processing of Luran with suitable ventilation the values obtained are well below the limits mentioned above. TRGS 402 (Germany) can be used for determining and assessing the concentrations of hazardous substances in the air within working areas. Inhalation of gaseous degradation products, such as those which may arise on severe overheating of the material or during pumped evacuation, must be avoided. Further information can be found in our Luran safety data sheets. These can be downloaded from the Plastics Portal, [www.plasticportal.net](http://www.plasticportal.net).

**Note**

The data contained in this publication are based on our current knowledge and experience. In view of the many factors that may affect processing and application of our product, these data do not relieve processors from carrying out their own investigations and tests; neither do these data imply any guarantee of certain properties, nor the suitability of the product for a specific purpose. Any descriptions, drawings, photographs, data, proportions, weights etc. given herein may change without prior information and do not constitute the agreed contractual quality of the product. It is the responsibility of the recipient of our products to ensure that any proprietary rights and existing laws and legislation are observed. In order to check the availability of products please contact us or our sales agency.

BASF Aktiengesellschaft  
 67056 Ludwigshafen, Germany

## Luran® 348 Q



Typical values for uncoloured product at 23°C <sup>1)</sup>	Test method <sup>2)</sup>	Unit	Values <sup>3)</sup>
<b>Properties</b>			
Polymer abbreviation	-	-	SAN
Density	ISO 1183	kg/m <sup>3</sup>	1080
Moisture absorption, equilibrium 23°C/50% r.h.	similar to ISO 62	%	0.2
<b>Processing</b>			
Method: injection moulding (I), Extrusion (E)	-	-	M
Melt volume-flow rate MVR 220 °C/10 kg	ISO 1133	cm <sup>3</sup> /10min	19
Melt volume-flow rate MVR 200 °C/21.6 kg	ISO 1133	cm <sup>3</sup> /10min	27
Pre-drying: Temperature	-	°C	80
Pre-drying: Time	-	h	2 - 4
Melt temperature, injection moulding	-	°C	200 - 260
Mould temperature, injection moulding	-	°C	40 - 80
Moulding shrinkage, free, longitudinal	-	%	0.3 - 0.7
<b>Flammability</b>			
UL94 rating at 1.6 mm thickness	UL-94	class	HB
<b>Mechanical properties</b>			
Tensile modulus	ISO 527-1/-2	MPa	3600
Stress at break	ISO 527-1/-2	MPa	70
Strain at break	ISO 527-1/-2	%	2.6
Flexural strength	ISO 178	MPa	116
Charpy unnotched Impact strength (23°C)	ISO 179/1eU	kJ/m <sup>2</sup>	14
Izod notched Impact strength, 1A (23°C)	ISO 180/A	kJ/m <sup>2</sup>	1.6
Charpy notched Impact strength (23°C)	ISO 179/1eA	kJ/m <sup>2</sup>	1.6
Ball indentation hardness at 358 N/30 s	ISO 2039-1	MPa	180
Rockwell hardness	ISO 2039-2	class	M77
<b>Thermal properties</b>			
HDT A (1.80 MPa)	ISO 75-1/-2	°C	88
HDT B (0.45 MPa)	ISO 75-1/-2	°C	89
Vicat softening temperature VST B50	ISO 306	°C	105
Max. service temperature (short cycle operation)	-	°C	86
Coefficient of linear thermal expansion, longitudinal (23-80)°C	ISO 11359-1/-2	E-4/°C	0.7
Thermal conductivity	DIN 52612-1	W/(m K)	0.17
<b>Electrical properties</b>			
Relative permittivity (100Hz)	IEC 60250	-	2.8
Relative permittivity (1 MHz)	IEC 60250	-	2.8
Dissipation factor (100 Hz)	IEC 60250	E-4	40
Dissipation factor (1 MHz)	IEC 60250	E-4	70
Volume resistivity	IEC 60093	Ohm·m	>1E14
Surface resistivity	IEC 60093	Ohm	>1E16
Electric strength K20/P50, d = 1 mm	IEC 60243-1	kV/mm	37

Footnotes:  
 1) The product definition does not state otherwise.  
 2) Specifications according to CEN/ISO.  
 3) The values apply to typical testable properties.

BASF Aktiengesellschaft  
 67056 Ludwigshafen, Germany

SBS

# CHIMEI 奇美實業股份有限公司 ORIGINAL

## CHI MEI CORPORATION

59-1, San Chia, Jen Te, Tainan City 71702, Taiwan TEL : (06)2663000 FAX : (06)2665555-7

### Q resin KIBITON® PB-5903

Product Description: Injection molding, High transparency

Properties	ISO Test Method	Test Condition	Unit	PB-5903
Melt Flow Index	1133	200°C×5KG	ml/10 min	10
Mass Density	1183	23 °C	g/cm <sup>3</sup>	1.01
Tensile Strength	527	50 mm/min, field	MPa	27
		50 mm/min, break	MPa	19
Tensile Elongation	527	50 mm/min	%	2
Flexural Strength	178	2 mm/min	MPa	36
Flexural Modulus		2 mm/min	GPa	1400
Izod Impact Strength	180/2A	23 °C Notched	KJ/m <sup>2</sup>	2.3
		-30 °C Notched	KJ/m <sup>2</sup>	-
Charpy Impact Strength	179	23 °C Notched	KJ/m <sup>2</sup>	2.8
		-30 °C Notched	KJ/m <sup>2</sup>	-
Vicat Softening Temp.	306	1 Kg, 60 °C/hr	°C	93
		5 Kg, 60 °C/hr	°C	70
Heat Distortion Temp.	75/A	1.8 MPa Unannealed	°C	71
		1.8 MPa Annealed	°C	83
Coefficient of Linear Thermal Expansion	11359	-	-	-
Flammability	-	UL-94	-	-
Mold Shrinkage	294-4	-	%	-
Symbol	1043	-	-	>SBC<

January 16, 2017

Notes : These are typical properties only and are not to be construed as specifications. Users should confirm results by their own test

The above statement is based on our current level of knowledge and covers the above products directly manufactured and supplied by CHI MEI CORPORATION at the date of issue. CHI MEI CORPORATION makes no warranty, whether express or implied, and assumes no liability in connection with any use of above information. Notwithstanding the foregoing, CHI MEI CORPORATION shall in no event be held obligated or liable for any claims due to or arising from (i) any customer provided, consigned, materials and/or parts, which are incorporated or adopted in the products, (ii) any combination of the products with material not provided or authorized by our company, (iii) any modifications to the products which are made or directed by customer, (iv) our compliance with the specifications, instructions, and/or designs provided by customer, (v) any anti-trust, unfair competition and/or other unlawful actions effected by customer, or (vi) any defects, infringement, breach and/or violation which are arising out of customer's faults or otherwise not solely and directly attributable to CHI MEI CORPORATION. In no event will CHI MEI CORPORATION be liable for any indirect, special, exemplary, punitive, or consequential damages (including lost profits) of any nature whatsoever whether arising out of the purchase, shipment, unloading, handling, or use of any product or otherwise.

## SBR

## ESPECIFICACIONES DE VENTAS



ARPOL 1502



PETROBRAS

ARPOL\* 1502 es un copolímero de Estireno-Butadieno obtenido por polimerización en frío en una emulsión jabonosa mixta, coagulado en un medio sal-ácido, protegido de oxidación durante las etapas de producción y almacenado con una mezcla de antioxidantes de tipo TNPP/Fenólico Multifuncional no manchante.

	UNIDADES	MÉTODO ASTM	ESPECIFICACIÓN
			ARPOL 1502
Materia volátil	% peso	D5668	0,5 Máx.
Conizas	% peso	D5667	0,5 Máx.
Acido Orgánico	% peso	D5774	4,8 - 7,0
Jabón	% peso	D5774	0,5 Máx.
Estireno Ligado	% peso	D5775	22,5 - 24,5
Estabilizante agregado	% peso	PASA 050	0,4
Viscosidad Mooney	-	D1646	46 - 58
Viscosidad Mooney del Compuesto	-	D1646	85 Máx.
Resistencia a la tracción 35/145°C	Mpa	D412	22,7 Mín.
Elongación 35/145°C	%	D412	320 Mín.
Módulo 300 % 35/145°C	Mpa	D412	15,5 - 21,7
ML	dN.m	D5289	1,9 - 3,1
MH	dN.m	D5289	19,0 - 22,6
t <sub>1</sub>	minutos	D5289	2,0 - 4,2
t <sub>25</sub>	minutos	D5289	3,9 - 6,9
t <sub>50</sub>	minutos	D5289	5,6 - 8,8
t <sub>90</sub>	minutos	D5289	11,0 - 15,4

Fórmulas de Ensayo de acuerdo con ASTM D3185 Método 1A con IRB #7 y Redmetro MOR 2000.  
Mueclado y preparación de hojas vulcanizadas según ASTM D 3182.

La información contenida está basada en ensayos a nuestro criterio, confiables.  
No nos es posible responsabilizarnos por operaciones que no se encuentren bajo nuestro control directo.



Abril 2004

PETROBRAS ENERGIA S.A. / OFICINA COMERCIAL ELASTOMEROS  
Maipú 1 - 1º Piso C1084ABA Capital Federal  
Tel: 54-11-4344-7200 - Fax: 54-11-4344-7222

**Referencias**

- Day R.A., Underwood A.L. (1999).** Química Analítica Cuantitativa. Prentice Hall, México.
- Griffuths P. (1975).** Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy. John J. Wiley&Sons, New York.
- Gill P., Sauerbrunn S., Crowe B. (1992).** High resolution thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 38(3): 255-266.
- Gill P., Sauerbrunn S., Reading M. (1993).** Modulated differential scanning calorimetry. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 40(3): 931-939.
- Kogel J.E., Triverdi N.C., Barker J.M., Krukowski S.T. (2006).** Industrial Minerals and rocks . Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc, USA.
- Panalytical.** <http://www.panalytical.com/Xray-fluorescence.htm>. Último acceso: Enero 2017.
- Sawyer L.C., Grubb D.T. (1996)** Polymer Microscopy. Chapman & Hall, Londres.
- TA Instruments (2015).** Thermogravimetric Analysis (TGA) Theory & Applications Training. Training Course, Delaware, USA.
- TA Instruments (2016).** Modulated DSC (MDSC®) Theory & Applications Training. Training Course, Delaware, USA.
- Tertian R., Claisse F. (1982).** Principles of quantitative X-ray fluorescence analysis. Heyden, USA.





