

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS ESPE SEDE LATACUNGA

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

TEMA: DISEÑO DE FORMULACIÓN DE UN NUEVO COMPUESTO DE POLICLORURO DE VINILO (PVC) Y RESIDUOS DE MADERA MEDIANTE LA INCORPORACIÓN DE ACEITE VEGETAL EPOXIDADO PARA LA PRODUCCIÓN DE PISOS Y PERFILES.

AUTORA: GONZÁLEZ CÓRDOVA, MARÍA DEL CISNE.

DIRECTOR: Dr. Rer. Nat., Ph.D RODRÍGUEZ MAECKER, ROMÁN NICOLAY.





INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

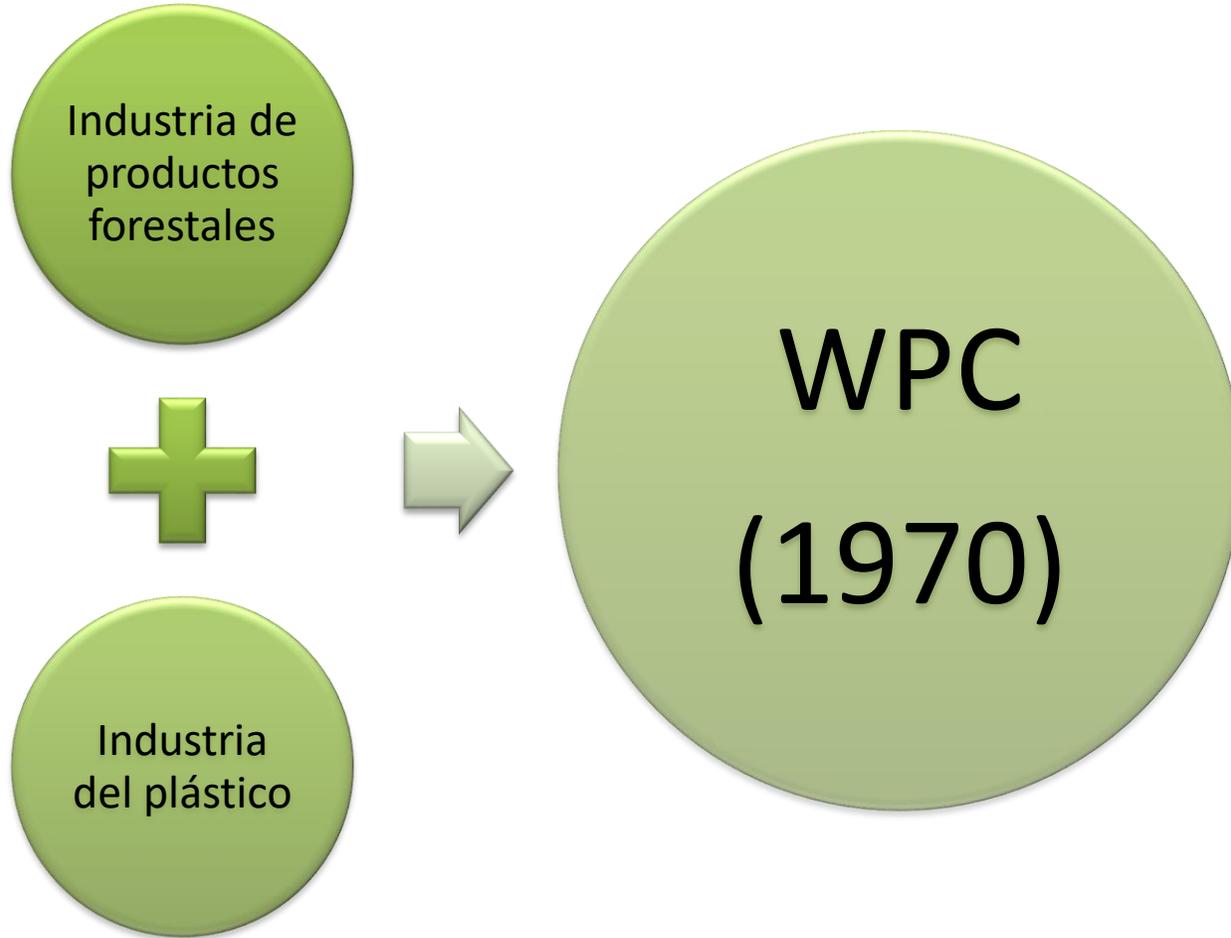
ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES



Territorio: 270000 km²
Antes 132000 km² de selva
Actualmente 44000 km²





- Procesamiento como material plástico
- Baja conductividad eléctrica.
- Baja emisión de CO_2 .
- Resistentes y livianos.
- Fácil instalación.
- Bajo mantenimiento.
- Disminución de costos de producción.



WPC



- Mercado en 2016: \$2551 millones.
- Proyección para 2023: \$6584 millones.
- EEUU y Asia poseen el máximo crecimiento.

INTRODUCCIÓN



OBJETIVOS

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Diseñar la formulación de un nuevo compuesto de policloruro de vinilo (PVC) y residuos de madera mediante la incorporación de aceite vegetal epoxidado para la producción de pisos y perfiles.



Acondicionar los residuos de madera para su utilización como material de refuerzo en el desarrollo de compuestos de PVC-madera.



Desarrollar compuestos de PVC-madera con aceite vegetal epoxidado de soya utilizando los parámetros establecidos en el diseño experimental.



Caracterizar los compuestos mediante pruebas físicas, mecánicas y térmicas en base a la normativa vigente para determinar la mejor formulación.

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS



METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Recolección y determinación de humedad de los Residuos de madera



- Contenido de humedad (%MC).
- Temperatura final: 105°C.

Análisis Termogravimétrico (TGA)

Residuos de madera



- Temperatura inicial del horno: 20 °C.
Atmósfera de nitrógeno.
- Barrido de calentamiento: 20°C hasta 700°C.
Velocidad: $10 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$, Flujo: $50 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$.
- Disminución de la temperatura del horno hasta 40 °C.

Azodicarbonamida



- Temperatura inicial del horno: 35 °C.
Atmósfera de nitrógeno.
- Barrido de calentamiento: 35°C hasta 800 °C.
Velocidad: $20 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$, Flujo: $50 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$.
- Disminución de la temperatura del horno hasta 40 °C.



Producción del compuesto de PVC-madera

- **Formulación del compuesto de PVC.**

NÚMERO	ADITIVO
1	PVC-450 (K=67) (Matriz polimérica)
2	POLYSTAB® E-176 (Estabilizador de calor)
3	CIAQUILUB CAS 102 (Estearato de calcio)
4	POLYLUB® 75 (Lubricante externo)
5	BARODUR R-531 (Modificador de impacto)
6	Ayuda de proceso
7	Pigmento (Café)

METODOLOGÍA

**Diseño
experimental RSM
tipo Box-Behken.**

Bloque	Residuos de madera (phr)	Aceite epoxidado de soya (phw)	Azodicarbonamida (phr)
1	20	30	0,3
2	20	30	0,3
3	30	30	0,5
4	10	30	0,5
5	20	20	0,1
6	30	20	0,3
7	20	30	0,3
8	20	40	0,1
9	10	30	0,1
10	30	30	0,1
11	20	40	0,5
12	10	40	0,3
13	10	20	0,3
14	30	40	0,3
15	20	20	0,5

- Tratamiento de los residuos de madera con aceite epoxidado de soya.



- Proceso de mezcla.

Se añadió el PVC y los residuos de madera tratados al mezclador.

A 55°C se agregó el estabilizador de calor.

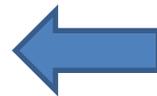
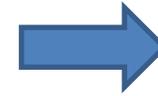
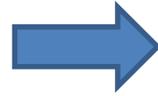
A 75 °C se añadió: el lubricante externo, estearato de calcio, ayuda de proceso, modificador de impacto y pigmento.

A 110 °C se añadió azodicarbonamida.

A 120 °C se apagó el mezclador y la mezcla descendió al enfriador hasta una T: 20 °C



- Línea de producción de los compuestos de PVC y WPC.

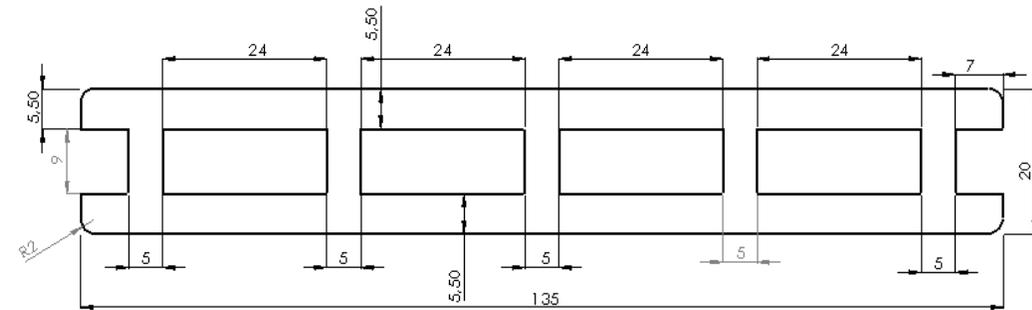


Perfil de temperaturas

Barril 1	140 – 150	Die 1	150 – 160
Barril 2	145 – 155	Die 2	160 – 170
Barril 3	150 – 160	Die 3	165 – 175
Barril 4	155 – 165	Die 4	175 – 185
Barril 5	160 – 170	Die 5	175 – 185
Oil term	55	Die 6	175 – 185
Join core	135 – 145	Die 7	165 – 175
		Die 8	165 – 175

Parámetros de Procesamiento

Presión de la mezcla	~13 MPa
Temperatura de la mezcla	~160 °C
Carga del tornillo	~31 A
Velocidad del tornillo	~14 rpm
Carga del dosificador	~1 A
Velocidad del dosificador	~8 rpm



Dimensiones de las muestras en mm.

Propiedades Físicas y mecánicas.

- **Densidad.**

ASTM D792,
(2013)



Gravedad Específica

$$sp\ gr \frac{21}{21}^{\circ}C = \frac{Peso\ A}{Peso\ B}$$

Donde:

sp gr: Gravedad específica.

Peso A: Peso de la muestra en aire.

Peso B: Peso de la muestra sumergida en agua destilada.

Densidad de la muestra

$$D^{21\ ^{\circ}C}, \frac{g}{cm^3} = sp\ gr \frac{21}{21}^{\circ}C * 0,997$$

Donde:

$D^{21\ ^{\circ}C}$: Densidad de la muestra a 21 °C $\left(\frac{g}{cm^3}\right)$.

sp gr: Gravedad específica.

0,997: valor de la densidad estándar del agua a 21 °C $\left(\frac{g}{cm^3}\right)$.

- **Compresión perpendicular a la dirección L.**

ASTM D7031, (2011)
y ASTM D143, (2014)

- Velocidad de carga de $1 \frac{mm}{min}$ hasta alcanzar un desplazamiento de 2,5 mm.



- **Dureza.**

NTE INEN – ISO
868, (2014)

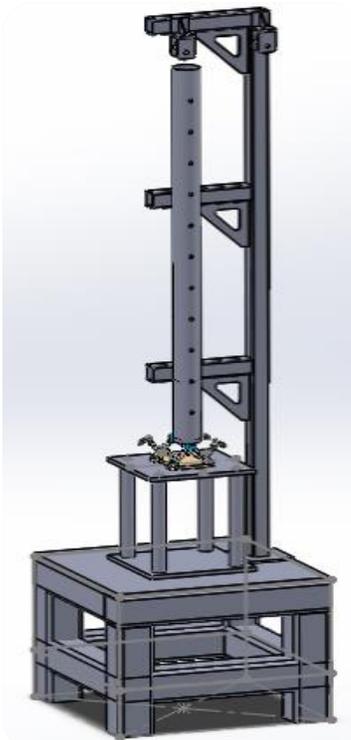


Durómetro tipo
Shore D.

- **Impacto.**

Dispositivo diseñado
en SOLIDWORKS 2017.

ASTM
D7136/D7136M,
(2015)



Dispositivo
construido



Medida del espesor
con un micrómetro.



Medición de
profundidad de
abolladura (d).

- **Impacto.**

Energía de Impacto.

$$E = C_E h$$

Donde:

E = Energía potencial del impactador antes de la caída (J).

C_E = Relación especificada entre la energía de impacto y el espesor de la probeta $\left(6,7 \frac{J}{mm}\right)$.

h = espesor nominal de la probeta (mm).

Altura de caída.

$$H = \frac{E}{m_d g}$$

Donde:

H = Altura de caída del impactador (m).

m_d = Masa del impactador (kg).

g = Aceleración debida a la gravedad $\left(9,81 \frac{m}{s^2}\right)$.

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

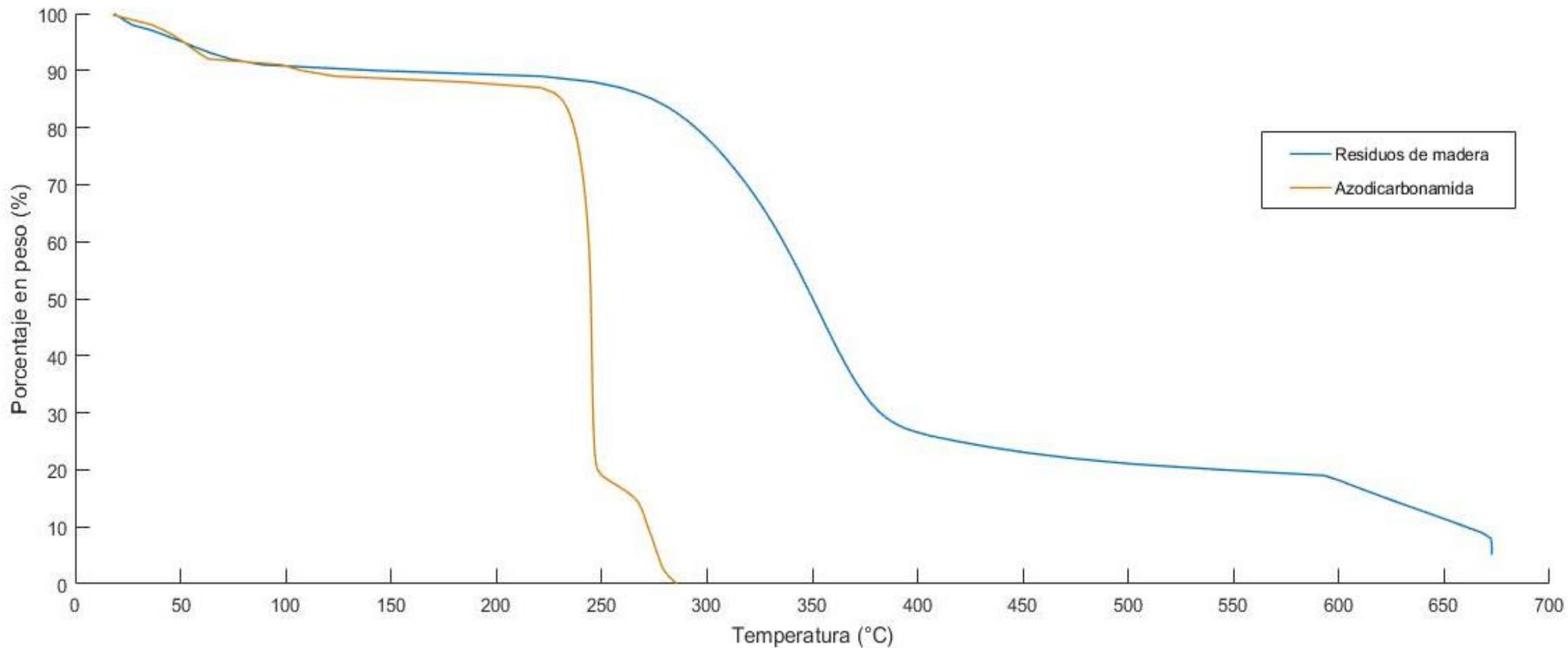
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL



ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

TERMOGRAMAS TGA



PROPIEDADES DEL COMPUESTO DE PVC

PRUEBA		VALOR (\bar{x}) \pm s
Densidad ($\frac{g}{cm^3}$)		1,419 \pm 0,000
Compresión	Carga aplicada para una compresión de 0,5 mm (KN)	0,901 \pm 0,010
	Carga aplicada para una compresión de 1,00 mm (KN)	2,903 \pm 0,005
	Deformación por compresión (mm)	0,200 \pm 0,000
Dureza (Shore D)		76,700 \pm 0,671
	Energía de impacto (J)	40,937 \pm 0,000
Impacto	Profundidad de abolladura (mm)	8 \pm 0,000

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Tratamiento	Densidad ($\frac{g}{cm^3}$)	Deformación por compresión (mm)	Dureza (Shore D)	Profundidad de abolladura (mm)
	$(\bar{x}) \pm s$	$(\bar{x}) \pm s$	$(\bar{x}) \pm s$	$(\bar{x}) \pm s$
1	1,209±0,006	0,117±0,029	71,400±0,548	5,828±2,168
2	1,218±0,000	0,117±0,029	72,300±1,565	6,198±0,578
3	1,150±0,004	0,567±0,115	61,100±1,025	7,386±0,838
4	1,234±0,002	0,267±0,029	65,200±0,570	7,236±0,705
5	1,299±0,038	0,067±0,029	73,500±0,500	4,970±1,439
6	1,156±0,003	0,150±0,000	65,400±1,140	7,080±0,693
7	1,229±0,001	0,117±0,029	65,900±0,894	6,046±1,826
8	1,316±0,001	0,050±0,000	75,400±1,084	5,388±0,641
9	1,359±0,001	0,033±0,029	75,500±0,500	5,786±3,293
10	1,237±0,002	0,083±0,029	73,400±1,294	5,742±1,229
11	1,172±0,013	0,183±0,029	64,800±0,758	7,870±0,120
12	1,313±0,004	0,100±0,000	73,100±0,224	7,130±0,895
13	1,350±0,003	0,100±0,000	73,300±0,837	5,796±1,185
14	1,120±0,013	0,133±0,029	65,700±0,837	6,584±1,012
15	1,176±0,014	0,167±0,029	63,900±0,652	7,156±1,028

**Diseño experimental –
selección de variables
de respuesta.**

Análisis de varianza (ANOVA) para la densidad $\left(\frac{g}{cm^3}\right)$.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:RESIDUOS DE MADERA	0,0440	1	0,0440	39,26	0,0015
B:ACEITE EPOXIDADO DE SOYA	0,0005	1	0,0005	0,40	0,5540
C:AZODICARBONAMIDA	0,0287	1	0,0287	25,61	0,0039
AA	0,0004	1	0,0004	0,34	0,5847
AB	0,0000	1	0,0000	0,00	0,9887
AC	0,0004	1	0,0004	0,32	0,5947
BB	0,0001	1	0,0001	0,12	0,7478
BC	0,0001	1	0,0001	0,10	0,7663
CC	0,0010	1	0,0010	0,86	0,3958
Error total	0,00560	5	0,0011		
Total (corr.)	0,08048	14			

R-cuadrada = **93,0435%**

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = **80,5219 %**

Error estándar del est. = **0,0334617**

Error absoluto medio = **0,0163111**

Estadístico Durbin-Watson = 2,39875 (P=0,7569)

Autocorrelación residual de Lag 1 = -0,235464

Análisis ANOVA para la deformación por compresión (mm).

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:RESIDUOS DE MADERA	0,0234	1	0,0234	3,06	0,1409
B:ACEITE EPOXIDADO DE SOYA	0,0000	1	0,0000	0,01	0,9449
C:AZODICARBONAMIDA	0,1131	1	0,1131	14,74	0,0121
AA	0,0143	1	0,0143	1,87	0,2302
AB	0,0001	1	0,0001	0,01	0,9264
AC	0,0156	1	0,0156	2,04	0,2128
BB	0,0126	1	0,0126	1,65	0,2556
BC	0,0003	1	0,0003	0,04	0,8580
CC	0,0125	1	0,0125	1,63	0,2573
Error total	0,03835	5	0,0077		
Total (corr.)	0,23258	14			

R-cuadrada = **83,5126 %**

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = **53,8352 %**

Error estándar del est. = **0,0875743**

Error absoluto medio = **0,0412333**

Estadístico Durbin-Watson = 1,85462 (P=0,3473)

Autocorrelación residual de Lag 1 = 0,0215524

Análisis ANOVA para la dureza (Shore D).

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:RESIDUOS DE MADERA	57,7812	1	57,7812	8,03	0,0365
B:ACEITE EPOXIDADO DE SOYA	1,0513	1	1,0513	0,15	0,7180
C:AZODICARBONAMIDA	228,9800	1	228,9800	31,81	0,0024
AA	1,1001	1	1,1001	0,15	0,7119
AB	0,0625	1	0,0625	0,01	0,9294
AC	1,0000	1	1,0000	0,14	0,7246
BB	0,0108	1	0,0108	0,00	0,9706
BC	0,2500	1	0,2500	0,03	0,8595
CC	1,0016	1	1,0016	0,14	0,7244
Error total	35,9892	5	7,1978		
Total (corr.)	327,1290	14			

R-cuadrada = **88,9985 %**

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = **69,1958 %**

Error estándar del est. = **2,68288**

Error absoluto medio = **1,22556**

Estadístico Durbin-Watson = 1,47522 (P=0,1220)

Autocorrelación residual de Lag 1 = 0,229705

Análisis ANOVA para la profundidad de abolladura (mm).

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:RESIDUOS DE MADERA	0,0890	1	0,0890	1,01	0,3604
B:ACEITE EPOXIDADO DE SOYA	0,4851	1	0,4851	5,52	0,0656
C:AZODICARBONAMIDA	7,5311	1	7,5311	85,66	0,0002
AA	0,6131	1	0,6131	6,97	0,0459
AB	0,8372	1	0,8372	9,52	0,0273
AC	0,0094	1	0,0094	0,11	0,7568
BB	0,1723	1	0,1723	1,96	0,2205
BC	0,0219	1	0,0219	0,25	0,6389
CC	0,0415	1	0,0415	0,47	0,5227
Error total	0,4396	5	0,0879		
Total (corr.)	10,1672	14			

R-cuadrada = **95,6764** %

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = **87,8939** %

Error estándar del est. = **0,296511**

Error absoluto medio = **0,152133**

Estadístico Durbin-Watson = 2,08841 (P=0,5288)

Autocorrelación residual de Lag 1 = -0,117016



Densidad $\left(\frac{g}{cm^3}\right)$

Gráfica de probabilidad

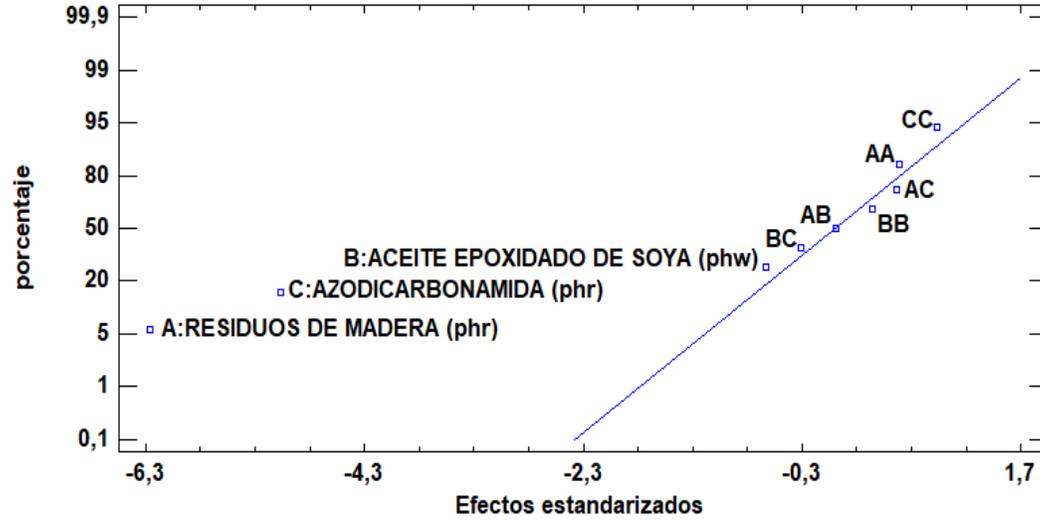
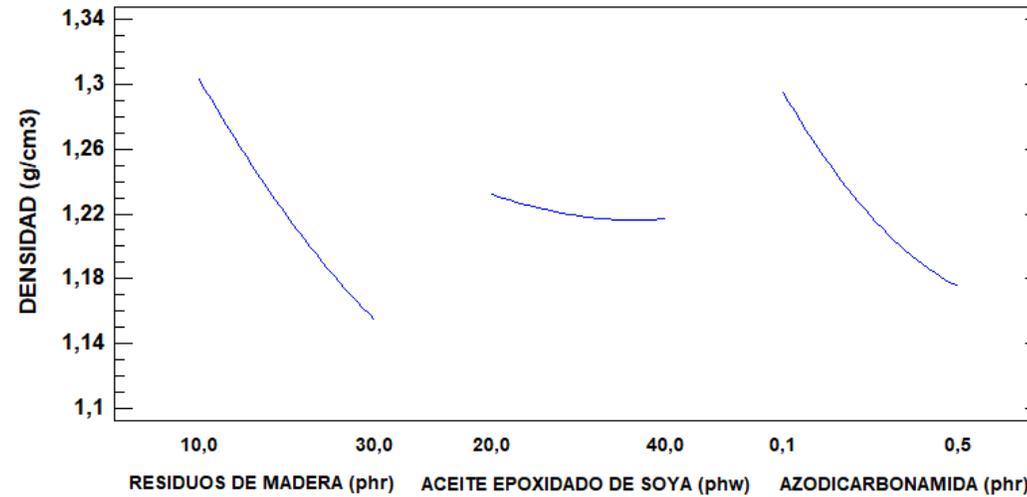
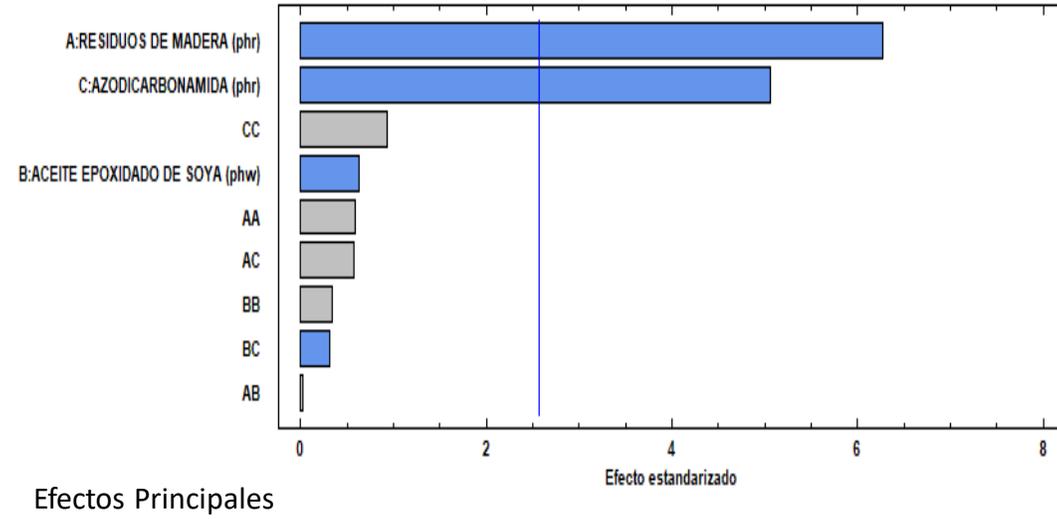


Diagrama de Pareto





Deformación por compresión (mm).

Gráfica de probabilidad

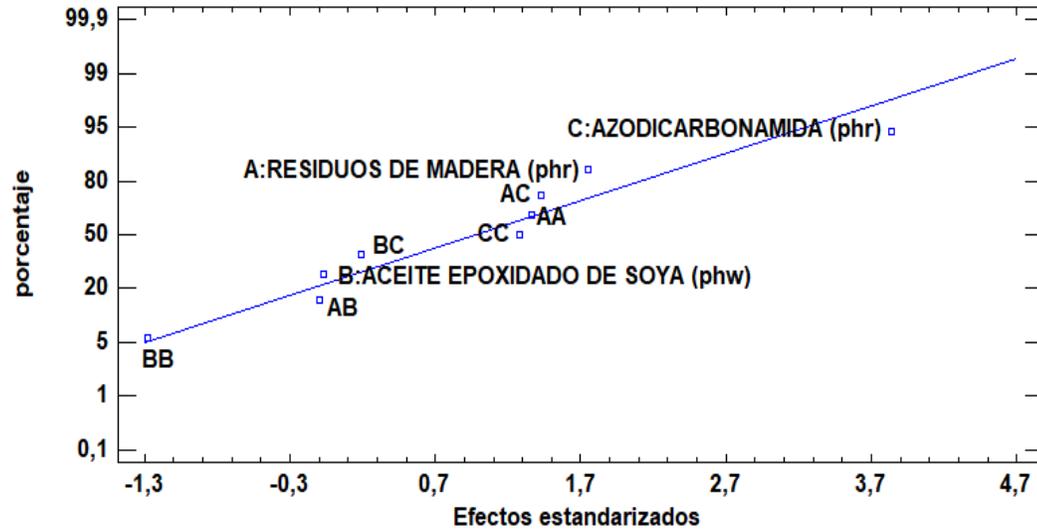
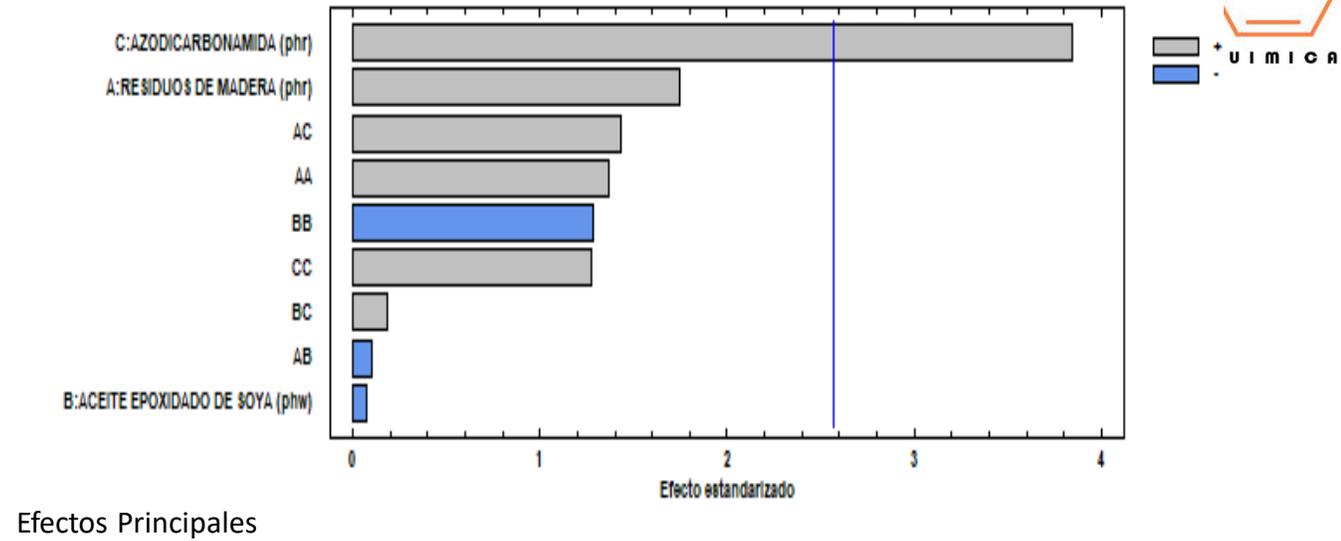
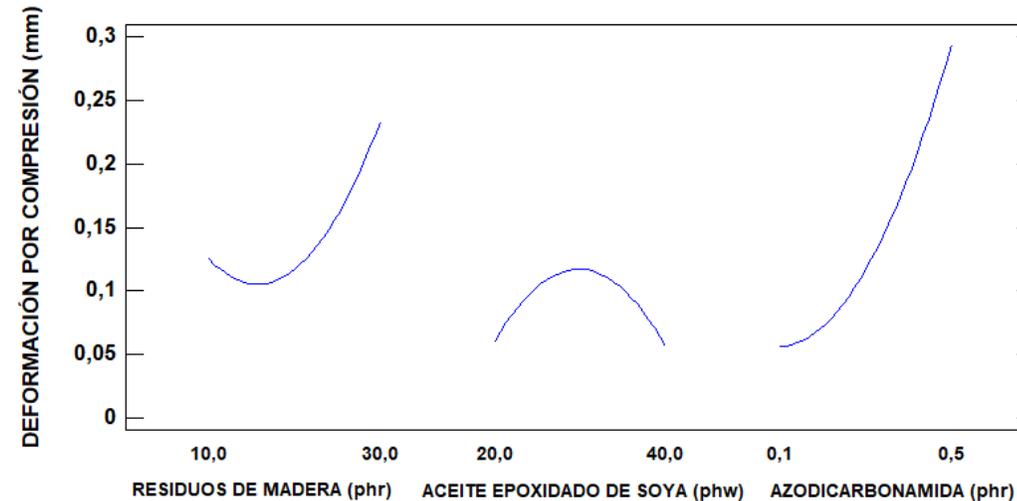


Diagrama de Pareto

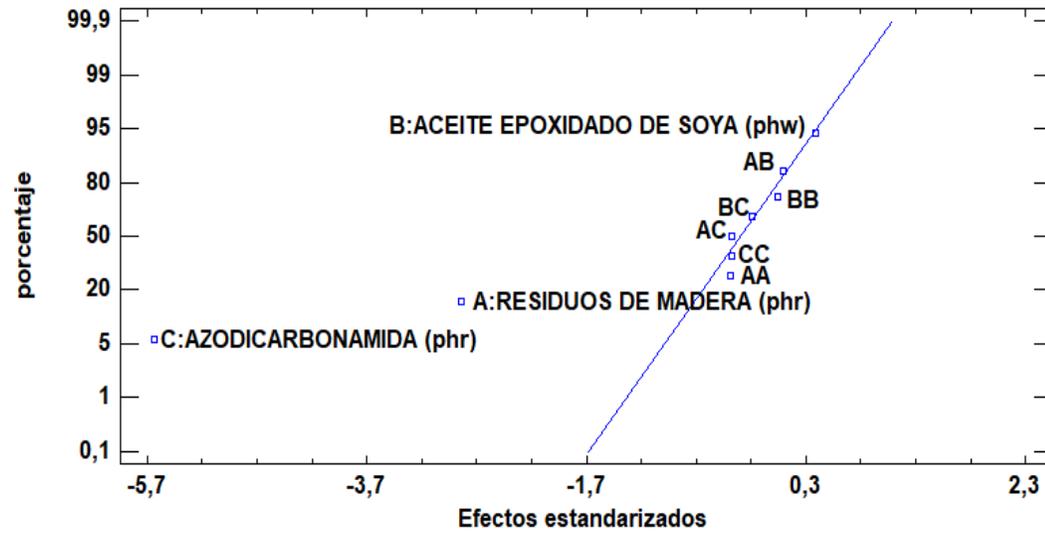


Efectos Principales



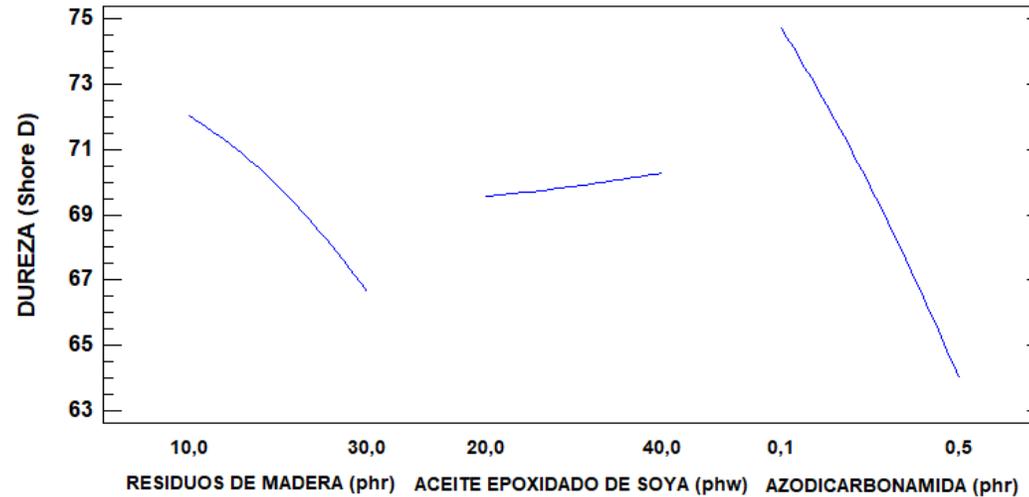
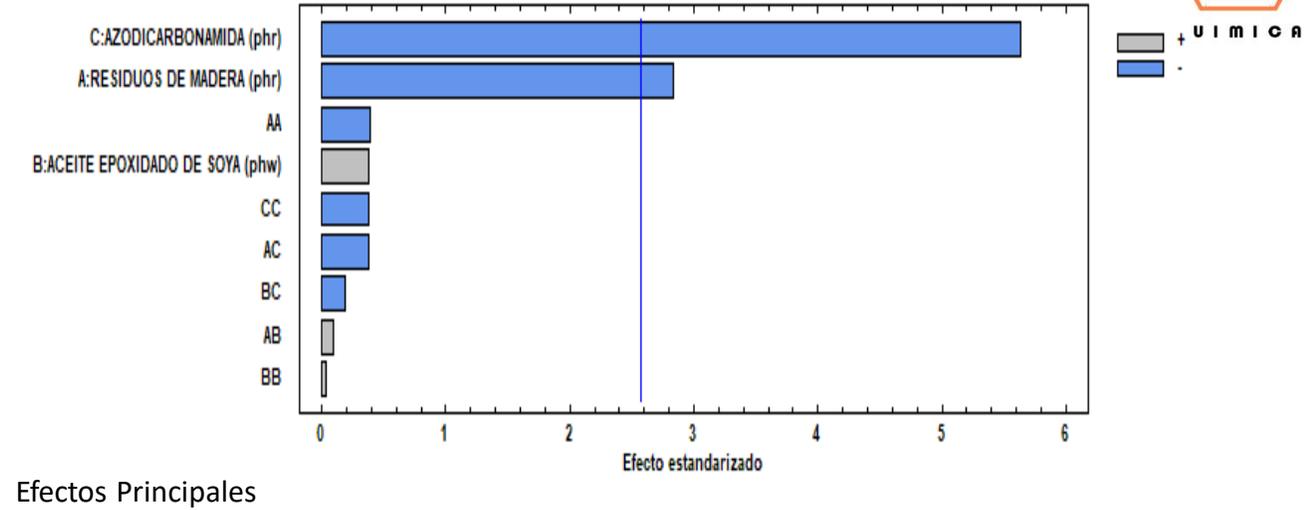


Gráfica de probabilidad



Dureza (Shore D).

Diagrama de Pareto



Profundidad de abolladura (mm).

Gráfica de probabilidad

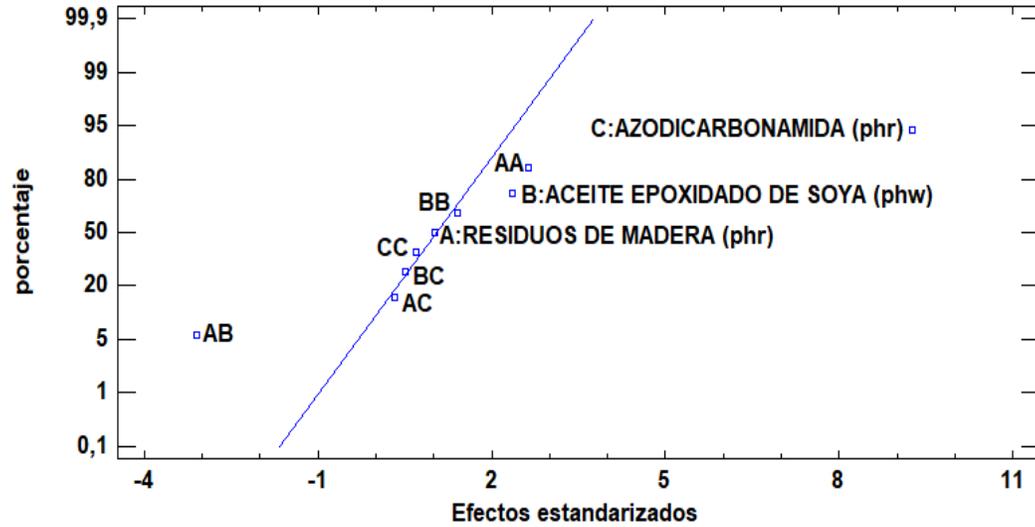
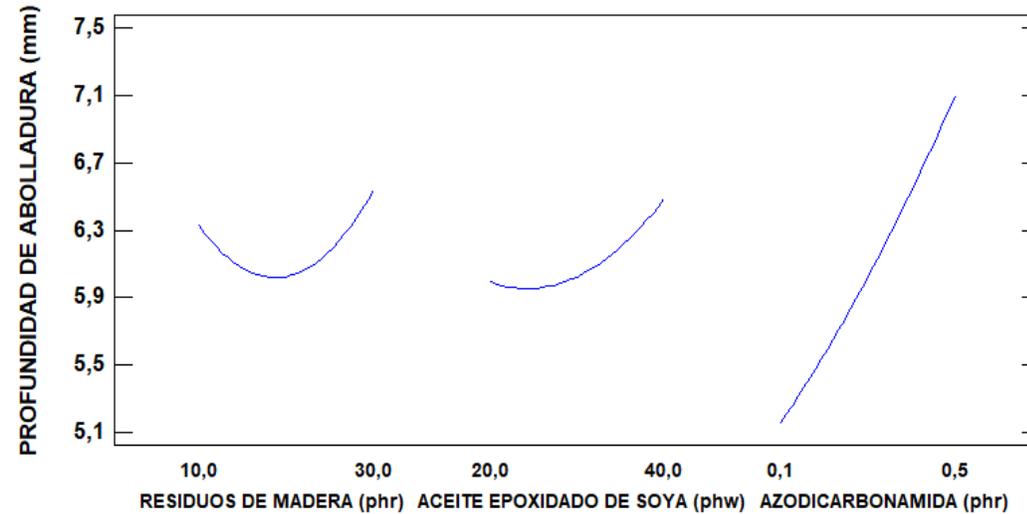
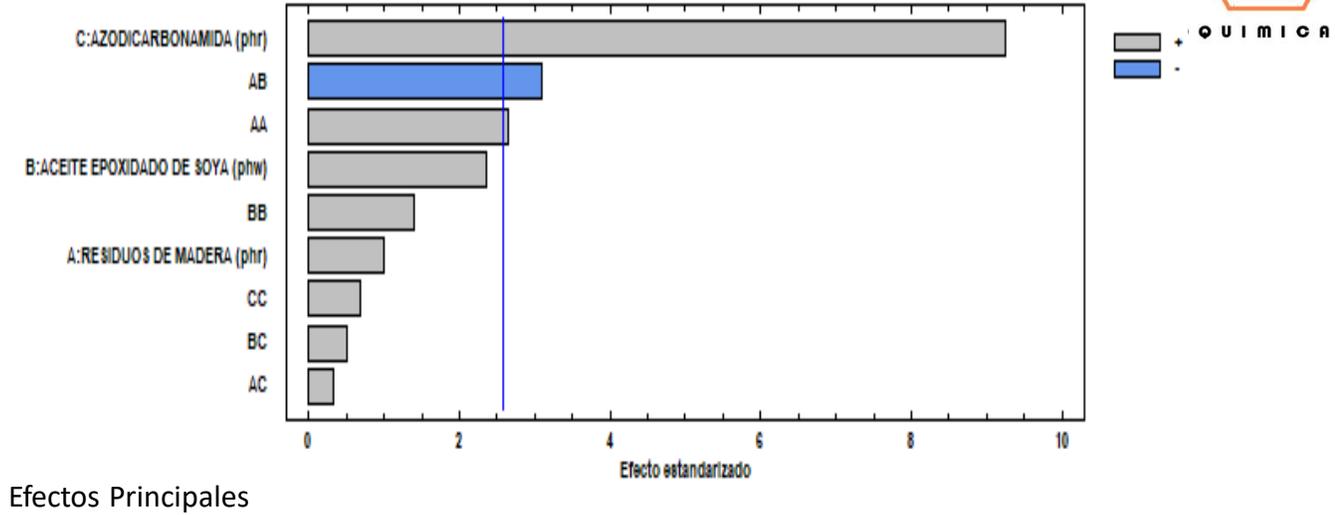
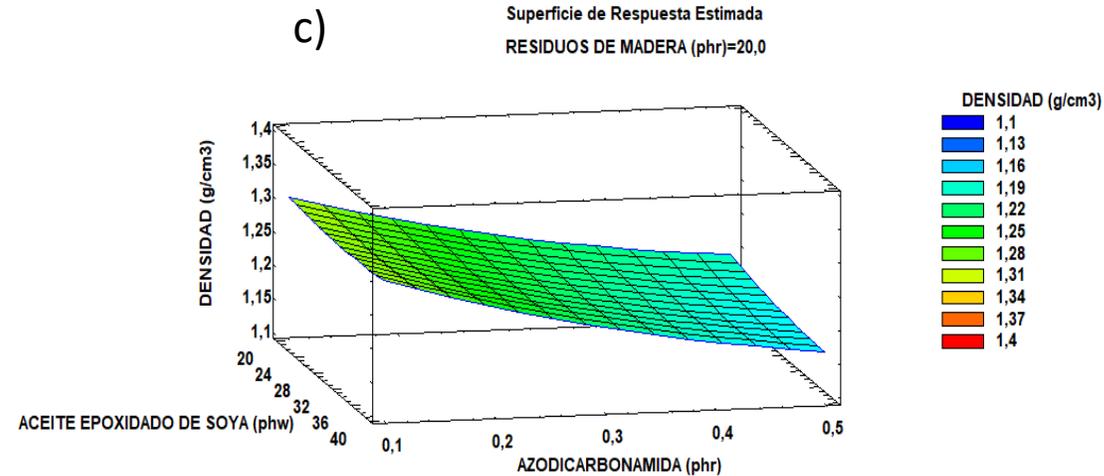
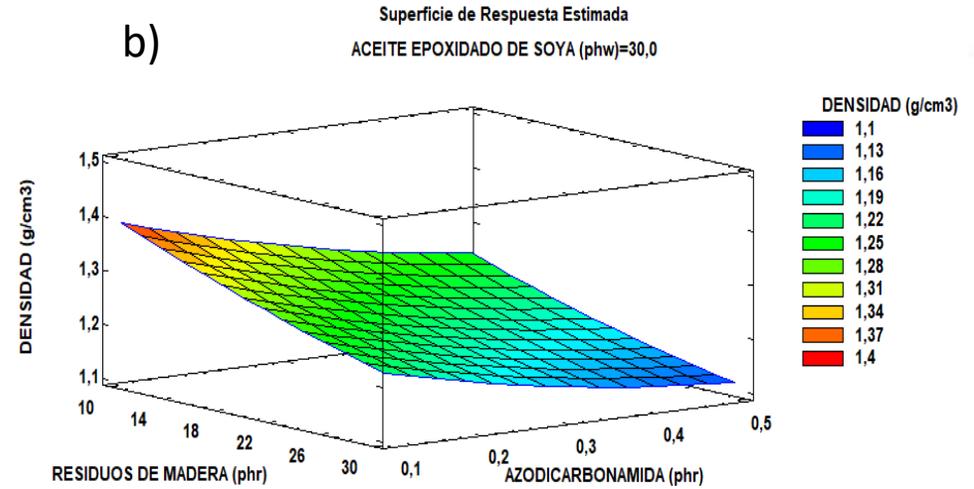
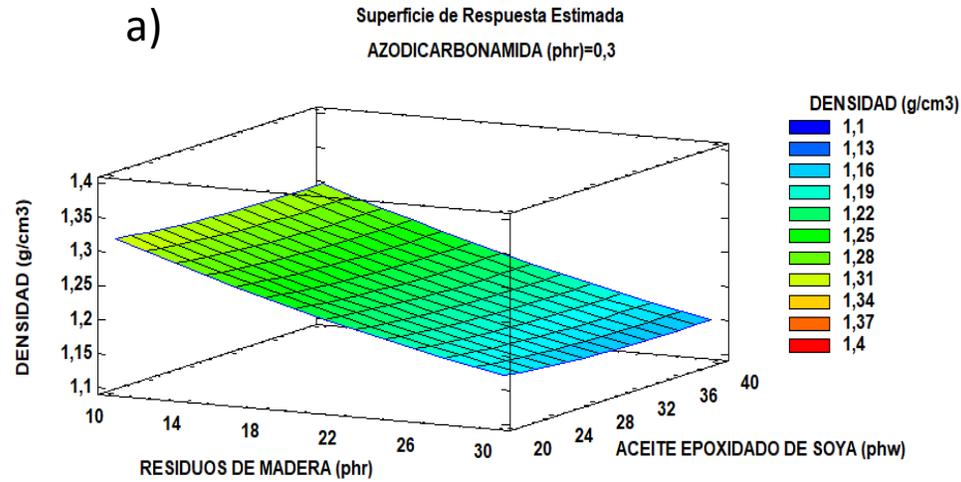


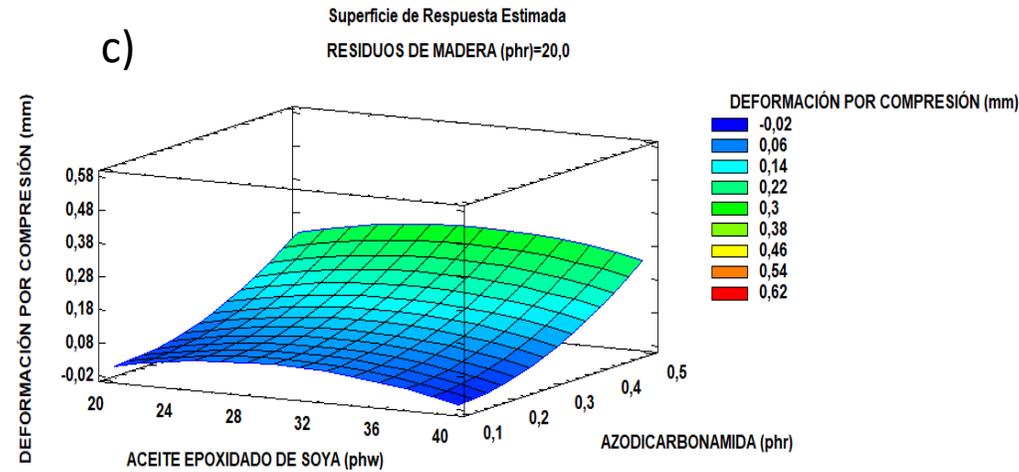
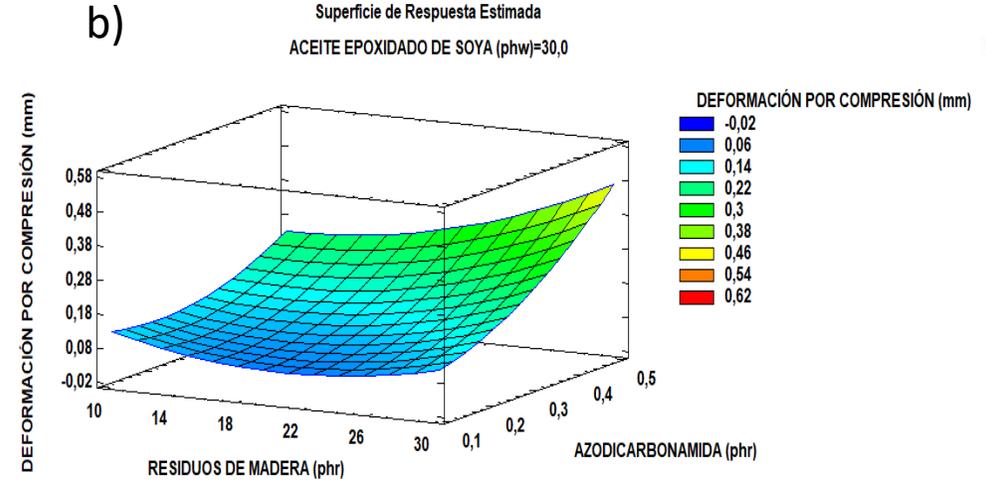
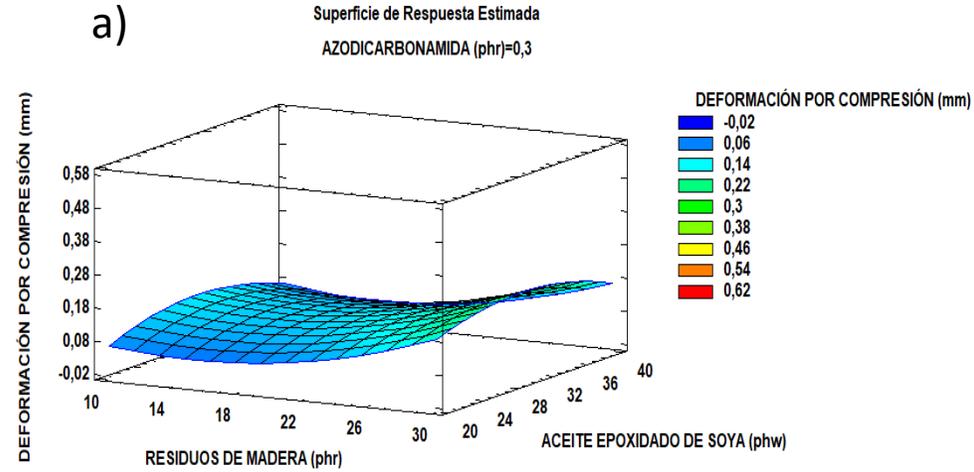
Diagrama de Pareto



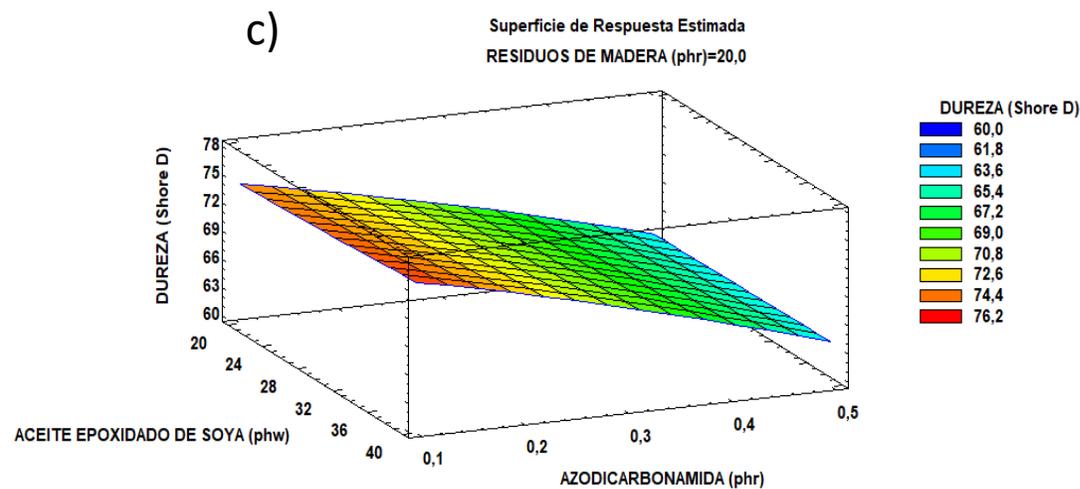
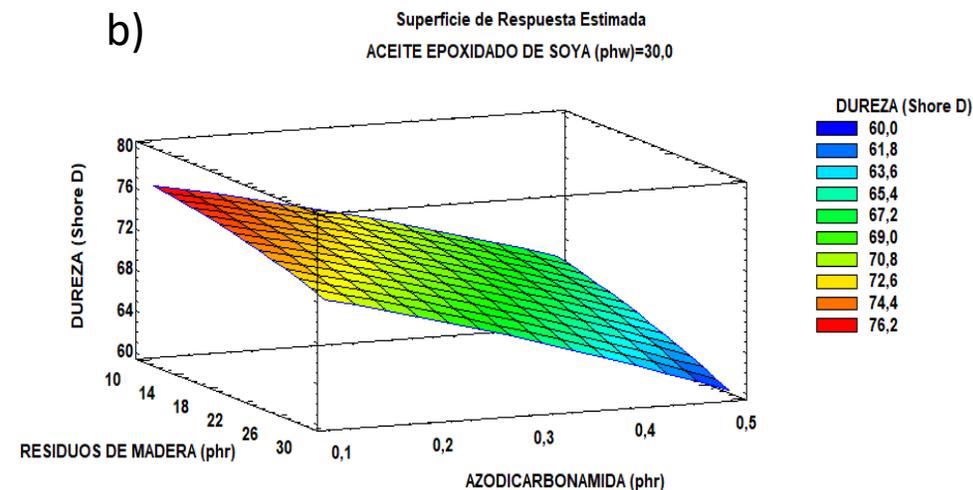
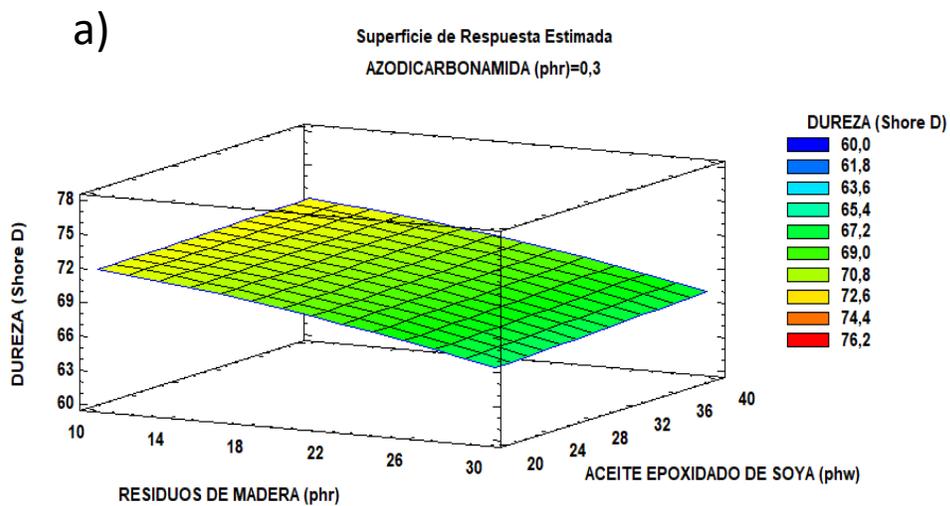
Superficie de respuesta estimada para la densidad $\left(\frac{g}{cm^3}\right)$.



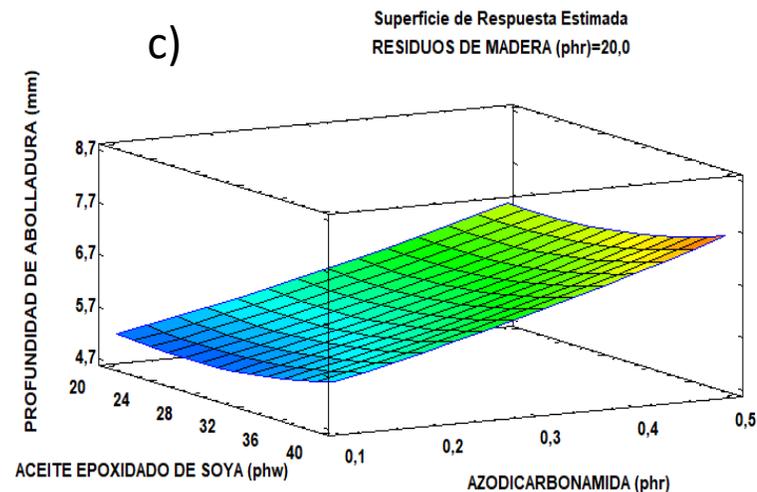
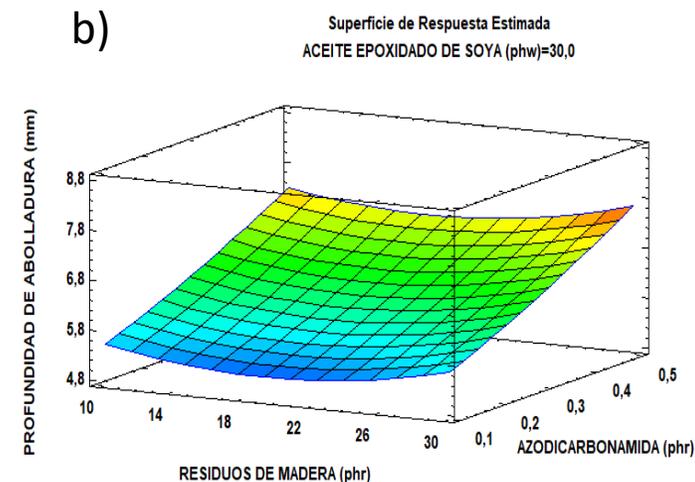
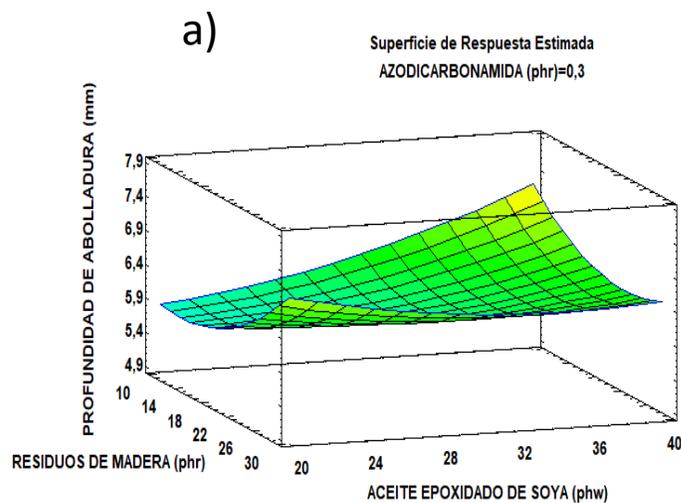
Superficie de respuesta estimada para la deformación por compresión (mm).



Superficie de respuesta estimada para la dureza (Shore D).



Superficie de respuesta estimada para la para la profundidad de abolladura (mm).



Optimización de condiciones para la producción de compuestos de PVC - madera

- Puntos óptimos correspondientes a cada variable de respuesta.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo 1 Densidad	Óptimo 2 Deformación por compresión	Óptimo 3 Dureza	Óptimo 4 Profundidad de abolladura	Óptimo promedio
Residuos de madera (phr)	10,00	30,00	29,993	21,016	10,223	14,541	18,943
Aceite epoxidado de soya (phw)	20,00	40,00	40,000	40,000	39,995	21,412	35,352
Azdc (phr)	0,10	0,50	0,500	0,100	0,100	0,100	0,200

- **Fórmula 1:** 20 phr de madera, 30 phw aceite epoxidado de soya y 0,3 phr azodicarbonamida.
- **Fórmula 8:** 20 phr de madera, 40 phw de aceite epoxidado de soya y 0,1 phr azodicarbonamida.

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

ANÁLISIS DE RESULTADOS



CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

- La combinación de materiales derivados del petróleo y provenientes de base biológica conducen al desarrollo de un producto rentable, ecológico y renovable con diversas aplicaciones, como es el caso de los compuestos de PVC – madera, considerándose el empleo de residuos de madera viable económica y técnicamente, lo que representa una gran oportunidad para el aprovechamiento de residuos en el país.
- Por medio de investigación, experimentación y fórmulas propias de la empresa se determinó la fórmula para desarrollar compuestos de PVC, misma que sirvió como fórmula base para adicionar los residuos de madera, aceite epoxidado de soya y azodicarbonamida.

- El tratamiento previo de los residuos de madera con aceite epoxidado de soya mejora el acoplamiento entre la matriz termoplástica de PVC y el refuerzo de residuos de madera, lo que permitió la obtención de muestras por extrusión de los compuestos de acuerdo al diseño experimental Box – Behnken.
- Se obtuvieron compuestos con buen acabado superficial y apariencia de madera que además presentaron mejoras en las propiedades físicas y mecánicas respecto al compuesto de PVC sin refuerzo, considerándose un posible producto de alto impacto en el sector de la construcción en aplicaciones estructurales y decorativas.

- El análisis estadístico permitió determinar los efectos de las variables independientes sobre las propiedades físicas y mecánicas de los compuestos de PVC – madera. La densidad y dureza muestran un resultado similar, evidenciando que el efecto de los residuos de madera seguido de la azodicarbonamida son los más influyentes, al aumentar la cantidad de estos factores la densidad y dureza tienden a disminuir. Por otro lado los resultados en la deformación por compresión y profundidad de abolladura reflejan que el efecto de la azodicarbonamida es el más influyente en ambos casos, al aumentar la cantidad de AZDC la deformación por compresión y la profundidad de abolladura aumentan. Asimismo se evidenció que el efecto del aceite epoxidado de soya no tiene un efecto relevante en las propiedades físicas y mecánicas de los compuestos pero sí en el procesamiento.
- Para el desarrollo de la fórmula de los compuestos de PVC – madera que presente buenas propiedades físicas y mecánicas, el diseño experimental estableció las siguientes condiciones óptimas: 18,94 phr de residuos de madera, 35,35 phw de aceite epoxidado de soya y 0,20 phr de azodicarbonamida.

RECOMENDACIONES

- Realizar investigaciones con otros tipos de desechos generados en el país como bagazo de caña de azúcar, abacá, bambú, cabuya, cáscara de guaba, cascarilla de arroz, fibra de coco, totora, etc. como refuerzo en compuestos de PVC reciclados, como tuberías defectuosas o desperdicios.
- La resistencia al impacto de los compuestos de PVC – madera dependen de la elección acertada del tipo y contenido del modificador de impacto, se recomienda utilizar el modificador de impacto reticulado metacrilato – butadieno – estireno (MBS) que resulta ser más eficaz y efectivo que el modificador no reticulado polietileno clorado (CPE), el rendimiento de resistencia al impacto inferior proporcionado por CPE se puede atribuir a su sensibilidad a condiciones de procesamiento extremas.

- Realizar un análisis morfológico por microscopía electrónica de barrido (SEM) a los compuestos de PVC – madera para determinar las formas y tamaños de las celdas generadas por la azodicarbonamida en la matriz termoplástica.
- Realizar el análisis de la huella de carbono de los productos de PVC – madera para determinar el impacto que generan estos compuestos al medio ambiente.
- Se recomienda que los productos de PVC – madera cuyo uso sea en exteriores incluyan en la fórmula aditivos como estabilizadores UV y biocidas para extender la vida útil de los productos, posteriormente evaluar: la resistencia al envejecimiento UV, retención de color y resistencia al ataque de hongos.

GRACIAS