

Evaluación del Desacoplamiento Químico de Polietilenos Entrecruzados XLPE usando
Solventes en Estado Supercrítico

María Andrea Barajas Reyes y Zaira Alejandra Acuña Fernández

Trabajo de Grado para optar al Título de Ingeniero Químico

Director:

Gustavo Emilio Ramírez Caballero

Ingeniero Químico, Ph.D.

Codirector:

Fernando Martínez Ortega

Químico, Ph.D.

Codirector:

Cesar Bravo Sanabria

Ingeniero Químico, Msc

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2022

DEDICATORIA

Agradecemos a nuestras familias, profesores y compañeros de estudio quienes nos han apoyado en este arduo camino y sin los cuales no habría sido posible alcanzar esta meta.

En especial a mis padres Yolanda Reyes y Jorge Barajas, por el constante apoyo, la paciencia y todas las enseñanzas y consejos que nunca faltaron durante toda esta etapa de formación.

Maria Andrea Barajas Reyes

AGRADECIMIENTOS

Nuestro profundo agradecimiento a la Universidad Industrial de Santander, a la facultad de Ingenierías Fisicoquímicas y a la Escuela de Ingeniería Química, por darnos la oportunidad de cursar esta carrera profesional y permitirnos realizar la investigación de este proyecto dentro de sus instalaciones.

Agradecimientos a los Doctores Gustavo Ramírez Caballero y Fernando Martínez Ortega por su acompañamiento y por la confianza otorgada en el proceso investigativo.

Al Magister César Augusto Bravo por su enseñanza, acompañamiento, guía y dedicación a lo largo del proyecto, lo cual permitió su culminación exitosa.

Agradecimientos al Grupo de Investigación en Polímeros donde pudimos empezar nuestro proceso formativo en el área de investigación.

A la Magister Leidy Solano Delgado por sus aportes y acompañamiento.

Tabla de Contenido

1. Objetivos.....	14
1.1. Objetivo General	14
1.2. Objetivos Específicos.....	14
2. Marco Conceptual.....	14
3. Estado del Arte	18
4. Metodología.....	20
4.1 Acondicionamiento del reactor	20
4.2 Acondicionamiento del material	22
4.3 Determinación de distribución de tamaños para muestra granulada.....	22
4.4 Reacción de solvólisis	23
4.5 Caracterización del material.....	23
4.5.1 Contenido en gel.....	23
4.5.2 Espectroscopia Infrarroja (IR).....	25
4.5.3 Difracción de Rayos X (DRX)	25
4.5.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	25
4.5.5 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	25
4.6 ANOVA	25
4.7 Estudio preliminar de la cinética.....	26
5. Resultados.....	26
5.1 Análisis de la distribución de tamaño de muestra granulada	26
5.2 Técnicas de caracterización.....	28
5.2.1 Espectroscopía de Infrarrojos (FTIR)	28
5.2.2 Difracción De Rayos X (DRX).....	30
5.2.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	31
5.2.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)	33
5.3 Contenido en gel.....	34
5.4 ANOVA	37
5.5 Estudio preliminar de la cinética.....	40
6. Conclusiones.....	45
Referencias Bibliográficas	47

Apéndices..... 51

Lista de Tablas

Tabla 1. Diseño de experimentos de las reacciones de solvólisis.....	23
Tabla 2. Masa retenida y desviación estándar en proceso de tamizado.....	27
Tabla 3. Contenido en gel (%) para tipos del solvente y tamaño de partícula.....	34
Tabla 4. Análisis de varianza de tipo de solvente y tamaño de partícula	38
Tabla 5. Contenido en gel a diferentes tiempos de reacción.....	41
Tabla 6. Masas inicial y final de XLPE con respecto a la variación del tiempo.....	43
Tabla 7. Concentraciones de gel para cada tiempo de reacción.....	43

Lista de Figuras

Figura 1. Reacción química de desentrecruzamiento de Si- XLPE mediante el uso de alcohol en estado supercrítico	16
Figura 2. Cable Centelsa con recubrimiento XLPE.....	22
Figura 3. Histograma de Distribución de tamaño de partícula	26
Figura 4. Distribución de tamaño de partícula acumulada	28
Figura 5. Espectros FTIR.....	29
Figura 6. Difractogramas DRX.....	31
Figura 7. Termogramas DSC	31
Figura 8. Termogramas TGA.....	33
Figura 9. Diagrama de caja y bigote de contenido en gel.....	36
Figura 10. ANOM normal de dos factores de contenido en gel	39
Figura 11. Concentración de gel vs. Tiempo de reacción.....	44

Lista de Apéndices

Apéndice A. Metodología experimental de la evaluación del desacoplamiento de XLPE por medio de solventes en estado supercrítico.....	51
Apéndice B. Esquema de reactor Batch Parr 4842	51
Apéndice C. Montaje de la reacción de desacoplamiento	52
Apéndice D. Determinación del tamaño de partícula por medio de una torre de tamices	52
Apéndice E. Protocolo de la reacción	52
Apéndice F. Protocolo Contenido en Gel	54
Apéndice G. Apariencia externa de XLPE posterior a reacción de desacoplamiento para muestra compacta y granulada	58
Apéndice H. Datos obtenidos del DRX	59
Apéndice I. DSC	59
Apéndice J. Cálculo de cristalinidad DSC.....	64
Apéndice K. Porcentaje de pérdida de masa TGA.....	65
Apéndice L. Polaridad de los solventes	66
Apéndice M. Residuales para Contenido en gel	66
Apéndice N. Regresión Lineal de estudio preliminar cinético.....	67

Resumen

Título: Evaluación del desacoplamiento químico de polietilenos entrecruzados XLPE usando solventes en estado supercrítico

Autor: Maria Andrea Barajas Reyes, Zaira Alejandra Acuña Fernández

Palabras clave: Entrecruzamiento, Desacoplamiento, Estado Supercrítico, Contenido en Gel, Reactor Batch, XLPE, LDPE.

Descripción: Este trabajo plantea un tratamiento alternativo para el Scrap de cables eléctricos tipo polietilenos entrecruzados XLPE usando solventes en estado supercrítico. El tratamiento consistió en una reacción llevada a cabo en un reactor batch a 250°C durante 30 minutos, en la cual se evaluaron dos condiciones críticas: el efecto de diferentes solventes en estado supercrítico y el tamaño de partícula del XLPE. Los solventes que se emplearon fueron: isopropanol, etanol y acetona y los tamaños de partícula que se emplearon fueron: compacto o sin reducción de tamaño, que corresponde a una unidad cilíndrica extraída directamente del cable eléctrico y granulado, que se obtiene a partir de una fuerza de cizalla sobre el cable. Los resultados indican que las condiciones de reacción fueron suficientes para el desentrecruzamiento del material polimérico, pasando de un contenido en gel inicial de 50.56% a porcentajes en gel de aproximadamente 12% para las muestras granuladas con etanol supercrítico como solvente, las cuales fueron las condiciones que obtuvieron el mayor desempeño sobre el desacoplamiento del XPLE. De igual forma se estudiaron las características fisicoquímicas implicadas en el desentrecruzamiento del material mediante espectroscopia infrarroja ATR, difracción de rayos X, TGA y DSC. Por otro lado, el estudio preliminar de la cinética permitió evidenciar una tendencia de disminución lineal de concentración de gel a medida que el tiempo de reacción aumenta siguiendo un comportamiento que encaja con un modelo de reacción de primer orden, mediante el cual, finalmente se obtuvo que la constante de velocidad de reacción de desacoplamiento a 250°C es 0.063 min⁻¹.

Abstract

Title: Evaluation of the chemical de-crosslinking of the crosslinked polyethylene XLPE using solvents in supercritical state.

Author: Maria Andrea Barajas Reyes, Zaira Alejandra Acuña Fernández

Key words: Crosslinking, De-crosslinking, Supercritical State, Gel Content, Batch Reactor, XLPE, LDPE.

Description: This work proposes an alternative treatment for the Scrap of electrical cables type cross-linked polyethylene XLPE using solvents in supercritical state. The treatment consisted of a reaction carried out in a batch reactor at 250°C for 30 minutes, in which, two critical conditions were evaluated: the effect of different reagents (solvents) in supercritical state and the particle size of the XLPE. The solvents that were used were: isopropanol, ethanol and acetone and the particle sizes that were used were: compact or without size reduction, which corresponds to a cylindrical unit extracted directly from the electric cable and granulated, which is obtained from scratched of cable. The results indicate that the synthesis conditions were sufficient for the decrosslinking of the polymeric material, going from an initial gel content of 50.56% to gel percentages of approximately 12% for the granulated samples with supercritical ethanol as solvent, which were the conditions that obtained the best performance on the decoupling of the XPLE. In the same way, the physicochemical characteristics involved in the decrosslinking of the material were studied by means of ATR infrared spectroscopy, X-ray diffraction, TGA and DSC. On the other hand, the preliminary study of the kinetics allowed to show a trend of linear decrease in gel concentration as the reaction time increases, following a behavior that fits with a first-order reaction model, by means of which, finally, was found that the decoupling reaction rate constant at 250°C is 0.063 min⁻¹.

Introducción

En la actualidad la alta demanda de polímeros ha desencadenado un aumento en los desechos producidos por el ser humano, donde parte de estos residuos no son tratados correctamente, generando un impacto negativo sobre el medio ambiente, causando su deterioro acelerado. Según las Naciones Unidas se ha reciclado aproximadamente el 9% de los 9.000 millones de toneladas de plástico producidos en la historia (Fundación Heinrich Böll y el movimiento break free plastic, 2019), en este sentido, gran parte de estos materiales desechados terminan en vertederos. Sin embargo, verter residuos genera contaminación en el suelo y requiere de grandes extensiones de tierras por lo que parece no ofrecer una solución definitiva. De hecho, se puede considerar que no es una opción factible para el aprovechamiento de residuos (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2019). En este orden de ideas, se hace necesario investigar nuevos métodos que permitan la obtención eficiente de polímeros reciclados, centrándose en la optimización de procesos, de manera que estos puedan tener un mayor desempeño. Los estudios de tratamiento de polímeros principalmente requieren determinar la naturaleza del material, ya que hay variedad en las propiedades que presentan, las cuales pueden tornar más complejo el tratamiento (Baek, y otros, 2014). La principal clasificación que tiene un impacto directo en el tratamiento de plásticos es la clasificación de acuerdo con el comportamiento térmico, la cual está constituida en dos grupos: polímeros termoplásticos y termoestables, siendo estos últimos los que presentan mayor complejidad al momento de ser desechados (Ashihara, Goto, Yamazaki, Tomimatsu, & Ito, 2008). Tal es el caso del XLPE (Poliétileno de baja densidad reticulado), que al ser un material entrecruzado genera una cualidad termoestable, es decir, este polímero en su primer calentamiento forma enlaces que se entrecruzan e impiden posteriormente su derretimiento, no obstante, les permite soportar altas temperaturas y resistir al agrietamiento por tensión

ambiental. Adicionalmente estos materiales cuentan con la propiedad de ser aislantes térmicos y eléctricos, por lo que son usualmente utilizados como recubrimiento de cables eléctricos (Nexans, 2008).

Los cables eléctricos tipo XLPE en la actualidad no tienen un protocolo establecido para su reciclaje, por ende, son desechados una vez cumplen su ciclo de vida útil. Teniendo en cuenta lo anterior, con el fin de reutilizar los residuos generados a partir de los cables, se plantea el tratamiento químico denominado solvólisis, que consiste en una reacción de sustitución donde se desarrolla la transformación de un compuesto químico con consumo o generación de energía a temperaturas y presiones elevadas (Baek, y otros, 2014) logrando el rompimiento de los enlaces causantes del entrecruzamiento de las moléculas. Esta reacción requiere de solventes que actúan a manera de reactivo, estos generalmente son alcoholes en estado supercrítico, debido a que son eficaces en el desacoplamiento, ya que pueden difundirse a través de los sólidos como un gas y disolver los materiales como un líquido (Velasco, Villada, & Carrera, 2007). Mediante la solvólisis de XLPE se obtiene polietileno desentrecruzado (DXPE) (Hong, y otros, 2015), el cual presenta propiedades similares a las de polietilenos vírgenes (Ashihara, Goto, Yamazaki, Tomimatsu, & Ito, 2008), como el polietileno de baja densidad (LDPE) (Cho, Hong, Baek, & Koo, 2009). El material obtenido mediante el desacoplamiento puede ser usado como materia prima para la producción de cables nuevos (Ashihara, Goto, Yamazaki, Tomimatsu, & Ito, 2008), por lo tanto, se disminuiría la generación de desechos.

En el presente proyecto, con el fin de valorizar los residuos del XLPE al usarlos como materia prima en la formación de nuevos productos, se evaluó el desempeño del desacoplamiento químico del XLPE, realizado mediante reacciones de solvólisis, donde se variaron los solventes: isopropanol, etanol y acetona en estado supercrítico y el tamaño de partícula de XLPE: tamaño

compacto y tamaño granulado, con el propósito de encontrar las condiciones apropiadas que permitan obtener un entrecruzamiento menor. La determinación de las mejores condiciones se realizó mediante un análisis estadístico ANOVA, donde se estudió el efecto de las variables anteriormente mencionadas sobre el porcentaje de contenido en gel, el cual mide el nivel de entrecruzamiento de las moléculas; adicionalmente las propiedades térmicas y químicas del XLPE fueron analizadas por medio de las técnicas: DSC, FTIR, DRX y TGA, que permitieron comparar las características principales de las muestras, observar gráficamente los cambios generados en el material desacoplado en relación al material original y así mismo, visualizar las semejanzas obtenidas con respecto al LDPE. Por último, se realizó un estudio preliminar cinético, donde se utilizaron los parámetros óptimos hallados y se varió el tiempo de reacción de 0 a 40 minutos empleando una temperatura de operación de 250°C, con el objetivo de conocer la constante de velocidad de la reacción de desacoplamiento y determinar su dependencia con la concentración del contenido en gel.

1. Objetivos

1.1. Objetivo General

Evaluar el desempeño del proceso de desacoplamiento químico de polietilenos entrecruzados mediante el uso de solventes (etanol, acetona e isopropanol) en estado supercrítico.

1.2 Objetivos Específicos

- Estudiar el efecto del tamaño de partícula y tipo de solvente en el porcentaje en gel formado en el desacoplamiento por solvólisis de los cables XLPE.
- Realizar preliminarmente la cinética del proceso de desacoplamiento químico por medio de solventes supercríticos en polímeros tipo XLPE.

2. Marco Conceptual

El consumo de polímeros ha venido en aumento durante los últimos años debido a su amplio campo de aplicaciones, generando así una crisis en el tratamiento de estos materiales una vez son desechados. La principal razón de esta situación es la complejidad que presentan algunos plásticos a la hora de ser reciclados, por ejemplo, el polietileno reticulado (XLPE) cuenta con la característica de termoestabilidad, es decir, al ser sometido a un aumento de temperatura y presión no presenta cambios físicos, por lo que no es posible su fundición para la posterior formación de nuevos productos, adicionalmente es insoluble y tienen una alta resistencia al fenómeno de fluencia (Inducor Ingeniería S. A. Electrical Testing Group), esto se debe a que cuenta con moléculas de cadena de cerca de 1.000 a 4.000 átomos de carbono y entre estas, a diferencia del polietileno termoplástico, cuenta con eslabones intermedios, los cuales disminuyen el deslizamiento de las moléculas reduciendo la deformación del material (Nexans, 2008).

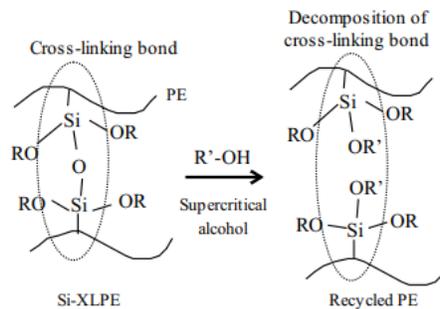
Como consecuencia de su alto grado de reticulación, el XLPE presenta propiedades como: una alta resistencia dieléctrica y de aislación, bajo factor de pérdida de energía y resistencia aumentada a la humedad por lo que es usado como aislante de conductores eléctricos a diferentes condiciones ambientales de forma segura y eficiente.

Para obtener XLPE se debe generar una reacción de reticulación que se puede dar esencialmente a través de tres métodos: reticulación por radiación (I-XLPE) y reticulación por peróxidos (P-XLPE), las cuales consisten en enlaces C-C y reticulación por silicios (Si-XLPE), que consiste en enlaces del grupo siloxano: Si-O-Si [Silicio - Oxígeno - Silicio] (Lee, y otros, 2013). En este proyecto se plantea el uso de cables eléctricos con recubrimiento XLPE reticulado por siloxanos, los cuales a pesar de su amplio rango de aplicaciones presentan dificultades en su reciclaje, por lo tanto, se han desarrollado diferentes métodos tanto químicos como físicos para su tratamiento.

Los productos del scrap XLPE pueden servir como materia prima en la reelaboración del producto original o en la obtención de nuevos productos, como es el caso de la pirólisis en donde se obtienen ceras, aceites o combustible (Caleño, 2020) o la incineración donde se obtiene energía (Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. , s.f.). No obstante, otro método conocido es la solvólisis (Rodríguez & Cadena, 2017), que tiene como fin romper el entrecruzamiento de la cadena polimérica, es decir, causa la descomposición del enlace siloxano Si-O-Si en un grupo alcóxido (-OR) mediante el uso de solventes que actúan como agente extractor y nucleófilo, ya que una vez el enlace siloxano se separa, el solvente se une al silicio cediendo electrones mediante la unión por enlace covalente: reacción nucleofílica (Yamada, Aratani, & Ono, 2007), de manera que a partir del XLPE podría obtenerse polietileno de baja densidad (LDPE).

Figura 1

Reacción química de desentrecruzamiento de Si- XLPE mediante el uso de alcohol en estado supercrítico



Nota. Tomado de (Ashihara, Goto, Yamazaki, Tomimatsu, & Ito, 2008).

La solvólisis puede usar como solventes los fluidos en estado supercrítico, ese estado se obtiene cuando se calienta el fluido por encima de la temperatura crítica mientras que simultáneamente se comprime a una presión mayor que su presión crítica. Las principales ventajas del uso de solventes supercríticos son que estos poseen un alto coeficiente de difusión, viscosidad más baja que los líquidos y tienen ausencia de tensión superficial. En la literatura se ha encontrado que para materiales como el XLPE entrecruzados por siloxanos la solvólisis empleando agua y alcoholes en estado supercrítico resulta eficiente en el desacoplamiento; así mismo, se encontró que los alcoholes requieren menor temperatura y presión para alcanzar el mismo nivel de desentrecruzamiento obtenido por el agua, por ende, resulta más viable emplear estos compuestos (Hong, y otros, 2015). Por otro lado, los procesos de extracción con estos fluidos han aumentado debido a que no dejan residuos químicos, son renovables y la mayoría no presenta toxicidad (Velasco, Villada, & Carrera, 2007). Alcoholes como el isopropanol ($T_c=235^\circ\text{C}$, $P_c=4.7\text{ MPa}$) y etanol ($T_c=240.8^\circ\text{C}$, $P_c=6.1\text{ MPa}$) tienen condiciones críticas bajas en comparación a alcoholes como el metanol ($T_c=239.5^\circ\text{C}$, $P_c=8.1\text{ MPa}$) o el butanol ($T_c=287^\circ\text{C}$, $P_c=4.84\text{ MPa}$), por lo que resulta más sencillo usar este tipo de solventes en las reacciones, adicionalmente, emplear un

alcohol como el metanol, requiere de un mayor cuidado debido a sus cualidades inflamables y tóxicas. Ahora bien, el uso de solventes diferentes a alcoholes en la solvólisis de XLPE también ha sido estudiado ampliamente (Lee, y otros, 2013), donde particularmente la acetona ha demostrado tener un buen desempeño en el desacoplamiento, empleando menores condiciones de operación, ya que presenta un bajo punto crítico ($T_c=235^\circ\text{C}$, $P_c=4.7\text{ MPa}$) cercano al de los alcoholes isopropanol y etanol, por lo tanto, fue posible establecer condiciones de reacción adecuadas para los tres solventes.

Ahora bien, como método de medición del grado de desentrecruzamiento alcanzado por los solventes en el XLPE se propuso la prueba de contenido en gel, la cual está basada en la norma ASTM D2765-16. En esta prueba el gel hace referencia a la fracción insoluble producida en etilenos por la reticulación de sus cadenas carbonadas (United States Patente nº D2765-16, 2016); de manera que el contenido en gel es el porcentaje en masa de polímero que queda después de la extracción de la fase soluble por medio de un solvente bajo condiciones específicas. Esta prueba se realizó en el material original y en el material desentrecruzado, obtenido en la reacción de desacoplamiento, con el fin de medir la cantidad de fracción no soluble en el disolvente, la cual corresponde a la parte entrecruzada de las moléculas, es decir, corresponde a los enlaces siloxano, por lo tanto, se espera que en las muestras desacopladas los contenidos en gel sean menores al contenido del XLPE original, debido a que la reticulación del material disminuye.

El XLPE al ser un polímero entrecruzado presenta dificultades a la hora de ser reciclado, por lo tanto, se planteó el tratamiento de sus residuos por medio de solvólisis, donde se espera romper los enlaces causantes de la reticulación, es decir los enlaces siloxanos, mediante el uso de: isopropanol, etanol y acetona como solvente. Se evaluaron los efectos causados por los solventes

en el desentrecruzamiento mediante un test de contenido en gel, que permite conocer el grado de reticulación del material.

3. Estado del Arte

El proceso de reciclaje de resinas termoestables es un campo de interés en la actualidad, ya que estos desechos debido a su estructura reticulada no muestran resultados efectivos ante los métodos tradicionales. Durante los últimos años, el desarrollo de nuevas técnicas de reciclaje de polímeros se ha enfocado en el uso de fluidos como agua y alcohol en estado supercrítico, de manera que se puedan llevar a cabo procesos de hidrólisis y solvólisis (Baek, y otros, 2014). La solvólisis por su parte es ampliamente estudiada en el desacoplamiento de XLPE. Lee y colaboradores analizaron el efecto de diferentes solventes en condiciones sub y supercríticas. Para este estudio el XLPE reticulado por peróxidos se desentrecruzó, mientras se analizaban las variaciones del contenido de gel, el peso molecular, la apariencia externa y el comportamiento térmico del material. Los solventes usados en el estudio fueron agua, etanol, 2-propanol, acetona y éter diisopropílico. El contenido de gel disminuyó a valores cercanos a cero cuando se usó una temperatura de 380°C durante 5 minutos para todos los solventes, además se observó una disminución en el peso molecular y de la temperatura de fusión, mientras que hubo cambios en la apariencia externa del polímero. Por otro lado, se planteó un estudio cinético que utilizó un modelo de reacción de primer orden, donde se determinó que la tasa de desacoplamiento fue un orden de magnitud superior para la acetona y el éter diisopropílico en comparación con los otros solventes. Se concluyó que es más viable el uso de alcoholes que el uso de agua debido a que requieren menores temperaturas para alcanzar un cierto grado de desacoplamiento.

Hong y colaboradores desentrecruzaron XLPE reticulado por siloxanos (S-XLPE) haciendo uso de metanol en estado supercrítico. Analizaron el cambio en el contenido en gel y

peso molecular con respecto a la temperatura y tiempo de reacción. Se encontró que se puede lograr un completo desacoplamiento a 320°C durante 20 minutos; igualmente se encontró que el estudio cinético para el desacoplamiento del XLPE reticulado por siloxanos encaja en un modelo de reacción de primer orden. Según Goto y colaboradores, el XLPE reticulado por siloxanos puede ser completamente desvinculado a temperaturas más bajas que el XLPE reticulado por peróxidos y que la temperatura requerida para el desentrecruzamiento es menor en alcohol supercrítico que en agua supercrítica, lo cual implica que la reacción depende de los disolventes supercríticos utilizados.

La solvólisis aplicada al XLPE mediante un proceso de extrusión fue investigada por Baek y colaboradores, que demostraron que el reciclaje de XLPE usando metanol con condiciones supercríticas se puede llevar a cabo en un reactor continuo de extrusora multietapa. En este estudio el grado de reticulación se siguió mediante el contenido en gel, el cual disminuyó con el aumento de la temperatura de reacción y el contenido de metanol. Adicionalmente, se evidenció un desacoplamiento completo por encima de 390°C a la velocidad de alimentación de metanol de 7mL/min. Por otra parte, mediante el proceso continuo de extrusión se pueden obtener propiedades mecánicas de XLPE reciclado similares a las del polietileno virgen, según Ashihara y colaboradores es posible que el material procesado cumpla con los estándares industriales. Así mismo, en este estudio, se obtuvo XLPE con una fracción de gel de 0%, a razón de 20 kg/h. En otro orden de ideas, Cho y colaboradores determinaron que la condición de reacción supercrítica afecta el comportamiento de cristalización, propiedades mecánicas y propiedades reológicas. En este proyecto, se determinó que es necesario purgar con nitrógeno el reactor con el fin de eliminar el oxígeno presente y evitar reacciones adversas. Teniendo en cuenta los estudios nombrados anteriormente, se puede concluir que el desacoplamiento químico mediante solvólisis es

influenciado directamente según el tipo de solvente usado en el proceso, así como la temperatura y el tiempo de reacción a los cuales se lleva a cabo. El efecto de las condiciones de operación y la cinética sobre la solvólisis se analiza mediante la dependencia de la temperatura con el incremento del porcentaje en gel. Sin embargo, aún son necesarios estudios para la optimización de las condiciones de reacción como la reducción de la temperatura de reacción y el posible uso de material con tamaño disminuido.

4. Metodología

Este proyecto se llevó a cabo por medio de etapas en las que se da cumplimiento al objetivo general: evaluar el desempeño del proceso de desacoplamiento químico de polietilenos entrecruzados mediante el uso de solventes (etanol, acetona e isopropanol) en estado supercrítico y la variación del tamaño de partícula (compacto y granulado). Las fases experimentales desarrolladas se pueden apreciar en el *Apéndice A*.

4.1 Acondicionamiento del reactor

La reacción de desacoplamiento se lleva a cabo en un reactor por lotes Parr 4842. Su esquema puede ser observado en el *Apéndice B* y sus partes junto con el controlador utilizado, Parr 4048, se pueden apreciar en el *Apéndice C*.

Con el fin de hacer un uso apropiado del reactor Parr se leyó detenidamente el manual (Watlow) de manera que se tuviera un conocimiento acerca del funcionamiento y así poder programar el controlador, con el fin de rectificar el correcto funcionamiento del reactor se realizaron unas pruebas preliminares empleando uno de los solventes definidos en el proyecto, el cual fue el isopropanol, ya que este tiene las menores condiciones críticas.

Los parámetros de reacción fueron establecidos teniendo en cuenta las condiciones máximas que podía alcanzar el reactor y al mismo tiempo dar cumplimiento a llevar los solventes a un estado super crítico. Dado que en la solución solvente – XLPE el solvente se encuentra en exceso se podría asumir que el punto crítico de la mezcla varía muy poco con respecto al punto crítico del solvente puro, por lo cual se considera que el sistema entra en estado super crítico una vez se sobrepasa el punto crítico del solvente, por lo tanto se delimitó la temperatura de reacción en 250°C, de igual forma la presión crítica debía caber dentro de los límites operacionales establecidos; bajo estas condiciones fue guiada la elección de los tres solventes reportados en la literatura en el desentrecruzamiento de cables XLPE.

Para iniciar la reacción se separó el vaso de la tapa del reactor, se adicionó una determinada cantidad de solvente, la cual se definió con relación al tamaño del reactor, dado que el reactor era de 50 mL se decidió que la proporción correcta de solvente era la mitad del volumen total del reactor (25 mL), por lo que para esta cantidad de solvente se estipuló que se añadiría 0.5g de XLPE; una vez con el solvente y la muestra dentro del vaso del reactor se procedió a colocar la tapa del reactor para así poder ajustarlo, el reactor cuenta con dos abrazaderas las cuales se ubican sobre la unión de la tapa y el vaso, una vez ya están juntos esta abrazadera tiene 6 tornillos cuales son los encargados de que el reactor quede bien sellado, para esto se empleó una llave 9/16” la cual permitió que los tornillos queden perfectamente ajustados y así se tuvo la certeza que el reactor quedó completamente cerrado, luego de esto se utilizó un anillo de seguridad externo el cual queda a la altura de la abrazadera y se fija con un tornillo, este montaje se ubicó en la estructura donde se encuentra el agitador, la termocupla y la resistencia, esta última cuenta con una chaqueta con el fin de evitar pérdidas de calor con el ambiente.

4.2 Acondicionamiento del material

Figura 2

Cable Centelsa con recubrimiento XLPE



Debido a que, el cable eléctrico fotovoltaico de baja tensión, usado en la investigación consta del recubrimiento XLPE en su exterior y de alambre de cobre en su interior, como se observa en la figura 2, fue necesario hacer la extracción del cobre con el fin de obtener el XLPE total presente en el cable; una vez se tuvo el recubrimiento XLPE completo se cortó transversalmente logrando muestras con peso de alrededor de 0.5 gramos, las cuales fueron usadas en las reacciones de desacoplamiento con tamaño de partícula compacto. Por otro lado, para obtener la muestra granulada de XLPE requerida, se empleó una fuerza continua de cizalla o abrasión sobre el material, alcanzando una reducción del tamaño hasta una magnitud de grano cercano a polvo.

4.3 Determinación de distribución de tamaños para muestra granulada

La muestra granulada requerida en este proyecto es producida mediante cizallamiento o abrasión del recubrimiento XLPE. Con el fin de obtener la distribución de los tamaños de partícula se realizó un proceso de tamizado por medio del uso de una torre de tamices, que se puede observar en el *Apéndice D*. Se toman tamices de diferente número de malla, los cuales fueron ubicados de menor a mayor número de malla quedando posicionado el de menor número en la parte superior. Los números de malla empleados fueron 16, 30, 80 y 200, que equivalen a diámetros de malla de 1.18, 0.6, 0.18 y 0.075 mm. Sobre la torre de tamices se vierte, en cuatro momentos, aproximadamente 0.25g del material y dado que no se cuenta con un tamizador vibratorio que

produzca mecánicamente el movimiento de vaivén en sentido horizontal y circular, este se realiza de manera manual.

4.4 Reacción de solvólisis

Se dispone de 0.5 g de XLPE compacto o granulado, el cual se añade al reactor junto con 25 mL del solvente a utilizar. Una vez se sella el reactor y se adecua en su base se procede a establecer el Set Point (250°C), una vez alcanzada esta temperatura se inicia el tiempo de reacción (30 min). Pasado este tiempo se procede a enfriar el reactor a temperatura ambiente, para posteriormente retirar la muestra; este procedimiento se realiza con cada uno de los solventes, para un total de 6 muestras desentrecruzadas (ver Tabla1). Las muestras desacopladas obtenida en la reacción son secadas al vacío por aproximadamente 2 horas.

El protocolo de este procedimiento se encuentra detallado en el *Apéndice E*.

Tabla 1

Diseño de experimentos de las reacciones de solvólisis

Variables	Muestra Compacta	Muestra Granulada
Acetona	XLPE-AC	XLPE-AG
Etanol	XLPE-EC	XLPE-EG
Isopropanol	XLPE-IC	XLPE-IG

4.5 Caracterización del material

4.5.1 Contenido en gel

Luego de realizar cada una de las reacciones y secar el material obtenido, se procede con la prueba de contenido en gel de cada una de las muestras desacopladas y del XLPE original, es

decir, XLPE sin tratar. Por medio de esta prueba es posible encontrar el porcentaje de entrecruzamiento. Para esta prueba el protocolo se basa en la norma ASTM D2765-16 (United States Patente n° D2765-16, 2016) al cual se le hacen algunas variaciones, este protocolo puede ser encontrado detallado en el *Apéndice F*. Esta prueba sirvió como base para el desarrollo de una nueva metodología, bajo la cual los resultados obtenidos se consideraron satisfactorios.

Para la determinación del contenido en gel se emplean 0.12 g de muestra reaccionada o de muestra del material original (W1), posterior a esto la muestra se guarda dentro de un sobre hecho a partir de papel filtro banda negra de Whatman, se registra el peso del sobre en solitario y luego el peso del sobre con la muestra en su interior (W2). El sobre con la muestra se deposita en un vaso de Schott de 100 mL al que se le añaden 50 mL de tolueno, de manera que el sobre queda sumergido en el líquido. Se escogió el tolueno debido a su afinidad con la muestra y por la precisión de sus resultados, obtenidos en pruebas preliminares con tolueno y una mezcla de xilenos como solventes.

Con el montaje listo el vaso es llevado a un horno de convección a una temperatura de 100°C por 12 horas. Pasado este tiempo se retiran del horno los vasos y se dispone a secar al vacío los sobres durante 3 horas empleando un embudo Buchner, un Kitasato y una bomba de vacío, acto seguido se registra el peso del sobre con la muestra secos (W3). Finalmente empleando la ecuación 1 se determina el porcentaje de contenido en gel.

$$\% \text{ Contenido en gel} = \frac{W_3 - W_2}{W_1} * 100 \quad (\text{Ec. 1})$$

4.5.2 Espectroscopia Infrarroja (IR)

Se realizó un análisis IR en un espectrómetro Shimadzu 8400s; para conocer los grupos funcionales presentes tanto en el material original como el obtenido luego de cada una de las reacciones.

4.5.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Se empleó la técnica DRX con el fin de conocer la cristalinidad del material original y de las muestras desacopladas luego de la reacción.

4.5.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Esta prueba se realizó con el Calorímetro Diferencial de Barrido Discovey DSC 1-0237, esto con la intención de tener información acerca de la temperatura de fusión y transición vítrea.

4.5.5 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El TGA se realizó empleando la Balanza Termogravimétrica Discovery TGA 1-0207, este permite conocer cómo se presenta la pérdida de la masa una vez la muestra se encuentra sometida a un aumento de temperatura, por lo que es posible determinar el porcentaje (%) de pérdida de peso por descomposición de los materiales.

4.6 ANOVA

Con los datos recopilados del contenido en gel se hace uso de la prueba estadística ANOVA, la cual, para este caso, tenía dos variables de entrada: tipo de solvente y tamaño de partícula y una variable de salida: porcentaje de contenido en gel. Se empleó el programa minitab para realizar este análisis, el cual permite conocer cuáles son los parámetros óptimos de solvente y tamaño de muestra, para así obtener una mayor eficiencia al momento de desacoplar el material.

4.7 Estudio preliminar de la cinética

Con la intención de crear bases para empresas encargadas de fabricación de cables eléctricos termoestables, se procedió a realizar el análisis cinético de la reacción de desentrecruzamiento. Primero se tomaron las condiciones usadas de solvente y tamaño de partícula con las que se obtuvo un mejor desempeño en el desacoplamiento: etanol y un tamaño de muestra granulado, posteriormente a condiciones de operación constantes se varió el tiempo de reacción de manera arbitraria, realizando un total de 5 reacciones durante 40 minutos. De los resultados obtenidos se definió una tendencia lineal de reacción y se halló la constante de velocidad a la temperatura de operación de 250°C, tomando como partida que la velocidad de la reacción depende del contenido en gel.

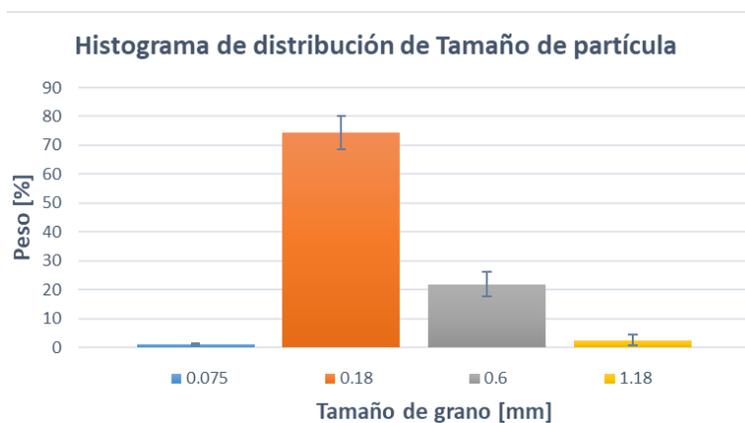
5. Resultados

5.1 Análisis de la distribución de tamaño de muestra granulada

Por medio de una torre de tamices se halla la distribución de tamaños del XLPE, la cual se condensa en la figura 3 de histograma y figura 4 de distribución de tamaño de partícula acumulada.

Figura 3

Histograma de distribución de tamaño de partícula



Mediante el proceso de tamizado se halló que, el Scrap XLPE rayado presentó tamaños de grano principalmente en el rango de 0.6 a 0.18 mm, quedando 74.4% del material granulado retenido en el tamiz de diámetro de malla de 0.18 mm, mientras que un porcentaje de masa inferior: 2.5% y 1.08% de la muestra presenta tamaños mayores de 1.18 mm y 0.075 mm, respectivamente. Por otro lado, mediante las réplicas realizadas de tamizado se calcula el parámetro de desviación estándar, que se puede observar en el histograma y en la tabla 2 con su porcentaje de masa retenida correspondiente en cada malla usada.

Tabla 2

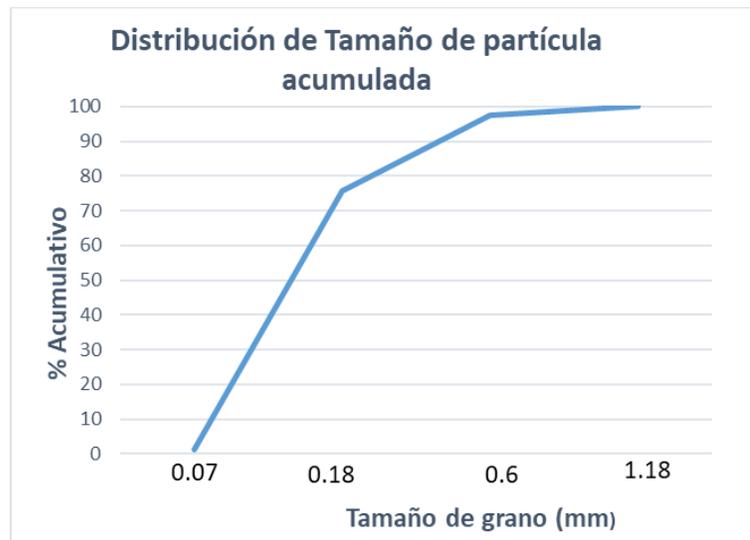
Masa retenida y desviación estándar en proceso de tamizado

Diámetro de malla (mm)	Masa retenida (%)	Desviación estándar (%)
0.075	1.08	0.22
0.18	74.4	5.79
0.6	21.8	4.21
1.18	2.5	1.79

Se puede apreciar que la desviación estándar en los porcentajes de masa retenida para cada una de las mallas fue estrecha, evidenciando la uniformidad del proceso de abrasión y rayado que sufre el polímero.

Figura 4

Distribución de tamaño de partícula acumulada



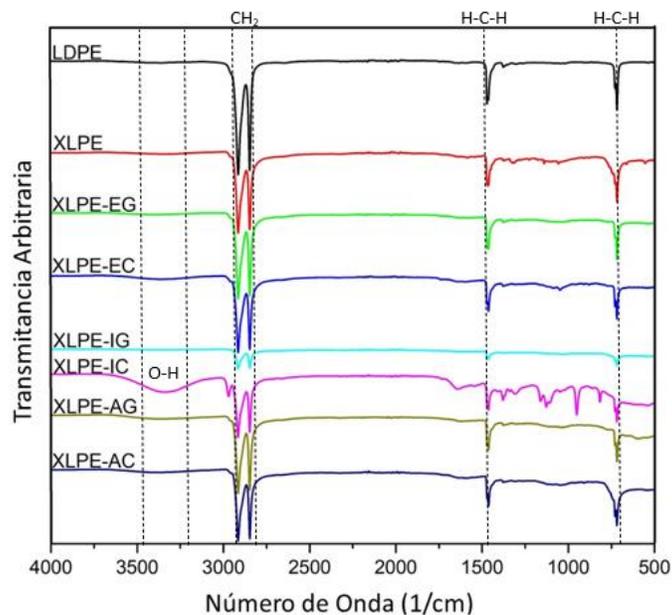
En esta figura se aprecia la acumulación de la distribución de tamaño de grano, donde en el primer tamiz se retiene 1.08% de la muestra total, en el tamiz de 0.18 mm se alcanza un acumulado de retención equivalente a 75.5% y en el siguiente tamiz, de diámetro de malla de 0.6 mm, se alcanza una acumulación de 97.4%. Por lo tanto, se puede concluir que la mayoría de los fragmentos que componen el XLPE granulado tienen tamaños en el rango de 0.6 a 0.18 mm.

5.2 Técnicas de caracterización

5.2.1 Espectroscopía de Infrarrojos (FTIR)

Por cada reacción se obtuvo una muestra por lo que en total eran seis, adicionalmente se tomó una muestra del material original y una muestra de LDPE (polietileno de baja densidad), ver figura 5.

En estos espectros se observa que, el material obtenido por medio de la reacción en la cual el XLPE tenía un tamaño granulado y se usó etanol como solvente, XLPE-EG, presenta un espectro más similar al LDPE.

Figura 5*Espectros FTIR*

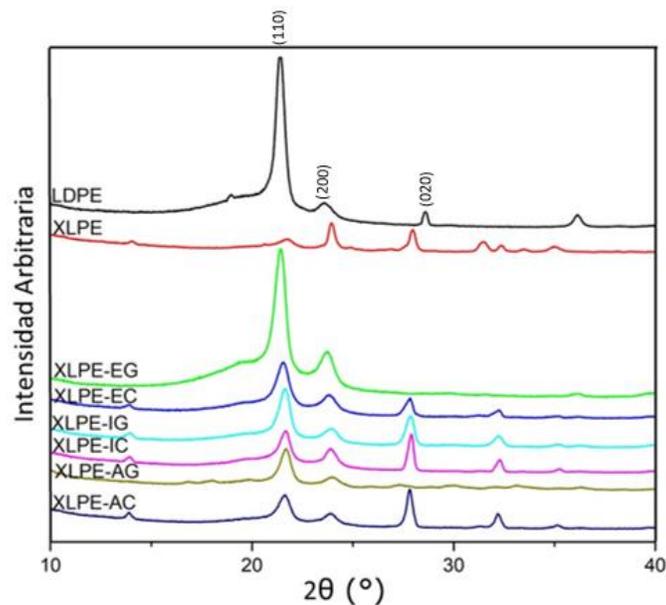
Los espectros infrarrojos obtenidos (Figura 5) muestran tres señales características del polietileno de baja o alta densidad: En la zona comprendida entre $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ se tienen dos picos que se asocian a estiramientos simétricos y asimétricos de enlaces C-H, sobre 1450 cm^{-1} se tiene un pico asociado a la flexión simétrica en el plano para enlaces H-C-H y finalmente sobre 690 cm^{-1} un pico asociado a la flexión fuera del plano para enlaces H-C-H (Ju Hyeong Jeong, 2013). Estas señales corresponden con el perfil espectroscópico de una muestra de referencia de LDPE y adicionalmente coinciden con las señales reportadas en la literatura (Baek, y otros, 2014) (A. Martínez-Romo, 2015). Con esto se sugiere que en los ensayos experimentales de desacoplamiento mediante el uso de fluidos supercríticos posiblemente se obtuvo como resultado un polímero con menos puntos de unión siloxano con características similares al LDPE, pero que probablemente difiere en el peso molecular. Finalmente, para el XLPE-IC el perfil espectroscópico obtuvo más señales en comparación con los demás materiales desacoplados, lo cual, tentativamente se puede asociar al hinchamiento o remanente del solvente en el polímero,

reacciones alternas (oxidación) o un proceso de desentrecruzamiento incompleto donde se tienen remanentes de siloxanos, ya que se muestra una banda 3350 cm^{-1} que probablemente este correlacionada con estiramientos de enlace O-H que pueden pertenecer a enlaces C-OH o Si-OH, curiosamente el material XLPE-IC exhibió picos en 1460 y 1375 cm^{-1} que pueden estar asociados a flexiones en el plano para enlaces O-C-H, siendo esto una evidencia de las reacciones secundarias que se llevaron a cabo para este proceso a las condiciones ya descritas. Por último, esta muestra presentó tres picos en 1150 , 1100 y 950 cm^{-1} que se pueden estar relacionadas a flexiones fuera del plano para enlaces del tipo O-C-H (SDBS AIST Database, s.f.).

5.2.2 Difracción De Rayos X (DRX)

Figura 6

Diffractogramas DRX



Los resultados obtenidos por la difracción con rayos X, muestra para todos los casos señales de picos con valores cercanos a $2\theta = 21.6$, 23.7 y 28.0 ; que según la literatura corresponden (LDPE cristalino) con los planos (110), (200) y (020) (Ouyang, Li, Zhang, Wang, & Li, 2017), en el *Apéndice H* se encuentran los datos de manera más amplia.

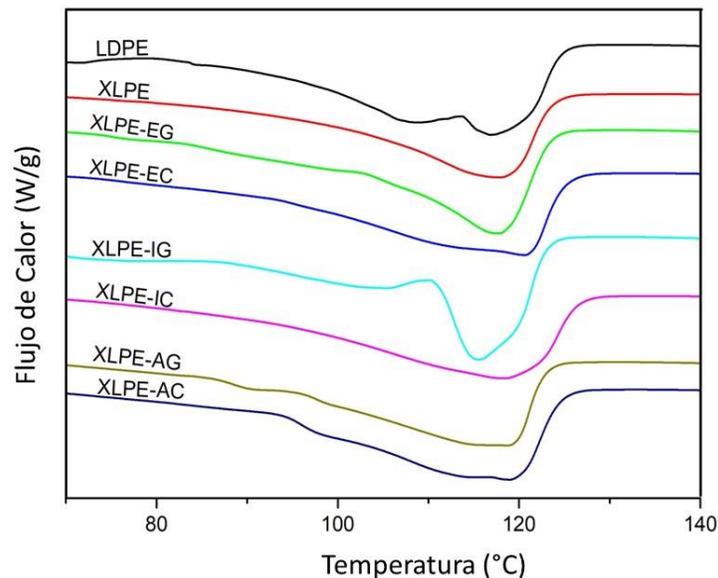
Respecto a los valores obtenidos para la anchura a media altura (FWHM) no se observa una relación con las muestras (XLPE y LDPE) o con las variables de tamaño o solvente. En una visión general para todos los casos experimentales el perfil de difracción se acopla al del LDPE al coincidir con el pico de mayor intensidad asociado al plano (110), adicionalmente se pueden evidenciar algunos remanentes de XLPE posterior al proceso de desacoplamiento por la coincidencia con picos de difracción en zonas posteriores a 40° .

Es posible evidenciar que para el caso en que se empleó acetona como solvente presentó un espectro similar al del material original XLPE esto indica que el material no se modificó por el tratamiento y tiene una estructura cristalina similar al material de partida, esto corrobora que el proceso de desacoplamiento no se llevó a cabo como se tenía previsto tal y como se demostró al momento de realizar las pruebas de contenido en gel. El área y FWHM de cada uno de los picos de los espectros se pueden encontrar en el *Apéndice H*.

5.2.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Figura 7

Termogramas DSC



Se analizaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) las 6 muestras desacopladas y los blancos, XLPE y LDPE, ver la figura 7.

En los resultados de calorimetría diferencial se observa para todas las muestras desacopladas un pico de tipo endotérmico entre 115 - 120°C que hace referencia al proceso de fusión del material, adicionalmente para las muestras LDPE y XPLE-IG se evidencia otro pico en la zona de interés entre 108 - 110°C sugiriendo que en su composición se puedan tener dos tipos de LDPE (lineal o ramificado) como se sugiere en la literatura (Yeong-Tarng Shieh, 2001), esto permite evidenciar que posiblemente al realizar el proceso de desacoplamiento se obtengan fracciones ramificadas o lineales.

Al contrastar el comportamiento de las muestras problema con el material inicial (XLPE) y con la muestra patrón u objetivo (LDPE) no se observan cambios significativos, en la tabla se muestran en detalle los valores mínimos obtenidos en el flujo de calor, evidenciando la temperatura en la que ocurre la transición de fusión que varía en 5°C para las muestras exceptuando la muestra XLPE-IG.

$$X_{C.DSC} = \frac{\Delta H_{f.exp}}{\Delta H_{f.teo}} \quad (\text{Ec. 2})$$

Al evaluar la cristalinidad mediante la comparación de la entalpía de fusión experimental con la reportada (285 J/g) (eq.1) (Baek, y otros, 2014) y comparar los valores respecto a la muestra inicial se observa un aumento de la cristalinidad en todos los caso experimentales exceptuando el proceso con isopropanol y material granulado (XLPE-IG), esta variación ha sido reportada previamente donde al incrementar el entrecruzamiento polimérico se observa un descenso en la cristalinidad (Ashihara, Goto, Yamazaki, Tomimatsu, & Ito, 2008), por lo que en consecuencia se esperaría obtener mayores índices de cristalinidad al lleva a cabo el proceso de desacoplamiento

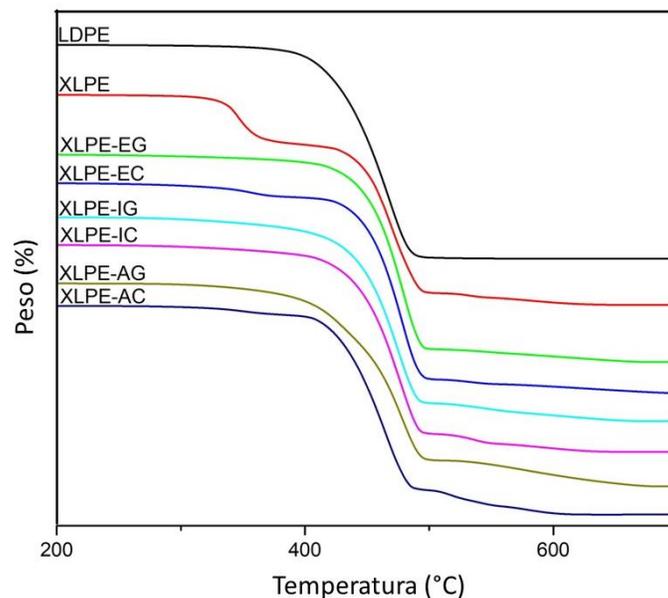
en esta investigación. Los índices de cristalinidad de cada termograma y su respectivo cálculo se encuentran en el *Apéndice I* y *Apéndice J*.

5.2.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se escogió una muestra por cada una de las seis reacciones al igual que una del material original XLPE y una del material objetivo LDPE, para realizarles un análisis termogravimétrico.

Figura 8

Termogramas TGA



En la figura 8 es posible apreciar que las líneas no están graficadas de manera equidistantes esto con el fin de que cada una se pudiera visualizar de una forma en la que no se vieran sobrepuestas.

En el termograma se evidencia que para todas las muestras una pérdida de masa asociada al material principal entre 350 – 500°C, en donde la pérdida de masa oscila entre 70-100% (ver *Apéndice K*). Curiosamente para la muestra XLPE (inicial), XLPE-EC y XLPE-AC se tiene una pérdida de masa adicional entre 310 – 350°C, que se asocia a componentes minoritarios en la

muestra (posiblemente aditivos y remanentes de siloxanos), el porcentaje de masa de estos componentes varía entre 5 - 20% esto sugiere que con el proceso experimental estos componentes pudieron ser extraídos al evidenciar una disminución en el porcentaje que se presenta en el mismo intervalo de temperatura para las muestras antes mencionadas.

Finalmente, se tiene un remanente que oscila entre 7 – 15% presente en todas las muestras, a excepción de la muestra LDPE, este porcentaje corresponde a las cenizas. Los porcentajes de pérdida de masa para cada intervalo de temperatura se encuentran en el *Apéndice K*.

5.3 Contenido en gel

La prueba de contenido en gel se realiza tanto al material original (blanco) como al obtenido luego de reaccionar (desentrecruzado), esto con el fin de evidenciar si por medio de la reacción se está logrando desacoplar el material y conocer el efecto sobre su desentrecruzamiento que se obtiene con cada solvente y tamaño de partícula, así como su efecto combinado. Por otro lado, con la intención de reducir el margen de error por cada experimento se realizaron 4 réplicas, y se obtuvo el contenido en gel para cada uno de ellos (30 experimentos), ver tabla 3.

Tabla 3

Contenido en gel (%) para tipos del solvente y tamaño de partícula

	Isopropanol	Etanol	Acetona
	27.419	23.577	56.911
	32.500	22.951	54.032
Compacto	32.231	23.770	53.333
	36.585	24.390	43.443
	35.537	23.810	45.161

Continuación Tabla 3

Contenido en gel (%) para tipos del solvente y tamaño de partícula

	22.400	14.400	50.833
Granulado	35.484	11.475	49.167
	35.484	19.835	47.581
	35.433	19.841	50.820
	25.000	12.903	46.667

Con los resultados obtenidos se puede establecer que solo parte del material se logró desacoplar, pues el material original contaba con un porcentaje de contenido en gel equivalente a 50.56%, que fue posible reducir hasta un valor de 11.47% empleando etanol como solvente y un tamaño de partícula granulada, sin embargo, al emplear como solvente acetona los porcentajes obtenidos eran mucho mayores o muy cercanos al del material original.

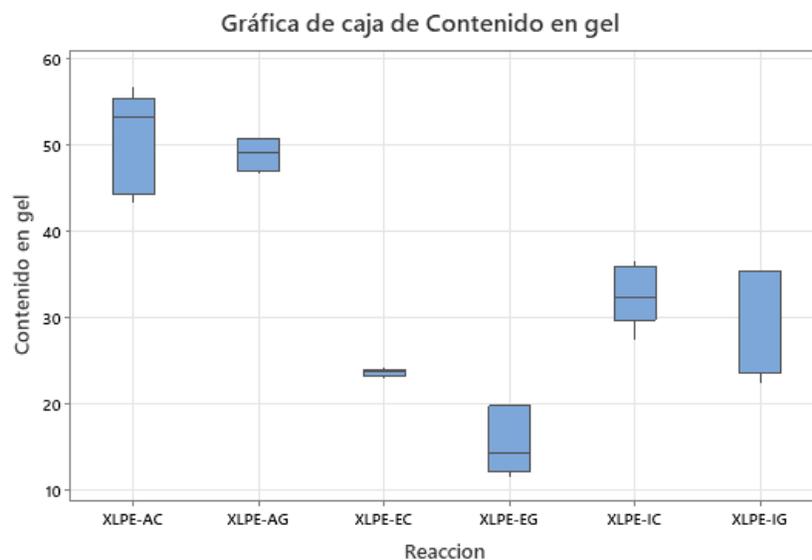
Las reacciones que se realizaron empleando acetona como solvente no mostraron los resultados esperados pues según la literatura al emplear acetona como solvente la velocidad de desentrecruzamiento aumentaba. Sin embargo, las condiciones de operación utilizadas eran mayores, ya que las temperaturas de trabajo son alrededor de 350°C (Lee H.-s. J.-K., 2013), esto es 100°C grados arriba de la temperatura manejada en este proyecto.

La polaridad del solvente es un factor que pudo influir en que con la acetona se obtuviera un porcentaje de contenido en gel incluso superior al del material original, lo que quiere decir que aumento su reticulación, pues los valores obtenidos se encuentran en un rango de 43.443 – 56.911%, en comparación el 50.56% del XLPE sin tratar, pues este es de los factores más influyentes que afectan las reacciones de radicales libres. Un aumento de la polaridad mejora la

reactividad y la propagación de radicales de cadena en radicales inducidos, y como la escisión de la cadena de polímero es bien conocido por ser el principal mecanismo de desreticulación de XLPE (Bum Ki Baek, 2016). La polaridad de los solventes usados se puede correlacionar con los resultados obtenidos. Por ejemplo, con la acetona fueron los menores cambios ya que, es el que menor polaridad tiene de los solventes empleados, como se puede apreciar en el *Apéndice L*.

Figura 9

Diagrama de caja y bigote de contenido en gel



En la Figura 9 es posible observar la distribución de los contenidos en gel para cada reacción realizada. Se evidencia que el solvente que mejor desempeño tuvo fue el etanol, seguido del isopropanol, por último, la acetona. Con la acetona, posiblemente las condiciones de temperatura empleada no fueron suficientes para desencadenar las reacciones radicalarias, por lo que no se logró el desacoplamiento. Adicionalmente el XLPE desacoplado con un tamaño de partícula compacto en cada solvente presenta un contenido en gel más elevado que cuando se usa el XLPE granulado, lo cual se puede deber a que, al usar tamaños de grano menores se incrementa el área superficial del material aumentando el contacto superficial del material con el solvente.

Por otro lado, la apariencia externa del XLPE durante la reacción se puede apreciar en el *Apéndice G*, en esta imagen se presentan muestras desacopladas de partículas compactas y granuladas y se puede ver que la muestra compacta cambio su forma cilíndrica alargada inicial a una forma cilíndrica comprimida y por el lado de la muestra granulada se puede ver que los diferentes granos se unieron, de manera que se compactaron, lo que sugiere que el material se derritió y unió tomando la forma cilíndrica del reactor; esto proporciona evidencia adicional de que se logró un desentrecruzamiento, ya que una de las características del material entrecruzado es su termoestabilidad, que no permite que se funda o que fluya libremente ante el incremento de la temperatura (Lee, y otros, 2013).

5.4 ANOVA

La prueba estadística ANOVA se usa para estudiar la influencia que tienen el tipo de solvente y el tamaño de partícula (variables de entrada) sobre el porcentaje de contenido en gel (variable de salida).

A continuación, se presentan las variables dependientes e independientes del análisis:

Variable dependiente: Porcentaje de contenido en gel.

Variables independientes: Solvente (isopropanol, etanol, acetona); Tamaño de partícula (compacto, granulado).

En el siguiente cuadro se encuentra la tabla ANOVA, donde se reúnen los parámetros hallados para la determinación de los efectos de las variables de entrada sobre la variable de salida: porcentaje en gel.

Tabla 4*Análisis de varianza de tipo de solvente y tamaño de partícula*

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor P
Tamaño	1	113,41	113,41	5,88	0,023
Solvente	2	4587,40	2293,70	118,93	0,000
Error	26	501,43	19,29		
Falta de ajuste	2	64,01	32,01	1,76	0,194
Error puro	24	437,42	18,23		
Total	29	5202,24			

Para el análisis tanto de tipo del solvente y tamaño de partícula se plantean las siguientes hipótesis:

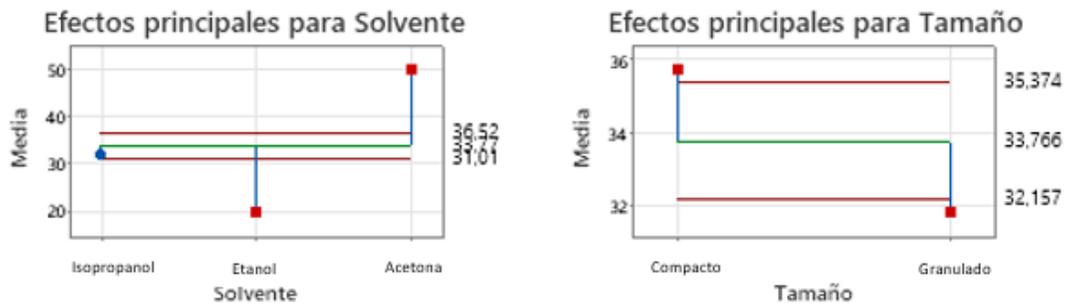
Hipótesis nula (μ_0): El tamaño de partícula y el tipo de solvente no tienen efecto sobre el porcentaje de contenido en gel.

Hipótesis alternativa (μ_1): El tamaño de partícula y el tipo de solvente tienen efecto sobre el porcentaje de contenido en gel.

Se establece un nivel de significancia de 0.05 ($\alpha = 0.05$) y con los datos obtenidos en la tabla 4 se logra conocer el P-valor tanto para el tamaño de partícula el cual es 0.023 y para el tipo de solvente se obtuvo un P-valor igual a 0.000, por lo que resulta posible afirmar que la hipótesis nula se rechaza, pues $P\text{-valor}_{\text{tamaño de partícula}} < \alpha$, ($0.023 < 0.05$) y $P\text{-valor}_{\text{solvente}} < \alpha$ ($0.000 < 0.05$), tanto el tipo de solvente como el tamaño de partícula presentan un efecto sobre el porcentaje de contenido en gel obtenido.

Figura 10

ANOM normal de dos factores de contenido en gel



En la figura 10 se observa un análisis de medias para mostrar los efectos principales de los dos factores estudiados. En estas gráficas, que muestran las medias de cada uno de los niveles de los factores, donde el efecto principal corresponde a la diferencia entre la media y la línea central, se puede observar que los solventes: etanol y acetona, se encuentran por fuera de los límites de decisión, lo cual indica que las diferencias entre las medias de estos dos son estadísticamente significativas, por lo que se puede concluir que mediante el uso de acetona se alcanza un contenido en gel significativamente superior, por lo que, no es tan grande el desacoplamiento alcanzado, mientras que el etanol tiene un contenido en gel significativamente inferior, es decir se logra un desentrecruzamiento mayor en el XLPE, y por su parte, el isopropanol no presenta un efecto estadísticamente significativo. En la gráfica de efectos principales de tamaño de muestra se aprecia que ambos niveles sobrepasan los límites de decisión, por lo que son estadísticamente significativos, no obstante, sobre el desentrecruzamiento de XLPE, el tamaño granulado tiene un mejor desempeño dado que presenta una media menor.

Teniendo en cuenta que el ANOVA parte de los supuestos: varianza constante, independencia de datos y distribución aproximadamente normal, se propone el estudio de los residuales, con el fin de comprobar que estos supuestos se cumplen y determinar así la confiabilidad de los resultados obtenidos en la prueba. En el *Apéndice M* se exponen las gráficas

de residuales: gráfica de probabilidad normal, histograma de residuos, residuos vs. ajustes, residuos vs. orden de los datos.

Como se puede observar en la gráfica de probabilidad normal, se presenta una tendencia lineal en los residuales del análisis y, a pesar de que se encuentran puntos distancias, estos no están tan alejados de la línea central, por lo que, la regresión lineal cumple con un $R^2 > 0.9$, lo cual permite aceptar el supuesto de normalidad. Adicionalmente como el conjunto de datos usados en el análisis tiene un tamaño pequeño, es común que los datos no se ajusten adecuadamente a este tipo de distribución. En lo referente al histograma de residuos, se encuentra que una de las barras está alejada de las demás, con lo cual se denota la presencia de valores atípicos; por su parte, la gráfica de ajustes, debido a que no tiene una tendencia particular, donde para cada valor ajustado no existe una gran dispersión entre residuos, es posible concluir que se cumple el supuesto de varianza constante; en la gráfica de residuo vs. orden se exponen los datos en orden cronológico y como se observa, no se encuentran tendencias ni patrones en la distribución de los datos, ya que es completamente aleatorio su comportamiento, se concluye que no hay una correlación entre los datos obtenidos, es decir se cumple el supuesto de independencia.

Con lo anterior se determina que, las variables solventes y tamaño de partícula si tienen un efecto sobre el desacoplamiento del XLPE, mostrando que las reacciones con mayor desentrecruzamiento alcanzado son las realizadas con etanol y muestra granulada, ya que obtienen un menor porcentaje de contenido en gel.

5.5 Estudio preliminar de la cinética

Con el fin de sentar bases cinéticas enfocadas a aplicaciones empresariales de manufactura de cables eléctricos termoestables con recubrimiento XLPE reciclado se realizó el análisis cinético de la reacción de desacoplamiento, de manera que, sea posible profundizar comercialmente en un

diseño de reactor apropiado al proceso. En este estudio se calcularon, a partir de datos experimentales, parámetros cinéticos como: velocidad de reacción. Se tomaron las condiciones que se vinieron usando en el desarrollo de este proyecto sumado a las variables que mayormente afectaron el proceso de desacoplamiento: el uso de etanol en estado supercrítico y material granulado a 250°C.

Posterior a las reacciones de desacoplamiento se procedió a realizar la reacción de contenido en gel correspondiente, en las cuales se obtuvieron los resultados que se encuentran condensados en la tabla 5. Se usaron tiempos no equidistantes para la obtención de los contenidos en gel de las muestras desacopladas con el fin de evitar la uniformidad en la recolección de los datos.

Tabla 5

Contenido en gel a diferentes tiempos de reacción

Tiempo de reacción [min]	Contenido en gel (%)	Promedios de Gel (%)	Desviación estándar (%)
0	50.42	50.62	0.002
10	18.75	17.23	0.021
15	13.49	12.49	0.014
30	12.92	12.20	0.010
40	3.27	4.94	0.023

Experimentalmente se puede determinar que a medida que aumenta el tiempo de reacción disminuye el contenido en gel del XLPE tratado. Para 40 minutos de reacción se logra hacer un cambio significativo de contenido en gel, su 50.4% inicial pasa a ser un 3.27%, con lo cual se espera que se reduzca la cantidad de enlaces entrecruzados presentes en las moléculas. Teniendo en cuenta la tendencia de los datos medidos es posible que la reacción se estabilice a contenidos

en gel cercanos a cero para tiempos de reacción mayores, por lo que se alcanzaría un desentrecruzamiento total del XLPE.

Por medio de la cinética es posible conocer la velocidad con la que ocurre la reacción de desacoplamiento, por lo tanto, desde el punto de los reactivos se estudia la disminución de la concentración con respecto al tiempo, en este estudio dado que la variable de interés es el contenido en gel, se analiza la variación de la concentración de gel con respecto al tiempo para conocer la velocidad de reacción y a su vez conocer la constante cinética a la temperatura de operación establecida. Para definir la ecuación de velocidad se debe asumir diferentes factores: la velocidad de reacción es linealmente proporcional a la concentración de gel, es decir se asumirá cinética de primer orden, debido a que en la literatura se definió que este orden se ajusta correctamente a los datos obtenidos experimentalmente (Goto, Yamazaji, Sugeta, Okajima, & Sako, 2008), (Hong, y otros, 2015); para fines de cálculo el volumen de reacción se toma como el volumen total del reactor, que es igual a 50 mL, y la concentración del solvente, es decir, el etanol se toma como constante debido a que este se encuentra en exceso en la reacción, con un volumen de 25 mL. La concentración en gel se calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$C_{gel} = \frac{\text{Peso final de XLPE [g]} \cdot \text{Contenido en gel de XLPE [\%]}}{\text{Volumen de reactor [mL]} \cdot 100} \quad (\text{Ec. 3}) \quad (\text{Hong, y otros, 2015})$$

Por lo tanto, para el cálculo de las concentraciones se requiere el peso del XLPE al final de la reacción de desacoplamiento, el cual se encuentra en la tabla 6. Adicionalmente en esta tabla se encuentra el peso inicial del reactivo XLPE, que fue de 0.5 gramos para todas las reacciones. Debido a que parte del XLPE se consume en la reacción la masa final varía con respecto a la inicial.

Tabla 6

Masas inicial y final de XLPE con respecto a la variación del tiempo

Tiempo de reacción [min]	Masa inicial de XLPE [g]	Masa final de XLPE [g]
0	0.500	0.400
10	0.503	0.490
15	0.501	0.498
30	0.507	0.310
40	0.505	0.390

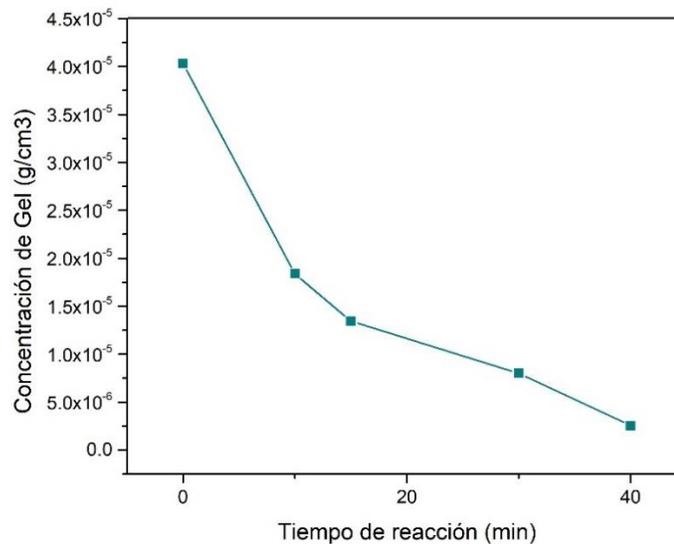
Tomando la ecuación 3 se calcula la concentración en gel, el peso final de XLPE se obtiene de la tabla 6, el porcentaje de contenido en gel se obtiene de la tabla 5 y el volumen del reactor se toma como 50 mL, que es el volumen total. Se obtuvieron las concentraciones en gel que se pueden observar en la tabla 7.

Tabla 7

Concentraciones de gel para cada tiempo de reacción.

Tiempo de reacción [min]	Concentración de gel [g/cm ³]
0	4.03×10^{-5}
10	1.83×10^{-5}
15	1.34×10^{-5}
30	8.01×10^{-6}
40	2.55×10^{-6}

Por medio de los datos hallados se estudió el efecto de las concentraciones de gel en el tiempo de reacción en la figura a continuación.

Figura 11*Concentración de gel vs. Tiempo de reacción*

En esta figura se confirma la suposición de cinética de primer orden, ya que se puede observar una tendencia lineal de los datos obtenidos experimentalmente.

Posterior a la determinación de las concentraciones de gel se procede a hallar la constante de velocidad, que se puede encontrar por medio de la ecuación de velocidad de reacción, la cual se expresa como:

$$\frac{dC_{gel}}{dt} = -kC_{gel} \quad (\text{Ec. 4}) \quad (\text{Hong, y otros, 2015})$$

Donde el parámetro k es la constante de velocidad y, partiendo de la integración de esta ecuación se obtiene la ley de velocidad integrada para reacciones de primer orden:

$$\ln[Gel]_t = -kt + \ln[Gel]_0 \quad (\text{Ec. 5})$$

Por medio de la ley de velocidad integrada y de un método gráfico, se obtiene la constante de velocidad de la reacción a la temperatura de operación de 250°C, como se puede apreciar en el *Apéndice N*, donde se presenta la tendencia de $\ln [Gel]$ con respecto al tiempo de reacción.

Se aplica regresión lineal a los datos y se obtiene que la pendiente de la recta es igual a 0.063 min^{-1} el cual equivale a la constante de velocidad de reacción de desacoplamiento.

$$\frac{dC_{gel}}{dt} = -kC_{gel} \rightarrow \frac{dC_{gel}}{dt} = -0.063 C_{gel}$$

$$C_{gel} = C_{gel_0}e^{-kt} \rightarrow C_{gel} = 4 * 10^{-5}e^{-0.063t}$$

Finalmente, por medio del estudio cinético fue posible hallar la constante de velocidad de la reacción de desacoplamiento de enlaces siloxanos presentes en el material XLPE a 250°C , el cual fue de 0.063 min^{-1} ; la constante de velocidad hallada se mantiene entre el rango de constantes encontradas en la literatura para diferentes alcoholes como lo es el etanol, no obstante, Lee y colaboradores (Lee, y otros, 2013) encuentran el coeficiente de velocidad para el etanol a 350°C , que es 0.038 min^{-1} , es decir menor al hallado en este estudio cinético. Así mismo mediante el análisis fue posible conocer las concentraciones de gel en cada una de las reacciones llevadas a cabo, lo que a su vez permitió comprender mejor la reacción de solvólisis que se espera aplicar en el reciclaje de polímeros entrecruzados.

6. Conclusiones

Se estudió el efecto del tamaño de partícula y tipo de solvente en el porcentaje de contenido en gel obtenido luego del desacoplamiento por solvolisis del cable XLPE, y se determinó por medio de un ANOVA que ambas variables influyen en el desentrecruzamiento, así mismo se obtuvo que las condiciones de mejor desempeño son: etanol como solvente y un tamaño de partícula granulado, dado que el contenido en gel del material original es 50.56% y posterior a la reacción de solvolisis se redujo a un 11.47% ; adicionalmente las técnicas de caracterización permitieron apreciar los cambios estructurales del XLPE con las muestras obtenidas del proceso de desacoplamiento.

Se determinó que la cinética de desacoplamiento químico de XLPE con etanol supercrítico a 250°C sigue un modelo de primer orden con una constante cinética de 0.063 min^{-1} , que fue superior a los valores indicados por la literatura, destacando que las condiciones de temperatura y presión fueron menores.

Referencias Bibliográficas

- A. Martínez-Romo, R. G.-M.-B.-C. (2015). Investigating the Degradability of HDPE, LDPE, PE-BIO, and. *Hindawi Publishing Corporation Journal of Spectroscopy*, 6.
- Aguilar, L. G. (2006). *Técnicas de Análisis Dinámico Mecánico*. Saltillo: Centro de Investigación en Química aplicada.
- Aldana, A. S., Sandoval, E. R., & Quintero, A. F. (2004). *Aplicación del Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido*. Cali: Universidad del Valle .
- Ashihara, S., Goto, T., Yamazaki, T., Tomimatsu, K., & Ito, H. (2008). *Recycling of Insulation of 600V XLPE Cable Using Supercritical Alcohol*. Yokkaichi, Japón : Proceedings of 2008 International Symposium on Electrical Insulating.
- ASTM. (2016). *United States Patente n° D2765-16*.
- Baek, B. K., Shin, J. W., Jung, J. Y., Hong, S. M., Nam, G. J., Han, H., & Koo, C. M. (2014). *Continuous Supercritical Decrosslinking Extrusion Process for Recycling of Crosslinked Polyethylene Waste*. Seoul: Journal of Applied Polymer Science.
- Baldovino, V. G. (2017). *Diseño de Experimentos. Notas de Clase*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- Bum Ki Baek, Y. H. (27 de mayo de 2016). *El sevier*. Obtenido de <https://scihub.se/https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.05.025>
- Caleño, F. D. (2020). *Evaluación de la Porólisis como un método para la obtención de combustibles líquidos apartir de plásticos generado en la Universidad Autónoma de Occidente*. SANTIAGO DE CALI: Universidad Autónoma de Occidente .
- Cho, H.-J., Hong, S. M., Baek, K.-Y., & Koo, C. M. (2009). *Physical and Rheological Properties of Thermoplasticized Crosslinked-Polyethylene Foam in Supercritical Methanol* . Seoul: Hybrid Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology (KIST), School of Chemical and Biological Engineering & Institute of Chemical Processes, Seoul National University .
- Cristancho, Y. A. (2015). *Importancia de los ensayos TGA y DSC en el estudio de las propiedades térmicas de Mezclas Asfálticas*. Bogotá: Universidad Distrital Francisco José de Caldas.
- Curia, M. V. (2010). *Técnicas de Caracterización. Conceptos Generales*.
- Elizondo, J. A. (25 de Mayo de 2019). *Columna perspectivas periodismo de opinion interactiva*. Recuperado el 2021, de <https://www.columnaperspectivas.com.mx/perspectivas/170-la-gran-problematica-de-los-plasticos.html>

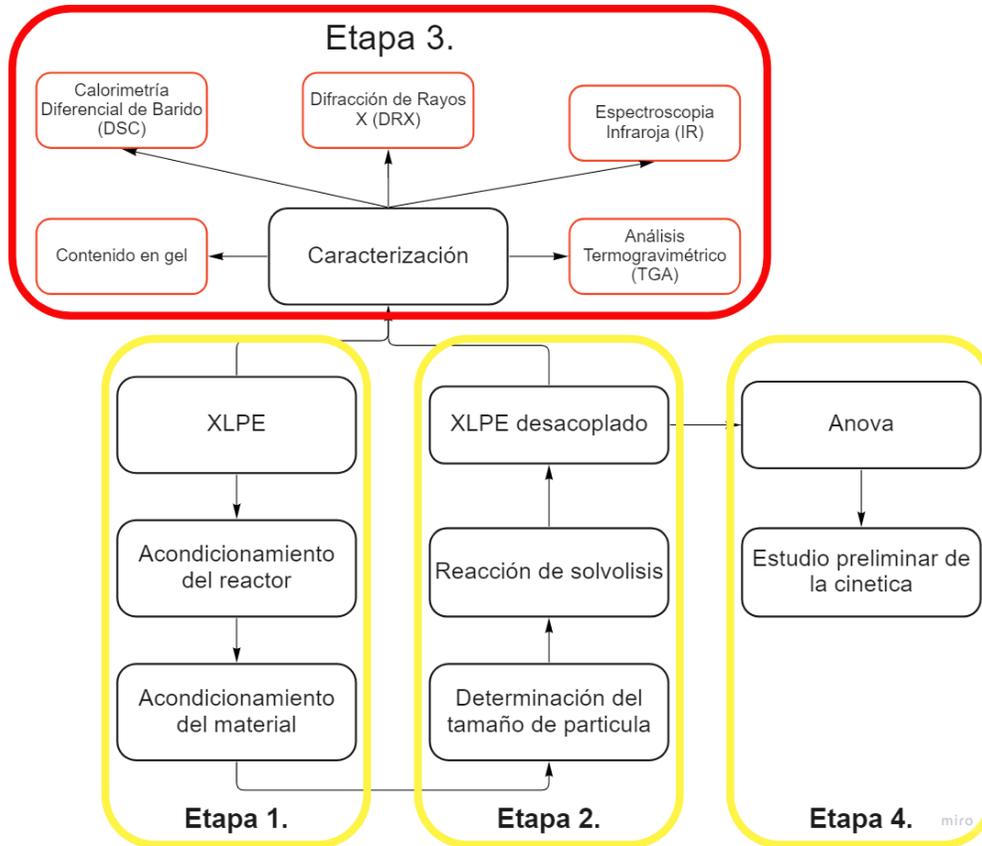
- Fundación Heinrich Böll y el movimiento break free plastic. (2019). *El atlas del plástico 2019*.
- Genta, M., Iwaya, T., Sasaki, M., & Goto, M. (2007). *Supercritical methanol for polyethylene terephthalate depolymerization: Observation using simulator*. Waste Management, Volumen 27, pages 1167-1177.
- Goto, T., Yamazaki, T., Sugeta, T., Okajima, I., & Sako, T. (2008). *Selective decomposition of the siloxane bond constituting the crosslinking element of silane-crosslinked polyethylene by supercritical alcohol*.
- Goto, T., Yamazaki, T., Sugeta, T., Otake, K., Okajima, I., & Sako, T. (2003). *Recycling of silane cross-linked polyethylene for insulation of cables by supercritical alcohol*. Proceedings of the 7th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials. .
- Gutierrez, L., & Mina, J. H. (2019). *Desarrollo de compuestos XLPE con retardantes de llama de baja toxicidad para aislamiento de cables*. Cali, Colombia: Grupo Materiales Compuestos, Universidad del Valle .
- Hernández Férez, M. d. (2007). *Evaluación de la pirólisis térmica y catalítica de polietileno en lecho fluidizado como técnica de reciclado: influencia de las variables sobre los productos generados*. Alicante: Universidad de Alicante.
- Hong, G., Hong, S. M., Koo, C. M., Baek, B. K., Lee, H.-s., & Lee, Y.-W. (2015). *A Kinetic Study on the De-Crosslinking and Decomposition of Silane Cross-Linked Polyethylene in Supercritical Methanol*. Seoul .
- Inducor Ingeniería S. A. Electrical Testing Group. (s.f.). *Cable de Media y Baja Tensión. El Polietileno Reticulado, los Subproductos no Deseados*. Buenos Aires. Obtenido de <https://www.inducor.com.ar/articulos tecnicos/cables-de-media-y-alta-tension-el-polietileno-reticulado-los-subproductos-no-deseados.pdf>
- Ju Hyeong Jeong, G. H.-K. (2013). Effect of Solvents on De-Cross-Linking of Cross-Linked Polyethylene. *I&EC Research*.
- Lee, H.-s. J.-K. (2013). Effect of Solvents on De-Cross-Linking of Cross-Linked Polyethylene. *I&EC research*, 6638.
- Lee, H.-s., Jeong, J. H., Hong, G., Cho, H.-K., Baek, B. K., Koo, C. M., . . . Lee, Y.-W. (2013). Effect of Solvents on De-Cross-Linking of Cross-Linked Polyethylene under Subcritical and Supercritical Conditions. *I&EC Research. Industrial and Engineering Research*.
- Magali Ccallo Arelas, F. S. (2020). *Biodegradación de polímeros de plástico por Pseudomas* . Lima - Perú: Escuela Profesional de Ingeniería Ambiental, Universidad Peruana Unión, Perú.
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (2019). *Plan Nacional para la Gestión Sostenible de los Plásticos de un solo uso*. Bogotá: Dirección de Asuntos Ambientales, Sectorial y Urbana.

- Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. . (s.f.). *Miteco*. Recuperado el 04 de 06 de 2021, de <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/domesticos/gestion/sistema-tratamiento/Default.aspx>
- Nexans. (2008). *Comparación entre los Materiales de Aislamiento*. Recuperado el 11 de Junio de 2021, de https://www.nexans.com.br/SouthAmerica/2008/Comparing_es_1.pdf
- Ouyang, B., Li, H., Zhang, X., Wang, S., & Li, J. (2017). The role of micro-structure changes on space charge distribution of XLPE during thermo-oxidative ageing.
- Piñero, R., García, J., & Cocero, M. J. (2005). *Reciclaje químico de policarbonato en una planta de laboratorio semicontinua. Una ruta verde con metanol y mezclas de metanol-agua*. Green Chem.
- Rodríguez, A., & Cadena, D. E. (2017). *Reciclaje de cuerdas de llantas por solvólisis*. Guanajuato: Universidad de Guanajuato.
- Rodriguez, W., García, P. A., & Fajardo, A. (2016). *Aplicaciones de Técnicas Espectroscópicas para el Análisis de Suelos*. Bogotá: Universidad Militar de Nueva Granada.
- SDBS AIST Database. (s.f.). Obtenido de <https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/landingpage?sdbno=2149>
- Tovar, Y. M. (2010). *DESARROLLO DE UN COMPUESTO DE POLIETILENO RETICULABLE CON RETARDANTE DE LLAMAA LIBRE DE HALOGENO Y BAJA EMISIÓN DE HUMO COMO MATERIAL DE AISLAMIENTO EN LA FABRICACION DE CABLES PARA BAJA TENSIÓN EN LA EMPRESA CENTELSA (XLPE-LSHFFR)*. SANTIAGO DE CALI.
- Universidad Autónoma de México. (s.f.). Obtenido de [https://quimica.unam.mx/investigacion/servicios-para-la-investigacion/usaii/analisis-termico/#:~:text=El%20An%C3%A1lisis%20Termogravim%C3%A9trico%20\(TGA\)%20C,por%20p%C3%A9rdida%20de%20plastificante%20etc.](https://quimica.unam.mx/investigacion/servicios-para-la-investigacion/usaii/analisis-termico/#:~:text=El%20An%C3%A1lisis%20Termogravim%C3%A9trico%20(TGA)%20C,por%20p%C3%A9rdida%20de%20plastificante%20etc.)
- Velasco, R. J., Villada, H. S., & Carrera, J. E. (2007). Aplicaciones de los Fluidos Supercríticos. *SciELO*, 18(1), 14.
- Watanabe, S., Komura, K., Nagaya, S., Morita, H., Nakamoto, T., Hirai, S., & Aida, F. (2003). *Development of Crosslinked Polymer Material Recycling Technology by Supercritical Water*. Nagoya, Japan: Proceedings of the 7th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials .
- Watlow. (s.f.). *Watlow*. Obtenido de www.watlow.com
- Yamada, T., Aratani, M., & Ono, S. K. (2007). *Chemical analysis of the product in acid-catalyzed solvolysis of cellulose using polyethylene glycol and ethylene carbonate*. Tokyo: The Japan Wood Research Society.

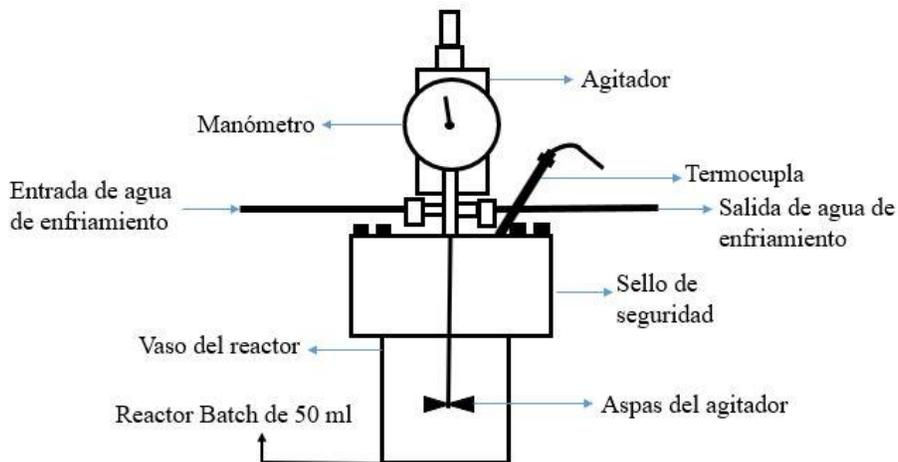
Yeong-Tarnng Shieh, H.-C. C. (2001). DSC and DMA studies on silane-grafted and water-crosslinked LDPE/LLDPE blends. *Journal of Applied polymer science*.

Apéndices

Apéndice A. Metodología experimental de la evaluación del desacoplamiento de XLPE por medio de solventes en estado supercrítico.



Apéndice B. Esquema de reactor Batch Parr 4842



Apéndice C. Montaje de la reacción de desacoplamiento

La reacción de solvólisis se realizó en un reactor batch Parr 4842.

Apéndice D. Determinación del tamaño de partícula por medio de una torre de tamices**Apéndice E. Protocolo de la reacción**

El siguiente fue el protocolo para llevar a cabo la reacción:

1. En una probeta de 100ml y con ayuda de un embudo se medirán 25 ml del solvente a emplear para la reacción.
2. Se añade el alcohol al reactor y se dispone a atornillar el sistema al equipo, se pone en la prensa para sostener el reactor y así poder ajustar cada tuerca intercalándola para que de esta forma la fuerza se encuentre balanceada, pues si se le da una vuelta a una tuerca, también se le debe dar vuelta a la tuerca que se encuentre diagonal.
3. Se conecta al sistema de refrigeración, este cuenta con una serie de mangueras que deben ir conectadas en las respectiva entrada y salida de agua, se enciende la bomba que se encuentra en el valde, y se debe corroborar que no hay fuga de agua y que todo se encuentra debidamente conectado.
4. Se conecta la termocupla al sistema del reactor (importante comprobar que si se encuentra debidamente ajustada), pues la termocupla se va a encargar de marcar el cambio de temperatura del sistema.
5. Se emplea la chaqueta de fibra de vidrio para el horno, esta se pondrá alrededor del horno (resistencia), de manera que la perdida de calor del horno sea menor.
6. Se dispone a conectar el controlador al enchufe y posteriormente el horno al controlador, y así poder dar inicio al calentamiento.
7. Se enciende el display

8. Se debe presionar en el botón que se encuentra en la parte de atrás del controlador, de manera que la pantalla empiece a marcar la temperatura que está tomando la termocupla.
9. Se enciende el Heater
10. Luego se presionan dos veces Auto/man (pero debe darsele un momento para arranque y ahí si darle click otra vez en Auto/man) y con las flechas se comienza a ajustar el set point que se va a manejar para la reacción, posterior a esto se debe volver a presionar dos veces Auto/man (haciéndolo de manera lenta)
11. Al encender el agitador hay que asegurarnos que no tenga obstrucciones en su eje giratorio y se dispone a encender el motor.
12. Se debe esperar que se alcance la temperatura deseada
13. Se inicia el tiempo de reacción
14. Una finaliza el tiempo de reacción, se retira el horno del reactor de manera que comience el enfriamiento del reactor.

Apéndice F. *Protocolo Contenido en Gel*

Para el protocolo del contenido en gel se tomó como referencia la norma ASTM D2765-16, a la cual se le realizaron algunas variaciones:

1. Se inicia pesando la muestra a la cual se le va a realizar el contenido el gel, para esto se emplea una balanza analítica. El peso con el cual se va a trabajar es de 0.12g aproximadamente.

2. Se hace un pequeño sobre con papel filtro. de alrededor de 2 cm por cada lado, se hacen dobleces al papel por todos los lados y se grapan de manera que la muestra de XLPE que se va a introducir dentro no se salga cuando esta se disuelve en el tolueno. Se toma el peso del sobre vacío.
3. Se procede a colocar la muestra dentro del sobre hecho de papel filtro (*Figura 18*), una vez dentro se sella con una grapa. Posteriormente se mide el peso de la muestra de XLPE con el sobre. Los pesos obtenidos son registrados en el Excel.

Figura F1. *Muestra de XLPE dentro de sobre de filtro banda negra*



4. Se procede a llevar todo lo necesario a la cabina como lo son el tolueno, Los vasos schott, una probeta de 100ml, un embudo y la muestra dentro del sobre.
5. Para realizar el montaje es necesario contar con el equipo de seguridad necesario, el cual consiste en el uso de bata, guantes y respiradores.
6. Se enciende la cabina y con ayuda de un embudo se procede a medir 50ml de tolueno en la probeta y se vierten del vaso de schott así para cada uno de los vasos donde se deposita la muestra (*Figura 19*).

Figura F2. Vaso schott con sobre de filtro banda negra y muestra de XLPE

7. Con el montaje listo se procede a encender el horno de convección forzada (*Figura 20*) al cual se le programa un set point de 100°C.

Figura F3. Horno de convección en prueba de contenido en gel

8. Una vez alcanzado el set point se abre el horno y se acomodan los vasos schott dentro de este y debido a que durante el tiempo que el horno permanece abierto para ingresar las muestras este pierde temperatura es necesario esperar unos segundos una vez se cierra de

manera que vuelva a tener una temperatura de 100°C y es a partir de este momento que se programa el tiempo del horno, que en este caso son 12 horas, este es el tiempo de reacción.

9. Pasadas las 12 horas se apaga el horno y se retiran las muestras de manera que se comiencen a enfriar.

Figura F4. Vasos de schott con muestra de XLPE luego de reaccionar con tolueno



10. Pasados unos momentos que la temperatura de los recipientes ha disminuido se procede a secar las muestras.
11. Para secar las muestras es necesario emplear guantes de manera que se pueda tener contacto con los sobres los cuales se encuentran sumergidos en tolueno y así extraerlos.
12. Se procede a hacer un montaje que consiste en un embudo buchner un Kitasato un papel filtro el cual se ubica sobre el embudo y sobre este las muestras, además de esto se emplea una bomba durante 3 horas con el fin de asegurar un secado completo.
13. Al momento que el sobre con la muestra se encuentra seco se lleva a la balanza analítica y se vuelve a registrar en un Excel los pesos obtenidos para así poder emplear la Ecuación 1:

$$\frac{W_3 - W_2}{W_1} * 100 = \% \text{ Contenido en gel}$$

Donde:

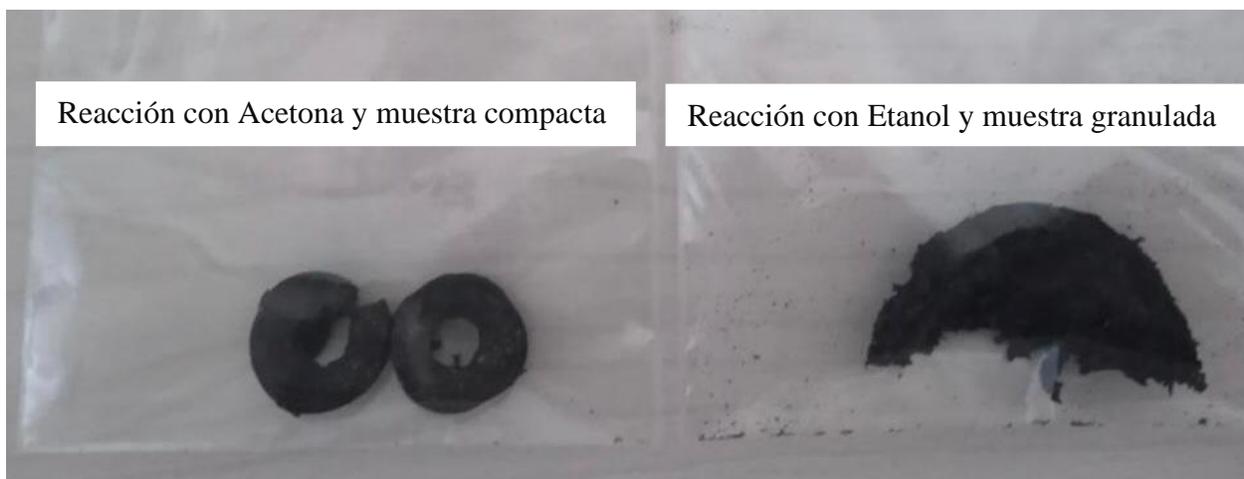
W_3 : peso final del sobre con la muestra seco

W_2 : Peso inicial del sobre con la muestra

W_1 : Peso inicial únicamente de la muestra

Mediante esta fórmula es que resulta posible conocer el porcentaje de contenido en gel de cada de una de las muestras obtenidas.

Apéndice G. *Apariencia externa de XLPE posterior a reacción de desacoplamiento para muestra compacta y granulada*



Apéndice H. Datos obtenidos del DRX

Muestra	2θ (°)	FWHM	Área
	21.62	0.6985	47.27
XLPE-IC	23.91	0.6454	23.08
	27.98	0.2769	27.98
	21.59	0.7205	55.41
XLPE-IG	23.93	0.6509	11.49
	27.83	0.4707	22.21
	21.51	0.8115	58.39
XLPE-EC	23.81	0.9091	22.97
	27.77	0.4713	13.51
	21.38	0.7368	59.98
XLPE-EG	23.68	0.8479	16.48
	21.65	0.7191	55.15
XLPE-AC	23.95	0.7997	14.09
	21.65	0.6641	41.85
XLPE-AG	23.99	0,8323	12.73
	27.38	0.4772	1.44
	21.68	0.8007	19.16
XLPE	23.95	0.3794	32.33
	27.95	0.3752	26.28
	21.40	0.5549	48.37
LDPE	23.66	0.7003	4.56
	28.60	0.2294	1.76

Apéndice I. DSC**Figura I1. DSC LDPE.**

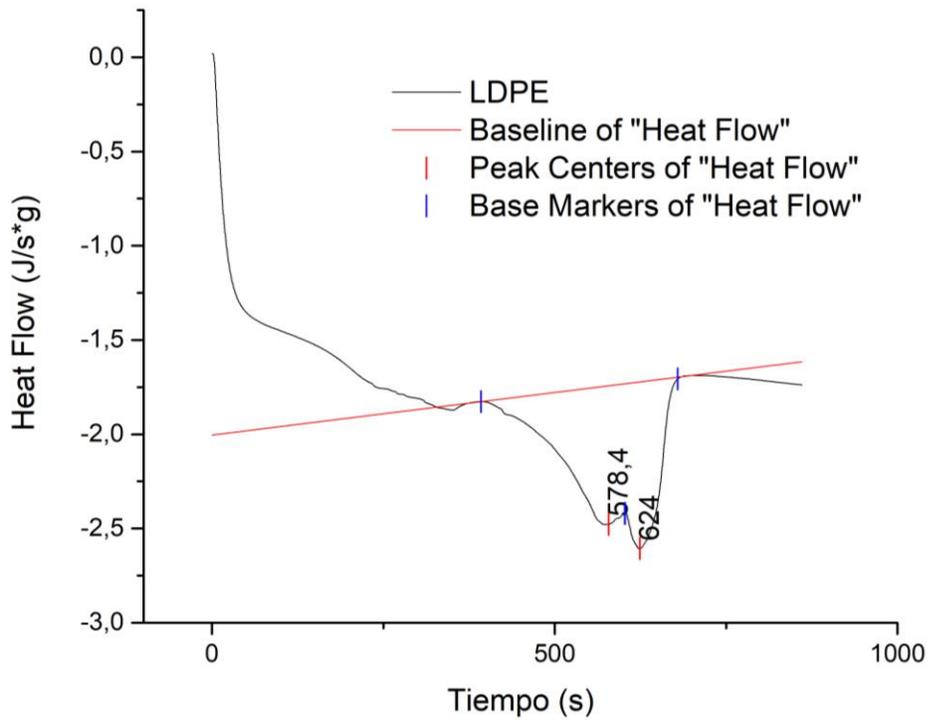


Figura I2. DSC XLPE

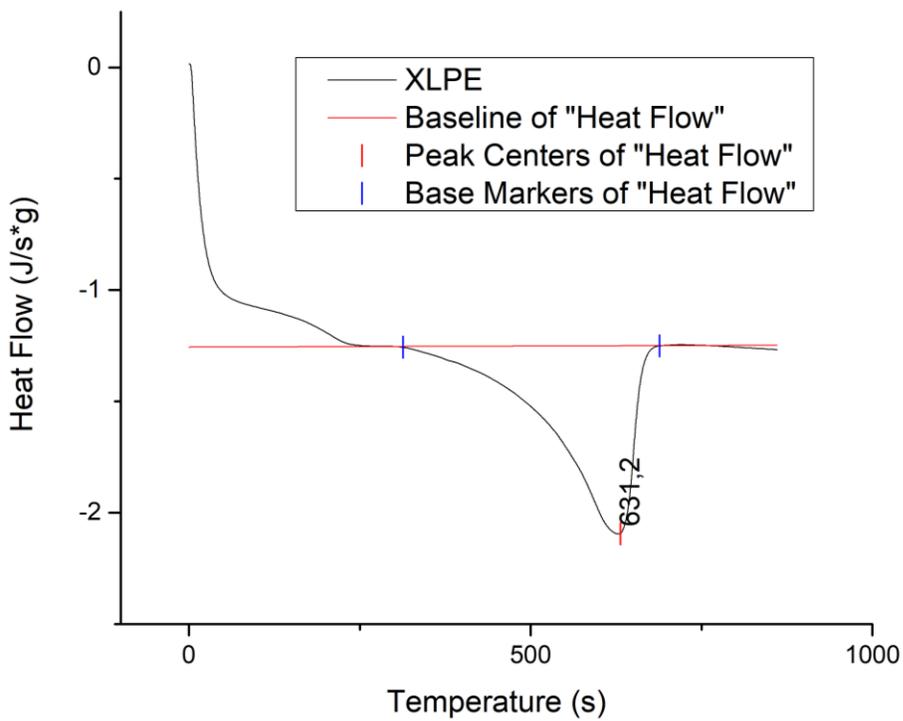


Figura I3. DSC XLPE-IC

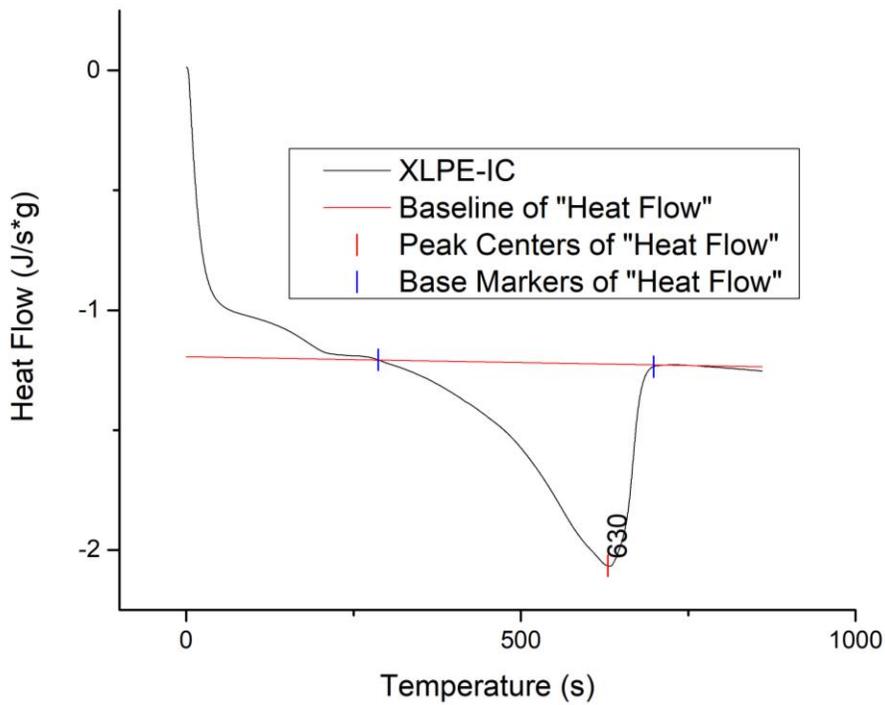


Figura I4. DSC XLPE-IG

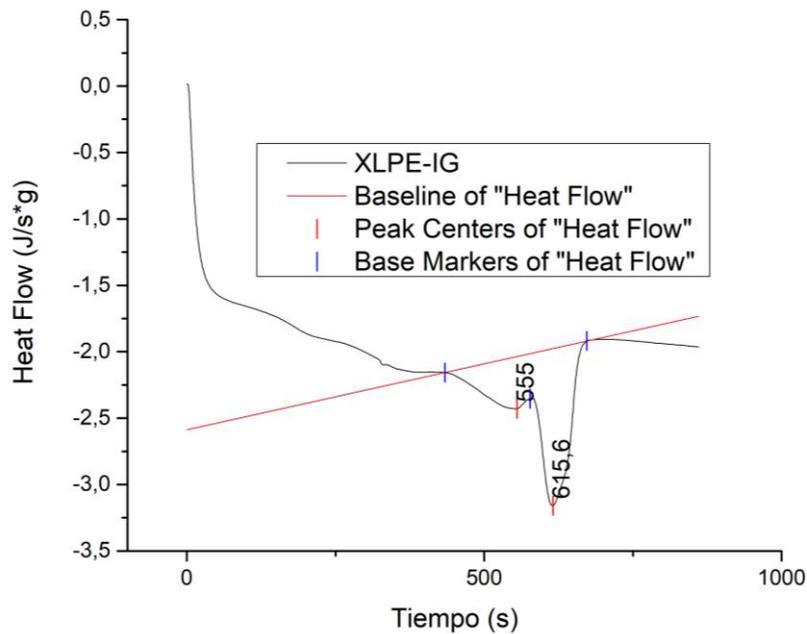


Figura I5. DSC XLPE-EC

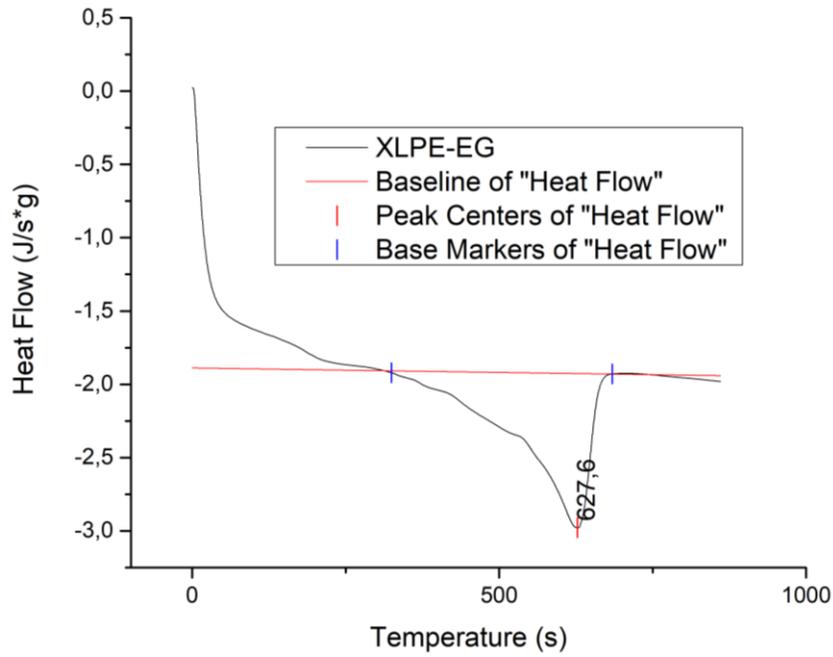


Figura I6. DSC XLPE-AC

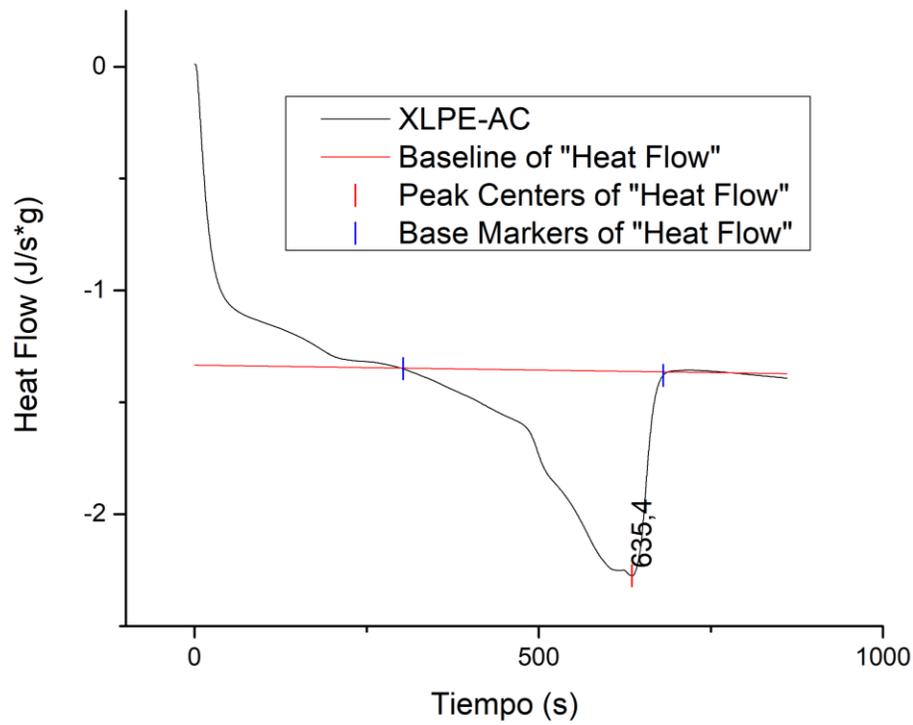
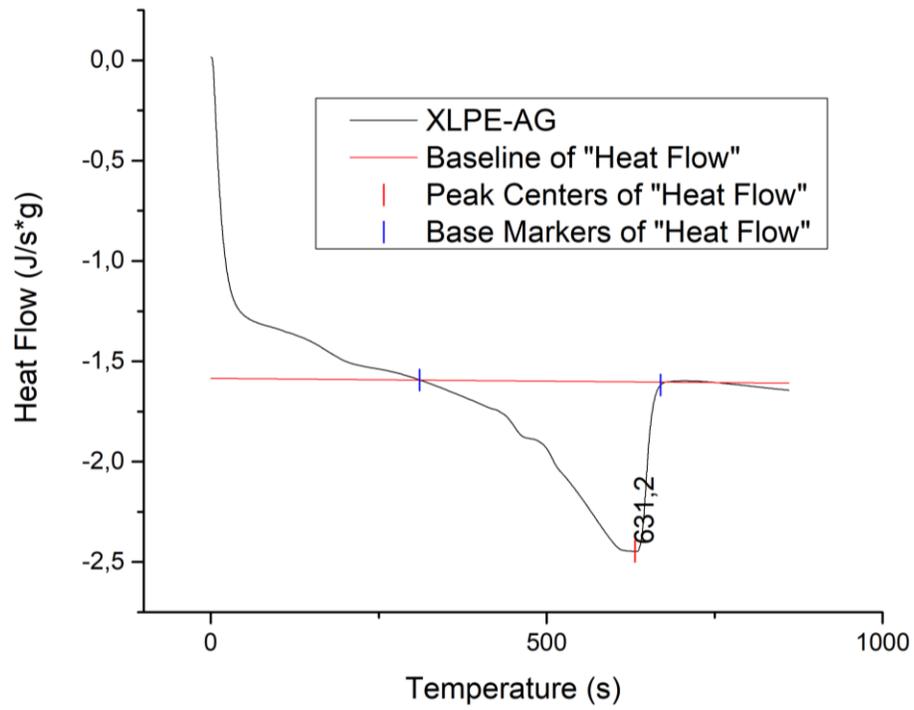
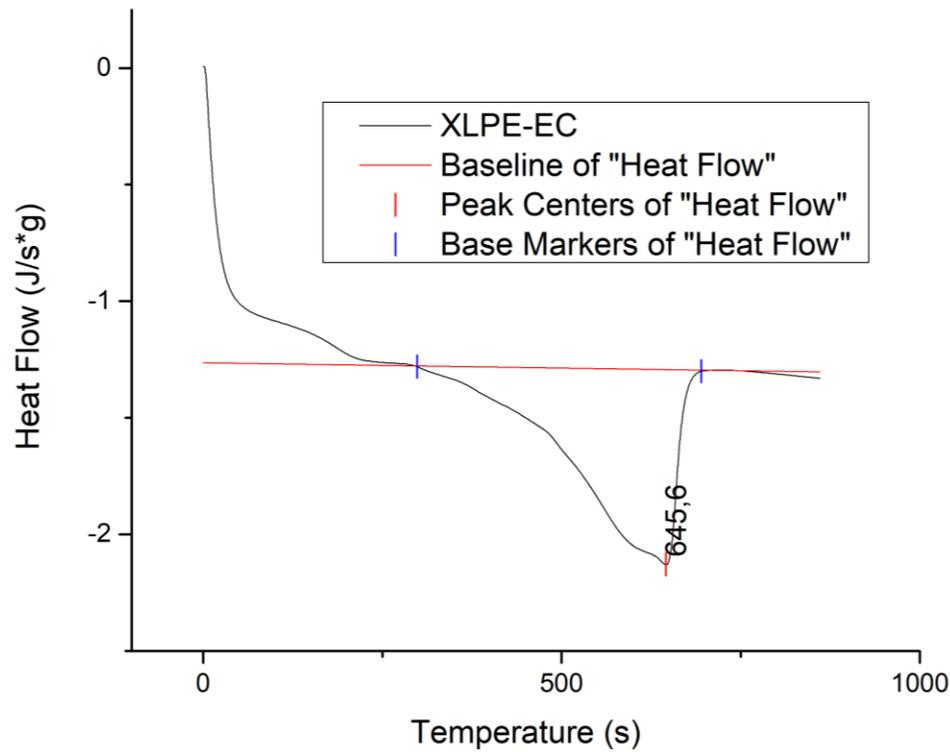


Figura I7. DSC XLPE-AG**Figura I8.** DSC XLPE-EC



Apéndice J. Cálculo de cristalinidad DSC

Muestra	Temperatura de fusión (°C)	ΔH Fusión (J/g)	Xc DSC
LDPE	108.84	72.07	0.411
XLPE	117.75	110.36	0.387
XLPE-EG	117.72	133.77	0.469
XLPE-EC	120.59	135.31	0.475
XLPE-IG	105.29	32.86	0.338
XLPE-IC	115.51	63.54	
XLPE-IC	118.29	140.49	0.493
XLPE-AG	118.57	126.82	0.445

XLPE-AC	118.93	142.07	0.498
---------	--------	--------	-------

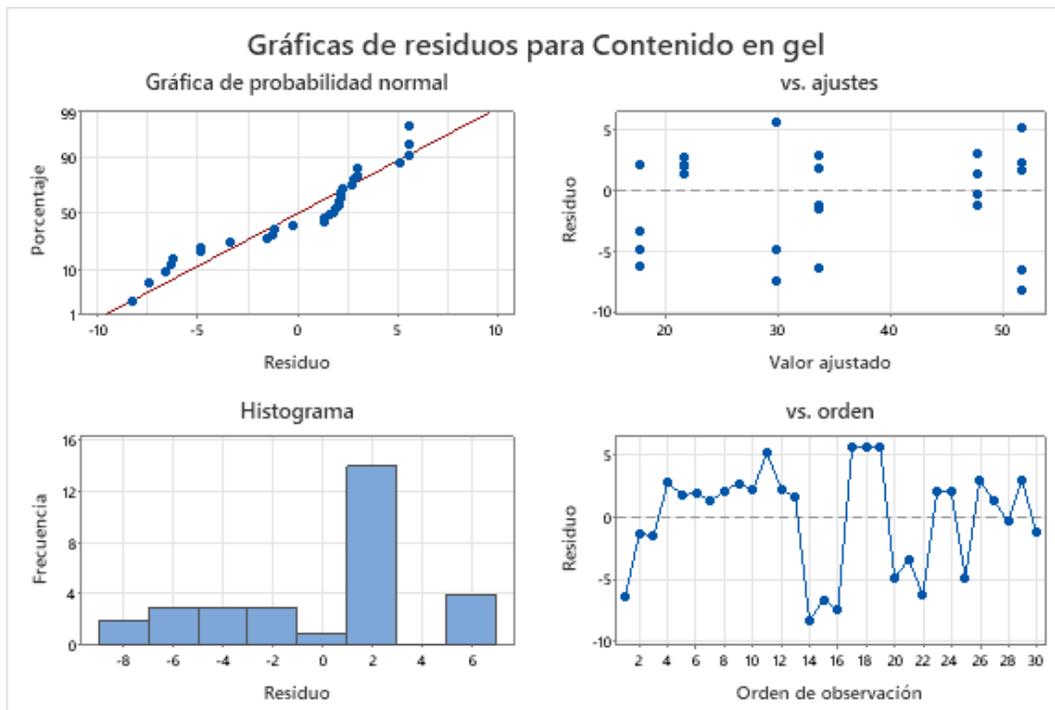
Apéndice K. Porcentaje de pérdida de masa TGA

Muestra	Intervalo de pérdida (°C)	Masa perdida (%)
LDPE	350 - 500	100
	310 - 350	20
XLPE	350 - 500	70
	500 - 625	10
XLPE-IC	350 - 500	90
	500 - 625	10
XLPE-IG	350 - 500	90
	500 - 625	10
XLPE-EC	310 - 350	7
	350 - 500	85
XLPE-EG	500 - 625	7
	350 - 500	90
XLPE-AC	500 - 630	10
	310 - 350	5
XLPE-AG	350 - 500	80
	500 - 625	15
XLPE-AG	350 - 500	85
	500 - 625	15

Apéndice L. Polaridad de los solventes

Solvente	Polaridad
Etanol	0.654
Isopropanol	0.546
Acetona	0.355

Apéndice M. Residuales para Contenido en gel



Apéndice N. Regresión Lineal de estudio preliminar cinético