

EVALUACIÓN CUANTITATIVA DE ADITIVOS EN RESINAS DE POLIETILENO
DE BAJA DENSIDAD

DIANA PAOLA HERNÁNDEZ JAIME
ANA MILENA MARTINEZ ABUABARA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2008

EVALUACIÓN CUANTITATIVA DE ADITIVOS EN RESINAS DE POLIETILENO
DE BAJA DENSIDAD

DIANA PAOLA HERNÁNDEZ JAIME
ANA MILENA MARTINEZ ABUABARA

Trabajo de grado presentado para optar al título de Ingeniero Químico

Director-UIS:

RAMIRO MARTINEZ REY

Ingeniero Químico, Ph.D

Codirector-ICP:

EDGAR FRANCISCO PANTOJA AGREDA

Ingeniero Químico, Ph.D

Ingeniero ECOPETROL-ICP

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2008

DEDICATORIA

A Dios, por ser fuente de iluminación y sabiduría y porque siempre ha estado a mi lado guiándome, protegiéndome y llenándome de fortaleza.

A mis padres Luis y Susana, porque sin su apoyo, cariño y comprensión no hubiese llegado donde estoy.
Gracias por creer incondicionalmente en mí.

A mis hermanos, por confiar en mí, por su preocupación constante y por sus sabios consejos.

A mis amigos, por brindarme su cariño y hacer mi vida más amable y divertida.

Por último a un angelito muy especial, Luis Felipe, quien ha sido una bendición para la familia.

DIANA PAOLA HERNÁNDEZ JAIME

DEDICATORIA

Gracias...

A Dios por acompañarme en cada paso de mi vida, por ser mi fortaleza y fuente espiritual.

A mis padres Hermides y Sonia por sus consejos, apoyo incondicional y valiosa presencia en cada etapa de mi vida, gracias papitos por formarme con amor.

A mis hermanos Hermi, Rafa y Ronalito por creer en su hermanita y por dar con sus vidas fuerza y ganas a la mía.

A mi tío Henry quien desde el cielo sigue presente en mi corazón.

A toda mi familia por su confianza en mí.

A Mauricio y su familia por la calidez y amor en ellos encontrados.

A mis amistades y en especial a Diana por su compañía e incondicionalidad.

A todos ustedes por llenar mi vida de fuerzas, de alegrías y ganas de ser mejor.
Que Dios los bendiga.

ANA MILENA MARTÍNEZ ABUABARA

AGRADECIMIENTOS

Universidad Industrial de Santander
Escuela de Ingeniería Química
Instituto Colombiano del Petróleo
Complejo Industrial de Barrancabermeja
Ramiro Martínez Rey Ph.D
Edgar Francisco Pantoja Agreda Ph.D
Ing. Miriam Elsie Suárez Corrales
Ing. Diana Lucero Gómez
Jorge Enrique Pulido Flórez Ph.D

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	14
1. FUNDAMENTO TEÓRICO	15
1.1 POLIETILENO	15
1.2 ADITIVOS	17
1.2.1 ADITIVO ANTIADHERENTE: ÓXIDO DE SILICIO SiO ₂	18
1.2.2 AGENTE DESLIZANTE: ERUCAMIDA (C ₂₁ H ₄₁ CONH ₂)	18
1.2.3 AGENTE ANTIOXIDANTE: LUBRISOL(BHT) 4-terbutil-2-metil-fenol	19
1.3 PLANTA DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD - PROCESO DE PRODUCCION ECOPEPETROL	19
1.3.1 EXTRUSIÓN	20
1.3.1.1 COMPONENTES Y ZONAS DE UNA EXTRUSORA CONVENCIONAL	21
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	23
2.1 DESCRIPCION DE LA MATERIA PRIMA	23
2.1.1 ADITIVOS	23
2.1.2 RESINA DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD DE ECOPEPETROL	23
2.1.2.1 Polifén 640	24
2.1.2.2 Polifén 641	24
2.2 DETERMINACIÓN DE LAS CANTIDADES DE ADITIVOS	25
2.3 PRUEBAS EN PLANTA PILOTO	28
2.3.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	28
2.4 PRUEBAS EN LA REFINERIA DE BARRANCABERMEJA	29
2.4.1 Color o índice de blancura - WI: Whiteness Index	29
2.4.2 Contaminación	30
2.4.3 Densidad a 23°C	30
2.4.4 Granulación Malla 6-8	30
2.4.5 Caracterización de tamaño de gel en la película	30
2.4.6 Índice de Fusión - MI: Melting Index	31
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	32
3.1 Propiedad de Color o índice de blancura - WI: Whiteness Index	33
3.2 Contaminación	34
3.2.1 Contaminación grande	34

3.2.2 Contaminación mediana	35
3.2.3 Contaminación pequeña	35
3.3 Propiedad de densidad a 23 °C	36
3.4 Granulación Malla 6-8	37
3.5 Propiedad de Geles	37
3.5.1 Geles grandes	37
3.5.2 Geles medianos	38
3.5.3 Geles pequeños	39
3.6 Propiedad de Índice de fusión– MI: Melting Index	39
4. CONCLUSIONES	41
BIBLIOGRAFÍA	42
ANEXOS	43

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Características de los tipos de Polietileno [8]	17
Tabla 2. Especificaciones Técnicas para Sílice[14]	18
Tabla 3. Especificaciones Técnicas para la Erucamida[13]	18
Tabla 4. Especificaciones Técnicas Aceite mineral sontex [12]	19
Tabla 5. Características físicas Resina Polifén 640[1]	24
Tabla 6. Características físicas Resina Polifén 641 [1]	25
Tabla 7. Matriz experimental de concentraciones de aditivos en resina 641	26
Tabla 8. Cantidad de aditivo a inyectar y porcentaje de aditivos en cada cochada de mezcla	27
Tabla 9. Cantidades de aditivos para cada muestra	27
Tabla 10. Secuencia de adición en la preparación de la mezcla de aditivos.	29
Tabla 11. Concentraciones de Sílice y Erucamida Poli I	32
Tabla 12. Concentraciones de Sílice y Erucamida Poli II	32

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Diagrama general de flujo - Planta de Polietileno [4]	19
Figura 2.	Elementos de un extrusor [4]	21
Figura 3.	Metodología experimental	23
Figura 4.	Propiedad Índice de blancura - Planta Poli I	33
Figura 5.	Propiedad Índice de blancura - Planta Poli II	29
Figura 6.	Contaminación grande - Planta Poli I	34
Figura 7.	Contaminación grande - Planta Poli II	29
Figura 8.	Contaminación mediana - Planta Poli I	35
Figura 9.	Contaminación mediana - Planta Poli II	30
Figura 10.	Contaminación pequeña - Planta Poli I	35
Figura 11.	Contaminación pequeña - Planta Poli II	30
Figura 12.	Densidad a 23°C - Planta Poli I	36
Figura 13.	Densidad a 23°C - Planta Poli II	31
Figura 14.	Granulación Malla 6-8 - Planta Poli I	37
Figura 15.	Granulación Malla 6-8 - Planta Poli II	31
Figura 16.	Propiedad gel grande - Planta Poli I	37
Figura 17.	Propiedad gel grande - Planta Poli II	32
Figura 18.	Propiedad gel mediano - Planta Poli I	38
Figura 19.	Propiedad gel mediano - Planta Poli II	33
Figura 20.	Propiedad gel pequeño - Planta Poli I	39
Figura 21.	Propiedad gel pequeño - Planta Poli II	33
Figura 22.	Índice de Fusión - Planta Poli I	39
Figura 23.	Índice de Fusión - Planta Poli II	34

RESUMEN

TÍTULO EVALUACIÓN CUANTITATIVA DE ADITIVOS EN RESINAS DE
POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD*

AUTORES DIANA PAOLA HERNÁNDEZ JAIME
ANA MILENA MARTINEZ ABUABARA**

PALABRAS CLAVES: Polietileno de baja densidad, aditivos, erucamida, lubrisol, sílice, propiedades.

DESCRIPCIÓN

Para el Instituto Colombiano del Petróleo ICP, es importante encontrar una adecuada proporción de aditivos en la resina de polietileno de baja densidad, que además contenga una menor cantidad de aquellos con el fin de poder disminuir costos en el proceso de elaboración de dichas resinas.

La realización de éste trabajo de grado, pretende evaluar cuantitativamente diversas proporciones de aditivos y si es posible, encontrar la adecuada, que supla con los requerimientos de calidad que actualmente brinda la empresa en la película de polietileno de baja densidad y que se rigen por normas internacionales como DOW y ASTM.

Se elaboraron muestras en la planta piloto del Instituto Colombiano de Petróleo con variaciones en las cantidades de tres aditivos utilizados en el procesamiento de la película: sílice, erucamida y lubrisol manejando niveles inferiores en un 10 y un 20% al empleado actualmente. Posteriormente las muestras fueron sometidas a su respectivo análisis por medio de diversas pruebas de caracterización física en la Refinería de Barrancabermeja que darían la aprobación o rechazo de las muestras sugeridas.

Se demostró que existe una proporción de aditivos para el polietileno de baja densidad a nivel inferior del empleado en la actualidad en la Refinería de Barrancabermeja que cumple con las especificaciones físicas y requerimientos de calidad en la película.

* PROYECTO DE GRADO

** FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS, ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA

Director: Ramiro Martínez Rey, Co-Director: Edgar Francisco Pantoja Agreda. Instituto Colombiano del Petróleo

ABSTRACT

TITLE QUANTITATIVE EVALUATION OF ADDITIVES IN LOW DENSITY
 POLYETHYLENE RESINS*

AUTHORS DIANA PAOLA HERNÁNDEZ JAIME
 ANA MILENA MARTINEZ ABUABARA**

KEY WORDS: Low density polyethylene, additives, silica, erucamida, lubrisol, properties.

For the Petroleum Colombian Institute (ICP), is important to find an appropriate proportion of additives in the low density polyethylene resin, which also contains a smaller quantity of these additives with the purpose to reduce the costs of making process of resins in mention.

The realization of this grade work, pretends to evaluate diverse proportions of additives quantitatively and if it is possible, to find the appropriate one that replaces them with the requirements of quality that the company offers at the moment in the polyethylene of low density films and are specified by international rules like DOW and ASTM.

There were carried out some samples in Petroleum Colombian Institute's plant pilot with modifications in the quantity of three additives used in the film process: silica, erucamida and lubrisol, trying lower levels in a 10 and a 20 percent than the actually employed. Later these samples were analyzed through diverse physical characterization tests in Barrancabermeja's Refinery that will probably guide the approbation or rejection of the suggested samples.

It was proved that exists an additives proportion for the low density polyethylene in a lower lever than the actually used in Barrancabermeja's Refinery that satisfy physical specifications and quality requirements in the films.

* UNDERGRADUATE WORK

** FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS, ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA

Director: Ramiro Martínez Rey, Co-Director: Edgar Francisco Pantoja Agreda. Instituto Colombiano del Petróleo

INTRODUCCIÓN

El Polietileno de baja densidad es uno de los productos de Ecopetrol de mayor consumo nacional, consumo que ha venido aumentando con el transcurso de los años; además según el tipo de uso, se ubican en primer lugar las películas hechas de éste material, frente a otros como envases, tuberías, juguetería y demás. Éstas películas de usos múltiples requieren de la previa incorporación de aditivos, con el fin de obtener propiedades físicas variadas.

Actualmente en ECOPETROL, estos aditivos son incorporados en proporciones muy superiores a las mínimas especificadas internacionalmente, ocasionando una inversión mayor y posiblemente innecesaria; por tal motivo, surge éste proyecto que pretende suplir la necesidad del Instituto Colombiano del Petróleo de encontrar una proporción menor de aditivos adicionados y establecer las nuevas especificaciones de calidad de la resina, buscando que éstas cumplan con las propiedades en la película de polietileno que se encuentran especificadas en normas internacionales.

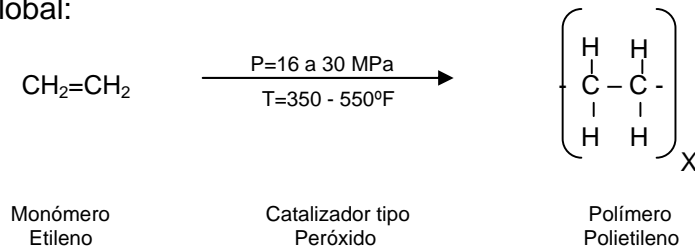
Este proyecto contempla la elaboración de una matriz experimental en la que se sugieren diversas muestras con proporciones de aditivos a inyectar y posteriores pruebas aplicadas a éstas, con el fin de llevar a cabo lo anteriormente planteado y generar diferentes tipos de resina.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1 POLIETILENO

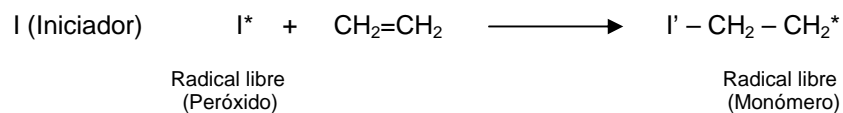
Se produce a partir del etileno que es un derivado del petróleo o del gas natural. La polimerización del etileno se realiza normalmente en presencia de catalizadores que producen radicales libres; el mecanismo general es semejante al de otros compuestos de vinilo e implica las fases de iniciación del radical libre[3], propagación de la cadena del polímero y terminación de la cadena. Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso de polimerización de etileno a polietileno se muestran a continuación [2]:

Polimerización global:

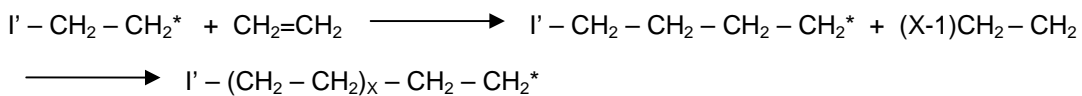


Reacciones por etapas:

- Iniciación**



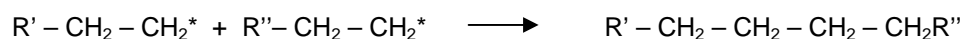
- Propagación**



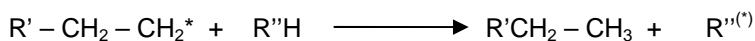
O en general $\text{R} - \text{CH} - \text{CH}_2^*$

- Terminación**

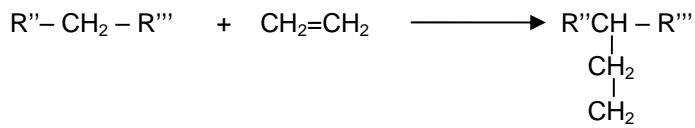
a) Por combinación de radicales libres



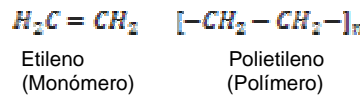
b) Por transferencia



- **Formación de ramas**



El polietileno de baja densidad es uno de los polímeros de más producción en el mundo. La planta es operada a muy altas presiones, la temperatura se encuentra también en altos niveles debido a que la reacción es exotérmica [3]. Por la polimerización de etileno pueden obtenerse productos con propiedades físicas muy variadas. Pertenecen al grupo de los termoplásticos; sus átomos están unidos en estructuras largas lineales o poco ramificadas. Estos productos tienen en común la estructura química fundamental $(-CH_2-CH_2-)_n$, y en general tienen propiedades químicas de un alcano de peso molecular elevado.



El polietileno es un material termoplástico blanquecino, de transparente a translúcido, y es frecuentemente fabricado en finas láminas transparentes. Las secciones gruesas son translúcidas y tienen una apariencia de cera. Mediante el uso de colorantes pueden obtenerse una gran variedad de productos coloreados.

La estructura del polietileno influye decisivamente en sus propiedades, la masa molecular y el enlace corto, su naturaleza, su concentración y la distribución de las diferentes macromoléculas, tienen una influencia predominante sobre su estado cristalino, además sobre las propiedades físicas y mecánicas en el estado sólido del polímero.

Según el proceso seguido en su polimerización, se distinguen varios tipos de polietilenos: polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). En cada una de estas tres tipos hay diversos grados producidos al variar las condiciones de polimerización en el reactor, tales como catalizador, temperatura, presión y utilización de diversos aditivos.

En la tabla 1.1 se muestran las propiedades de los tipos de polietileno según el proceso de polimerización:

CARACTERÍSTICAS	PEBD	PEAD	PELBD
Grado de cristalinidad [%]	40 hasta 50	60 hasta 80	30 hasta 40
Densidad [g/cm ³]	0,915 hasta	0,94 hasta 0,97	0.90 hasta 0.93
Módulo [N/mm ²] a 52215°C	~130	~1000	-
Temperatura de cristalización [°C]	105 hasta	130 hasta 135	121 hasta 125
Estabilidad química	Buena	Excelente	Buena
Esfuerzo a ruptura [N/mm ²]	8,0-10	20,0-30,0	10,0-30,0
Elongación a ruptura [%]	20	12	16
Módulo elástico E [N/mm ²]	200	1000	-
Coefficiente de expansión lineal [K ⁻¹]	1.7 * 10 ⁻⁴	2 * 10 ⁻⁴	2 * 10 ⁻⁴
Temperatura máxima permisible [°C]	80	100	-
Temperatura de reblandecimiento [°C]	110	140	-

Tabla 1. Características de los tipos de Polietileno [8]

El polietileno de baja densidad es una resina sintética que se fabrica mediante procesos de polimerización en masa del etileno a presiones elevadas. Los procesos tienen lugar en autoclave de alta presión o reactores tubulares por la polimerización de radical libre a presiones de hasta 3000 bares y temperaturas superiores de 200°C con oxígeno y catalizador de peróxido por mecanismo de radicales libres. Pertenece a la familia de los termoplásticos con estructura molecular ramificada y distribución de peso molecular amplia, características que lo ubican dentro de las resinas multipropósito. Es un sólido medianamente flexible, ligero y buen aislante eléctrico[9]; presenta además una gran resistencia mecánica y química. Entre otras aplicaciones típicas podemos mencionar revestimientos, films contraíbles y para contención, films agrícolas, de laminado, revestimientos por extrusión, etc.

1.2 ADITIVOS

Los aditivos químicos, generalmente son empleados para conseguir una propiedad determinada, por ejemplo, los antioxidantes protegen el polímero de degradaciones químicas causadas por el oxígeno, de la exposición de rayos UV por periodos extendidos[6], los estabilizadores lo protegen de la intemperie, los plastificantes producen un polímero más flexible, los lubricantes reducen la fricción

y los pigmentos colorean los plásticos, la biodegradación del polímero, se ve afectada en la capa superficial de materiales con el tiempo de exposición a experimentos[5]; además pueden utilizarse algunas sustancias ignífugas y antiestáticas. Los aditivos implementados en ECOPETROL para el PEBD, son descritos a continuación [7]:

1.2.1 ADITIVO ANTIADHERENTE: ÓXIDO DE SILICIO SiO₂. Se utiliza como agente antibloqueo y permite separar en forma horizontal las dos caras de la película de polietileno. Se agrega en una proporción de alrededor de 1250 ppm.

CARACTERÍSTICAS SÍLICE	UNIDAD DE MEDIDA	VALOR DE CONTROL
Porcentaje en masa	% masa	91.9 mín.
Color		Blanco
Residuo en malla 325	% masa	0.2
Humedad	%masa	0.5 máx.
Gravedad específica		2.3
pH		10.0 máx.
Índice de Refracción		1.49
Área superficial	m ² /g	1 - 3.5
Pérdida por ignición	% masa	0.2
Al ₂ O ₃	% masa	3.3(máx.)
Fe ₂ O ₃		1.2(máx.)
P ₂ O ₅		0.2(máx.)
CaO/MgO		0.5(máx.)

Tabla 2. Especificaciones Técnicas para Sílice[14]

1.2.2 AGENTE DESLIZANTE: ERUCAMIDA (C₂₁H₄₁CONH₂). Su nombre comercial es Erucamida Kemamide. Proviene del ácido erucanoico de 21 carbonos, permite que las dos caras de las películas se deslicen horizontalmente una sobre otra cara. Se agrega durante el proceso en una proporción de alrededor de 700 ppm.

CARACTERÍSTICAS ERUCAMIDA	UNIDAD DE MEDIDA	VALOR DE CONTROL
Contenido de Amida Erúcica	% masa	97 mín.
Punto de Fusión	°C	76-86
Color Gardner	--	4 máx.
Ácido graso libre	%masa	2 máx.
Humedad	%masa	0.25 máx.
Estabilidad térmica a la oxidación	--	3
Hierro	ppm	2 máx.

Tabla 3. Especificaciones Técnicas para la Erucamida[13]

El polietileno es producido por polimerización de etileno gas a alta presión. El diagrama de flujo general del proceso, se muestra en la figura 1, en donde el etileno proveniente de la planta de etileno a 13.79 bar, después de mezclarse con etileno reciclo de baja presión proveniente de un compresor booster va hacia el compresor primario. El compresor primario comprime el etileno gas a 206.84 bar. La descarga del compresor primario se combina con el gas reciclo de alta presión y fluye hacia la succión del compresor secundario. La descarga del compresor secundario fluye hacia el reactor a presión hasta de 2068.43 bar.

La reacción de polimerización se lleva a cabo bajo condiciones estrictas de presión y temperatura. La presión varía entre 1103.16 a 2068.43 bar y temperaturas entre 350 y 550°F o 177°C y 288°C de acuerdo con el tipo de producto. Iniciadores de la reacción son inyectados en cantidades adecuadas dentro del reactor para dar comienzo a la reacción y controlar la temperatura.

Parte del etileno que entra al reactor (del 11 al 17%) es polimerizado a polietileno. La porción de etileno que no reaccionó se separa del polietileno fundido en dos pasos con reducción de presión. La primera separación tiene lugar en el separador de alta presión a 206.84 bar de presión, el etileno separado va como reciclo al sistema de 206.84 bar de presión. La corriente de polietileno fundido con cantidad pequeña de gas disuelta al reducir la presión a 0.28 bar permite remover el etileno gas remanente en el separador de baja presión. El polietileno fundido va al extrusor primario proveniente del fondo del separador de baja, después de recibir la inyección de los aditivos que le darán propiedades adicionales (o mejoradas) a los productos. Entonces pasa a la etapa de peletización, secado y clasificación. En las últimas etapas se efectúa una primera inspección de calidad, para luego ir a las tolvas de mezcla o de homogenización. Finalmente el producto se empaca en bolsa de 25 kilos y pasa a las bodegas de la planta o al despacho por camiones.

1.3.1 EXTRUSIÓN

Es un proceso que consiste en fundir y transportar el polietileno cargado a un tornillo sinfín, para transformar el gránulo sólido de PEBD en una masa fundida,

mediante el suministro de energía térmica y mecánica y finalmente darle una presentación en una de las siguientes formas:

- 0.0005 y 0.010 pulgadas de espesor, la película se usa para fabricar múltiples empaques (generalmente en bolsas y láminas).
- Envases flexibles y colapsibles de pequeña y mediana capacidad. Goteros, atomizadores, envases de líquidos y de grasa.
- Piezas sólidas y rígidas
- Recubrimiento de papel, cartón y superficies metálicas o de otros plásticos.
- Laminaciones dobles o múltiples: Papel - PEBD; Aluminio – PEBD - Aluminio; PEBD-Celofán y otros.

1.3.1.1 COMPONENTES Y ZONAS DE UNA EXTRUSORA CONVENCIONAL

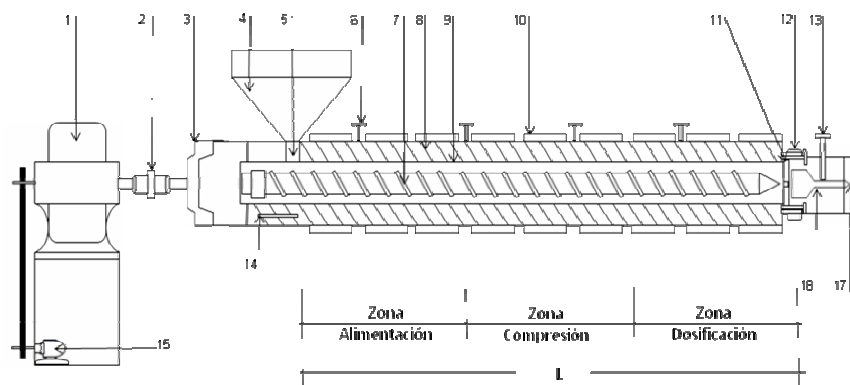


Figura 2. Elementos de un extrusor [7]

- | | | |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1. Engranaje reductor | 2. Acoplamiento flexible | 3. Cojinetes de apoyo |
| 4. Tolva de Alimentación | 5. Garganta de tolva | 6. Tornillo de extrusión |
| 7. Termocupla | 8. Cilindro calentado | 9. Revestimiento endurecido |
| 10. Elemento de calefacción | 11. Paquete filtros | 12. Adaptador |
| 13. Termocupla del fundido | 14. Camisa de refrigeración | 15. Motor conductor |
| 16. Adaptador | 17. Boquilla | |

El equipo de extrusión, lleva a cabo el proceso transformación, transporte, compactación, fusión, mezclado, homogeneización, plastificación y el conformado de las resinas plásticas en él procesadas.

Los elementos más importantes de una extrusora de resinas, se explican a continuación:

- La tolva de alimentación es el colector encargado de la alimentación de la resina a la extrusora. La fase de alimentación influye directamente en la efectividad del proceso.
- El tornillo de extrusión o husillo es un tornillo sinfín, elemento mecánico responsable de las operaciones de transporte, fusión y bombeo o dosificación de la resina, el más común es el de tres zonas:
 - ✓ Zona de alimentación: en esta parte ocurre el transporte de gránulos sólidos y comienza la elevación de temperatura del material.
 - ✓ Zona de compresión: En esta zona, los gránulos de polímero son comprimidos y están sujetos a fricción y esfuerzos cortantes, se logra una fusión efectiva.
 - ✓ Zona de dosificación: Aquí se homogeniza el material fundido y ocurren las mezclas.
- El cilindro es una parte rígida donde el husillo presiona al plástico y donde están los reguladores de temperatura
- La boquilla o hilera, es la responsable de conferir al plástico la forma de perfil deseado.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la figura se puede observar la metodología planteada para cumplir la evaluación cuantitativa y posterior determinación de cantidades de aditivos en la resina de polietileno de baja densidad, que a su vez cumplan con las especificaciones de calidad de la misma.

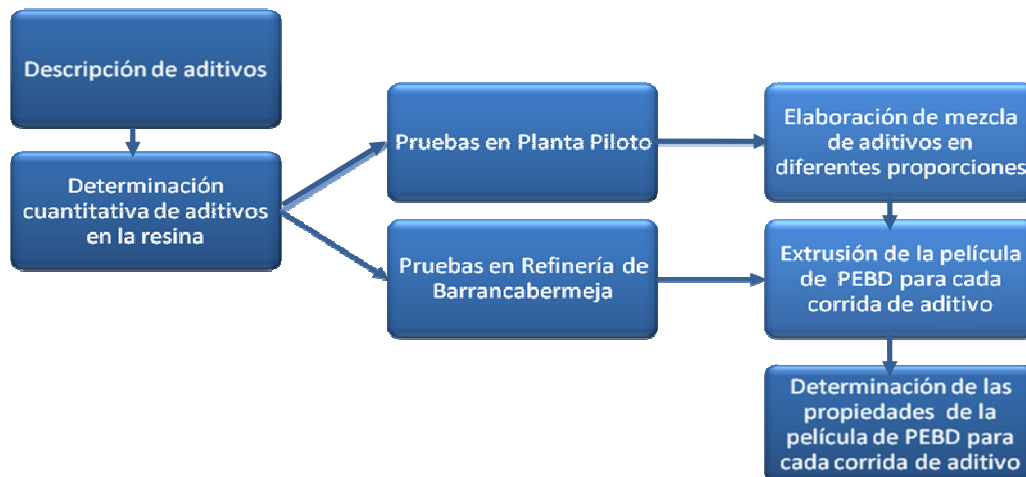


Figura 3. Metodología experimental

2.1 DESCRIPCION DE LA MATERIA PRIMA

2.1.1 ADITIVOS

Los aditivos empleados para la elaboración de la película de polietileno de baja densidad, son agregados para modificar e introducir nuevas propiedades a la resina de polietileno otorgando estabilidad y procesabilidad, ofreciendo una combinación de baja nebulosidad, buena claridad, excelente brillo, con alta resistencia mecánica, impermeable al agua y relativamente poco permeable al vapor de agua y gases.

2.1.2 RESINA DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD DE ECOPETROL

Ecopetrol produce en sus plantas de Barrancabermeja diversos grados de polietileno de baja densidad, entre los cuales se encuentran polifén 640 y polifén 641, la primera no contiene aditivos, mientras que la resina 641 contiene niveles medios de aditivos.

2.1.2.1 Polifén 640 Es empleada para extrusión de película y para procesos de soplado e inyección - soplado. Se utiliza para fabricación de bolsas de mediana resistencia, y películas para uso en agricultura y construcción. En la tabla 3.1 se detallan las características físicas de la resina sin aditivo.

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS	UNIDADES	VALOR DE CONTROL
Brillo	20°/60°/85°	32/82/93
Opacidad	%	11 máx.
Extraíbles en N-Hexano	%	5.5 máx.
Coeficiente Estático de Fricción (Md/Cd)		0.43 máx.
Resistencia Ultima (Md/Cd)	bar	131-189
Elongación Ultima (Md/Cd)	%	319-534
Resistencia Final de Sello (Md/Cd)	bar	84.5 - 109.2
Temperatura Mínima de Sello	°C	132 mín.
Impacto al Dardo	G	110 máx.

Tabla 5. Características físicas Resina Polifén 640[1]

2.1.2.2 Polifén 641 Es una resina para extrusión de películas de múltiple uso, diseñada para utilizarse donde se requieran buenas propiedades mecánicas y ópticas. Se emplea para bolsas de supermercados, panadería, alimentos, forros de cuadernos y otros usos. También se utiliza para fabricar bolsas semi-industriales y empaques de alimentos en procesos de sellado automático solo o en conjunto con resinas de última tecnología, dependiendo del nivel de exigencia de las emparadoras.

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS	UNIDADES	VALOR DE CONTROL
Brillo	20°/60°/85°	33/80/95
Opacidad	%	10 máx.
Extraíbles en N-Hexano	%	6.5 máx.
Coeficiente Estático De Fricción (Md/Cd)		0,18-0.2
Resistencia Ultima (Md/Cd)	bar	111.8–139.6
Elongación Ultima (Md/Cd)	%	415-420
Resistencia Final de Sello (Md/Cd) (2)	bar	84.5 - 109.2
Temperatura Mínima de Sello	°C	128 mín.
Impacto al Dardo	g	120 máx.

Tabla 6. Características físicas Resina Polifén 641 [1]

Para la realización de la experimentación, se hace necesario conocer las características de cada uno de los compuestos que influyen en el estudio, con el fin de establecer la dependencia que ejercen cada uno de ellos en las propiedades y calidad del producto final. Todas las pruebas realizadas fueron aprobadas por laboratorio de plantas piloto y el laboratorio de control de calidad del polietileno de la Refinería de Barrancabermeja.

2.2 DETERMINACIÓN DE LAS CANTIDADES DE ADITIVOS

Inicialmente se realizó una matriz experimental de datos en la cual se plantearon 19 corridas, 18 de las cuales contienen porcentajes de aditivos en un 10 y 20% inferiores a las concentraciones empleadas en la actualidad en la refinería de Barrancabermeja, y una última, la muestra N°19, correspondiente a las proporciones utilizadas en dicha refinería, todos los valores se muestran en la siguiente tabla:

Muestra N°	Concentraciones de aditivos en el producto final		
	SiO ₂ [ppm]	Erucamida [ppm]	Lubrisol [ppm]
1	1250	700	50
2	1250	700	40
3	1250	630	50
4	1250	630	40
5	1250	560	50
6	1250	560	40
7	1125	700	50
8	1125	700	40
9	1125	630	50
10	1125	630	40
11	1125	560	50
12	1125	560	40
13	1000	700	50
14	1000	700	40
15	1000	630	50
16	1000	630	40
17	1000	560	50
18	1000	560	40

19	1250	722,2222	50
----	------	----------	----

Tabla 7. Matriz experimental de concentraciones de aditivos en resina 641

Las cantidades para la preparación de las muestras anteriores, se calculan según las siguientes fórmulas [15]:

$$AI = \frac{1250 \times PH}{\%SiO_2 \times 10^4}$$

Donde:

AI: Aditivo a inyectar en lb/h

PH: Producción horaria lb/h

%SiO₂: Concentración de sílice en la cochada

Con el valor que se calcula de aditivo a inyectar, se obtiene la concentración de aditivo en el producto final de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$SiO_2 \text{ ppm} = \frac{AO \times \%SiO_2}{PH} \times 10^4$$

Donde:

SiO₂ ppm: Concentración de aditivo en el producto

AO Aditivo a inyectar en lb/h

PH: Producción horaria lb/h

%SiO₂: Concentración de sílice en la cochada

A continuación, se presentan para cada muestra, los valores obtenidos, tomando una base de cálculo de producción horaria PH de 0,2 lb por hora:

Muestra N°	AI		PORCENTAJE DE ADITIVOS EN LA COCHADA		
	Lb	g	SiO ₂	Erucamida	Lubrisol
1	0,0004	0,1814	62,5000	35,0000	2,500
2	0,0004	0,1805	62,8141	35,1759	2,010
3	0,0004	0,1751	64,7668	32,6425	2,591
4	0,0004	0,1742	65,1042	32,8125	2,083
5	0,0004	0,1687	67,2043	30,1075	2,688
6	0,0004	0,1678	67,5676	30,2703	2,162
7	0,0004	0,1701	60,0000	37,3333	2,667
8	0,0004	0,1692	60,3217	37,5335	2,145
9	0,0004	0,1637	62,3269	34,9030	2,770
10	0,0004	0,1628	62,6741	35,0975	2,228
11	0,0003	0,1574	64,8415	32,2767	2,882
12	0,0003	0,1565	65,2174	32,4638	2,319
13	0,0003	0,1588	57,1429	40,0000	2,857
14	0,0003	0,1578	57,4713	40,2299	2,299
15					
	0,0003	0,1524	59,5238	37,5000	2,976

16	0,0003	0,1515	59,8802	37,7246	2,395
17	0,0003	0,1461	62,1118	34,7826	3,106
18	0,0003	0,1451	62,5000	35,0000	2,500
19	0,0004	0,1799	63,0252	36,4146	2,500

Tabla 8. Cantidad de aditivo a inyectar y porcentaje de aditivos en cada cochada de mezcla

Una vez calculados los porcentajes de cada aditivo en la resina, se realizó el cálculo para obtener 100 g de aditivo en cada muestra incluyendo el aceite mineral, al cual se le midió la densidad, cuyo valor fue de 0,859 g/ml y con éste se obtuvo la masa del mismo en dicha mezcla. Las cantidades de aditivos contenidos en cada muestra, se presentan a continuación:

Muestra N°	SiO ₂ [g]	Erucamida [g]	Lubrisol [g]	Aceite Mineral [ml]
1	26,5344	14,8593	1,0614	66,9906
2	26,6678	14,9340	0,8534	66,9906
3	27,4968	13,8584	1,0999	66,9906
4	27,6400	13,9306	0,8845	66,9906
5	28,5317	12,7822	1,1413	66,9906
6	28,6859	12,8513	0,9179	66,9906
7	25,4731	15,8499	1,1321	66,9906
8	25,6096	15,9349	0,9106	66,9906
9	26,4609	14,8181	1,1760	66,9906
10	26,6083	14,9007	0,9461	66,9906
11	27,5285	13,7031	1,2235	66,9906
12	27,6881	13,7825	0,9845	66,9906
13	24,2601	16,9820	1,2130	66,9906
14	24,3995	17,0796	0,9760	66,9906
15	25,2709	15,9207	1,2635	66,9906
16	25,4222	16,0160	1,0169	66,9906
17	26,3696	14,7670	1,3185	66,9906
18	26,5344	14,8593	1,0614	66,9906
19	26,7574	15,4598	1,0614	66,9906

Tabla 9. Cantidades de aditivos para cada muestra

El análisis cualitativo y cuantitativo de estos aditivos resulta importante, debido a su influencia en el estudio de la degradación del polímero, en pruebas de calidad y en general para alargar la vida de materiales poliméricos [2].

2.3 PRUEBAS EN PLANTA PILOTO

Una vez realizados los cálculos de los cantidades de aditivos para la resina 641, se procedió a la preparación de cada una de las muestras en el Laboratorio de Plantas Piloto del ICP, empleando un sistema de agitación y calentamiento provisto de una plancha de calentamiento, sobre ésta un vaso de precipitados, el cual contenía un agitador magnético que asegurara la homogenización de los aditivos a mezclar, a éste sistema fueron incorporadas las cantidades de aditivos en las proporciones previamente definidas.

2.3.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En primer lugar se midió la cantidad de aceite mineral, se pesaron las cantidades a adicionar de sílice, erucamida y lubrisol; luego se calentó el aceite hasta alcanzar una temperatura de $200 \pm 10^{\circ}\text{F}$; además se ajustó una velocidad de agitación de 400-500 rpm. Una vez adaptadas estas condiciones, se agregaron los aditivos en varias etapas, con el fin de garantizar una mezcla homogénea secuencia que se describe a continuación:

g SiO ₂ 25%	g Erucamida 38%	g SiO ₂ 25%	g Erucamida 38%	g Lubrisol 100%	g SiO ₂ 25%	g Erucamida 24%	g SiO ₂ 25%
6,6336	5,6465	6,6336	5,6465	1,0614	6,6336	3,5662	6,6336
6,6669	5,6749	6,6669	5,6749	0,8534	6,6669	3,5841	6,6669
6,8742	5,2662	6,8742	5,2662	1,0999	6,8742	3,3260	6,8742
6,9100	5,2936	6,9100	5,2936	0,8845	6,9100	3,3433	6,9100
7,1329	4,8572	7,1329	4,8572	1,1413	7,1329	3,0677	7,1329
7,1715	4,8835	7,1715	4,8835	0,9179	7,1715	3,0843	7,1715
6,3683	6,0230	6,3683	6,0230	1,1321	6,3683	3,8040	6,3683
6,4024	6,0553	6,4024	6,0553	0,9106	6,4024	3,8244	6,4024
6,6152	5,6309	6,6152	5,6309	1,1760	6,6152	3,5563	6,6152
6,6521	5,6623	6,6521	5,6623	0,9461	6,6521	3,5762	6,6521
6,8821	5,2072	6,8821	5,2072	1,2235	6,8821	3,2887	6,8821
6,9220	5,2374	6,9220	5,2374	0,9845	6,9220	3,3078	6,9220
6,0650	6,4532	6,0650	6,4532	1,2130	6,0650	4,0757	6,0650
6,0999	6,4903	6,0999	6,4903	0,9760	6,0999	4,0991	6,0999
6,3177	6,0499	6,3177	6,0499	1,2635	6,3177	3,8210	6,3177

6,3556	6,0861	6,3556	6,0861	1,0169	6,3556	3,8438	6,3556
6,5924	5,6115	6,5924	5,6115	1,3185	6,5924	3,5441	6,5924
6,6336	5,6465	6,6336	5,6465	1,0614	6,6336	3,5662	6,6336
6,6894	5,8747	6,6894	5,8747	1,0614	6,6894	3,7104	6,6894

Tabla 10. Secuencia de adición en la preparación de la mezcla de aditivos.

Como se indica en la Tabla 10, para cada muestra, se adicionó al aceite en una proporción de aproximadamente 25% de sílice, después se adiciona el 38% de la erucamida total para cada muestra, en cada caso, verificando la homogeneidad de la mezcla de aditivos; se repite la adición de sílice y erucamida en las mismas cantidades, después se adiciona el 100% del lubrisol en la muestra, éste se adiciona en su totalidad debido a que la proporción de éste aditivo frente a los demás es bastante inferior, luego se adiciona el otro 25% de sílice, el restante de erucamida correspondiente a un 24% y se finaliza agregando el último 25 % del total de sílice para la muestra. Una vez adicionados la totalidad de los aditivos, se mantuvo la agitación por aproximadamente 1 hora para cada muestra.

2.4 PRUEBAS EN LA REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA

Las muestras preparadas en el laboratorio de Plantas Piloto del ICP, fueron llevadas a la Refinería, para ser adicionadas a las resinas de PEBD por medio de un proceso de extrusión, finalmente medir las propiedades que éstas presentan y compararlas con las establecidas en las normas internacionales ASTM y DOW, respecto a las características que debe presentar la película resultante.

Las pruebas realizadas fueron aplicadas a los dos tipos de resina que se producen en la Refinería, una proveniente de la Planta de Polietileno I, en la cual se emplean dos sistemas de compresión y otra proveniente de la Planta de Polietileno II, en la cual se utiliza un solo sistema de compresión. Las pruebas realizadas se explican a continuación.

2.4.1 Color o índice de blancura - WI: Whiteness Index, con ésta propiedad, se mide instrumentalmente el grado de amarillez o cambio de grado de amarillez bajo la iluminación de la luz del día de plásticos homogéneos, no fluorescente, cercano a incoloro transparente o cercano a blanco-translúcidos u opacos. La medida se le aplica a los pellets y se realiza en espectrofotómetros o calorímetros.

Ésta propiedad se determina empleando el método descrito en la norma ASTM D 6290 (Ver anexo).

2.4.2 Contaminación: Éste método describe los procedimientos de inspección para valorar los niveles de contaminación en productos granulados. Un granulo totalmente oscuro u oxidado se catalogará como contaminación grande. Si ésta característica es parcial, será contaminación median y si es un punto localizado, entonces se denominará contaminación pequeña. La metodología de medición de ésta norma se describe en DOW OP 01 (Ver anexo).

2.4.3 Densidad a 23°C [g/ml] : ésta propiedad puede ser medida convenientemente para identificar un material, para seguir cambios físicos en una muestra, indicar el grado de uniformidad entre diferentes muestras y calcular la densidad promedio de un amplio número de muestras, se determina empleando la norma ASTM D 792 (Ver anexo). Los cambios en la densidad de la resina, pueden ocasionarse debido a cambios en la cristalinidad, perdida de plasticidad, absorción de solvente entre otros.

2.4.4 Granulación Malla 6-8: Esta prueba se realiza implementando la norma ASTM D 1921 a (Ver anexo), que cubre la medida de tamaño de partícula de materiales plásticos en las presentaciones generalmente encontradas: granular, en pellets o en polvo. Éste método utiliza tamizado o cribado con un límite inferior de medida de alrededor de 38 μm . Para tamaños de partículas más pequeñas se recomiendan métodos de sedimentación.

2.4.5 Caracterización de tamaño de gel en la película: propiedad en la cual se mide el número de geles presente en la película al observar las imágenes formadas en una pantalla cuando la luz se proyecta a través de la película. El gel es una pequeña masa globular, que no se ha mezclado completamente con el material que lo rodea. Los geles se crean por composición de óxidos o moléculas con alto peso molecular o ambos; lo causan contaminaciones tales como partículas de carbón, barro o pelusa. Ésta propiedad se determina empleando el método de la norma ASTM D 3351.(Ver anexo).

2.4.6 Índice de Fusión - MI: Melting Index [g/10min] : propiedad que se calcula empleando la norma ASTM D 1238 a (Ver anexo 6), en ésta se mide la tasa de extrusión a través de un dado de longitud y diámetros específicos, bajo determinadas condiciones de temperatura, carga y posición del pistón en un barril.

Al someter cada muestra a las pruebas descritas, se obtuvo para cada una de ellas, valores que fueron tabulados, graficados y posteriormente analizados, comparándolos con el valor de referencia internacional ASTM o DOW, según el caso, verificando de ésta manera el cumplimiento o rechazo de la muestra sugerida.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

El análisis de los aditivos del polímero se dificulta, debido a que están presentes en la matriz del polímero en bajas concentraciones (típicamente menos del 1%), requiriendo un método sensible para la identificación, con la detección UV se han obtenido exitosos resultados [2], por lo tanto es el método empleado en éste trabajo tanto para la determinación de cantidades de sílice como para la de erucamida.

En primera instancia, se midió la concentración de los aditivos sílice y erucamida en cada una de las muestras, comprobando que se cumplieran las cantidades propuestas en la matriz experimental, representada en la tabla 7; dado el caso que no cumpla la especificación de niveles inferiores de aditivos en la película de polietileno, se rechazan las muestras. Las concentraciones obtenidas para la planta de polietileno I, son enunciadas por M y para la poli II con la letra N, ambas seguidas del número de cada muestra, así:

Muestras	Sílice	Erucamida
M1	1267	682
M2	1261	757
M3	1270	660
M4	1303	657
M5	1233	650
M6	1200	598
M7	1129	620
M8	1303	632
M9	1128	633
M10	1243	652
M11	1418	745
M12	1282	721
M13	1239	655
M14	1192	697
M15	1202	633
M16	1220	643
M17	1243	673
M18	1384	614
M19	1237	673

Tabla 11. Concentraciones de Sílice y Erucamida Poli I

Muestras	Sílice	Erucamida
N1	1316	702
N2	1180	600
N3	1211	672
N4	1195	616
N5	1234	649
N6	1284	743
N7	1367	674
N8	1247	658
N9	1257	610
N10	1257	610
N11	1237	603
N12	1238	609
N13	1283	618
N14	1287	601
N15	1287	611
N16	1140	603
N17	1180	630
N18	1174	671
N19	1185	691

Tabla 12. Concentraciones de Sílice y Erucamida Poli II

Se pueden observar en las tablas anteriores, que para algunas muestras, las concentraciones de aditivos presentes en la mezcla superan los niveles

actualmente inyectados a la resina en la Refinería: 1250 ppm para Sílice, 722.22 ppm para erucamida y 50 ppm para lubrisol; esto debido a errores de carácter técnico en la preparación de las muestras; por lo tanto se evidencia que las muestras 1,2,3,4,8,11,12, y 18, para Poli I, no fueron preparadas acorde al procedimiento de mezcla de aditivos expuesto con anterioridad, por lo que deben ser rechazadas ya que superan los niveles especificados de aditivos, de igual forma las muestras 1, 6, 7, 9, 10, 13,14 y 15 para Poli II, reduciéndose para ambas el número de muestras de estudio de 19 a 11.

Las muestras a analizar, éstas con niveles de aditivos inferiores a los actualmente empleados, fueron sometidas a seis tipos de pruebas en el laboratorio de control de calidad del polietileno de la refinería de Barrancabermeja, encontrándose para cada una los siguientes resultados:

3.1 Propiedad de Color o índice de blancura - WI: Whiteness Index

Ésta propiedad, fue analizada para las once muestras mencionadas anteriormente, los valores encontrados para las plantas de polietileno I y II, se muestran en las siguientes gráficas:

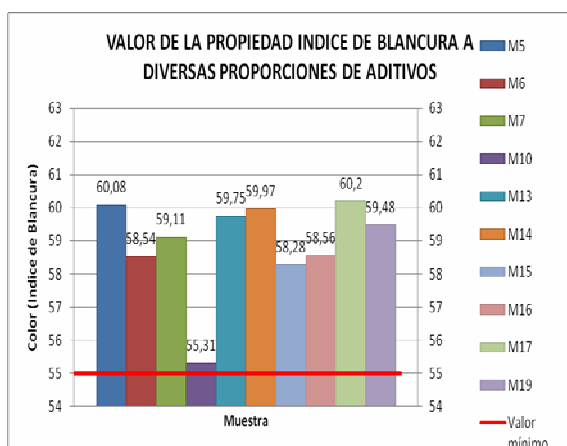


Figura 4. Propiedad Índice de blancura - Planta Poli I

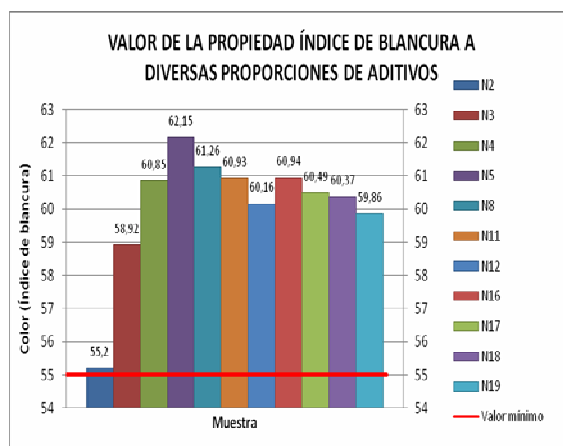


Figura 5. Propiedad Índice de blancura - Planta Poli II

Con base en los resultados obtenidos y comparándolos con el valor mínimo para ésta propiedad, según la Norma ASTM D 6290, el cual es de 55, se observa que todas las muestras analizadas se encuentran por encima de éste valor, cumpliéndose con ésta propiedad. Sin embargo, se evidencia que no existe una

correlación clara entre las proporciones de aditivos frente a la propiedad analizada.

3.2 Contaminación

Por otra parte, se analizó la propiedad de contaminación en dimensiones grandes, medianas y pequeñas en las muestras de interés para ambas plantas de producción de polietileno, teniendo en cuenta los valores máximos especificados en la norma DOW OP 01, así:

3.2.1 Contaminación grande

De acuerdo a las muestras analizadas, se logran observar valores de contaminación grande nula para la planta de polietileno I, lo que conduce a pensar que el tratamiento de la resina en esta planta es llevado a cabo con mayor control para esta propiedad comparado al de la planta de polietileno II, en la cual se presentan valores de contaminación grande, pero que sin embargo están dentro del valor permisible, esquematizado en las siguientes gráficas para cada caso:

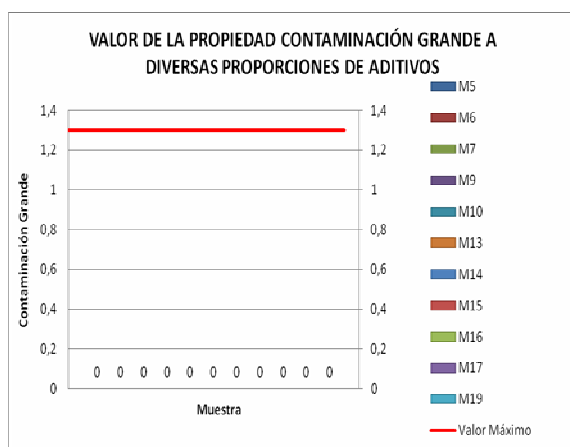


Figura 6. Contaminación grande - Planta Poli I

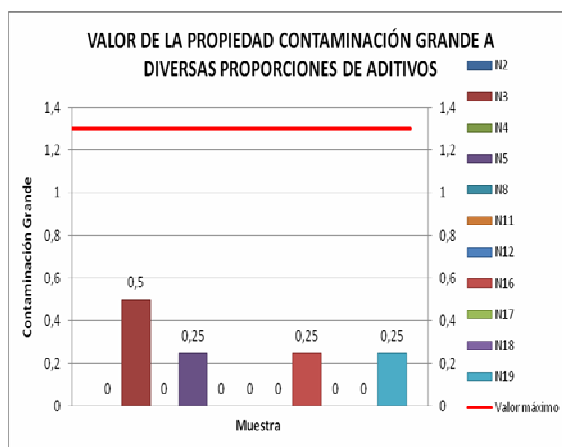


Figura 7. Contaminación grande - Planta Poli II

Por consiguiente y de acuerdo a los resultados observados en las gráficas anteriores, donde se muestra el valor máximo de ésta propiedad, correspondiente a 1.3; se puede notar que ninguna de las muestras analizadas supera el valor mencionado, lo que permite una disminución en las proporciones actualmente empleadas en la producción de la película de PEBD.

3.2.2 Contaminación mediana

Para ésta propiedad, se tiene que el valor máximo permisible es de 2.0, como se muestra para cada planta de polietileno en las siguientes gráficas:

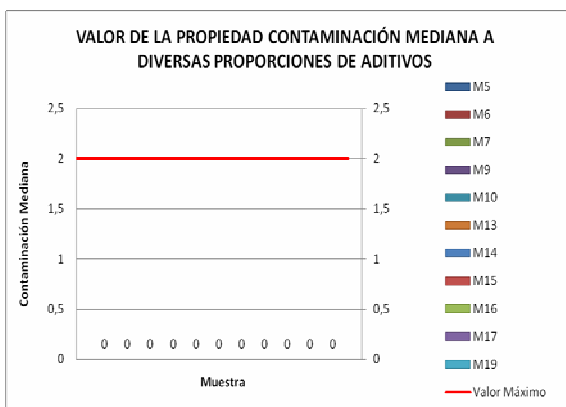


Figura 8. Contaminación mediana - Planta Poli I

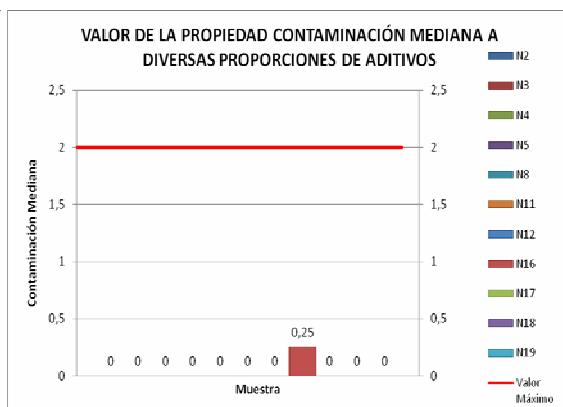


Figura 9. Contaminación mediana - Planta Poli II

Se observa que todas las muestras analizadas, se encuentran por debajo de éste valor, cumpliendo con la norma indicada. Además se vuelven a encontrar valores de contaminación, para este caso mediana, con valor nulo para la planta de polietileno I, tal como se indicó en el análisis de contaminación grande.

3.2.3 Contaminación pequeña

El valor máximo para la contaminación pequeña es de 2.5, los valores para esta propiedad se indican a continuación tanto para poli I como para poli II, así:

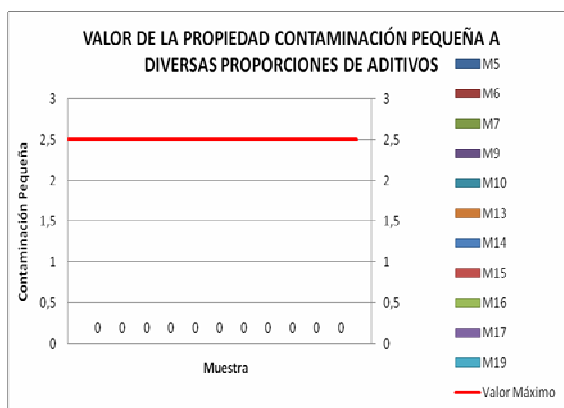


Figura 10. Contaminación pequeña - Planta Poli I

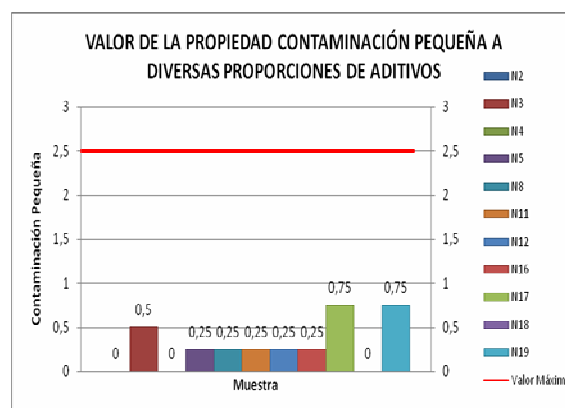


Figura 11. Contaminación pequeña - Planta Poli II

Se encuentra que la totalidad de las muestras analizadas en el laboratorio de control de calidad del polietileno de la Refinería cumplen con la especificación

dada por la norma, sugiriéndose además una reducción en la cantidad de aditivos empleados en la película de polietileno.

Por otra parte, se evidenció que el tratamiento que se le realiza a la resina en la planta de polietileno I, hace que el valor de contaminación sea para todos los casos nula, diferente en algunos casos para la planta de polietileno II, lo que conlleva a un análisis más detallado en el cual el procedimiento empleado en poli II, sea comparado con el procedimiento en poli I, con el fin de reducir la contaminación hasta cero.

3.3 Propiedad de densidad a 23 °C

Esta propiedad fue analizada observando inicialmente los valores que arrojaron las pruebas de las plantas de polietileno I y II, así:

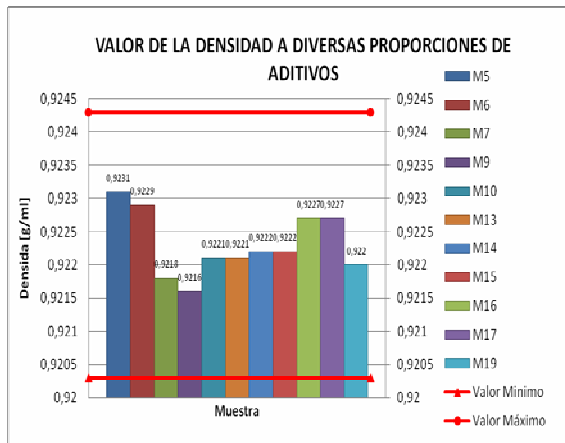


Figura 12. Densidad a 23°C - Planta Poli I

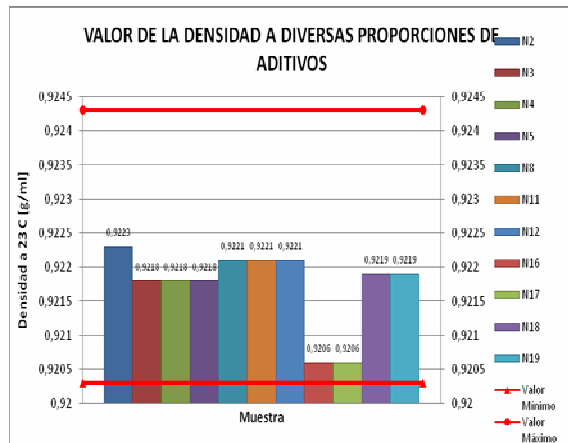


Figura 13. Densidad a 23°C - Planta Poli II

Con estos resultados y conociendo la Norma ASTM D792, según la cual, existe para ésta propiedad un valor mínimo y máximo de 0,9203 y 0,9243 [g/ml] respectivamente, se evidencia que todas las muestras preparadas se encuentran dentro del rango permisible cumpliendo por lo tanto, con la norma mencionada. Se observan valores de densidad superiores para la planta de polietileno I frente a los encontrados para la planta de polietileno II, debido principalmente a la diferencia en los sistemas de compresión de ambas plantas.

3.4 Granulación Malla 6-8

Una vez aplicada ésta prueba a las muestras, se encuentran para las plantas de polietileno I y II, los valores que son esquematizados en las siguientes figuras:

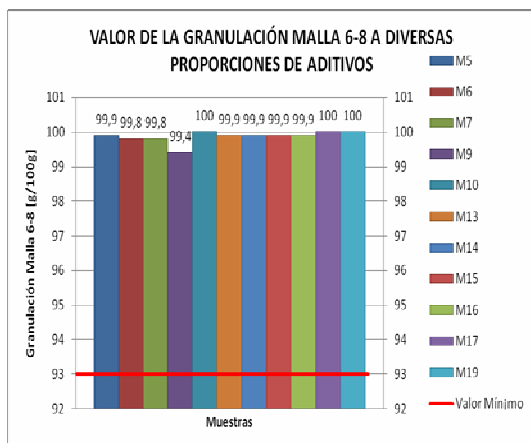


Figura 14. Granulación Malla 6-8 - Planta Poli I

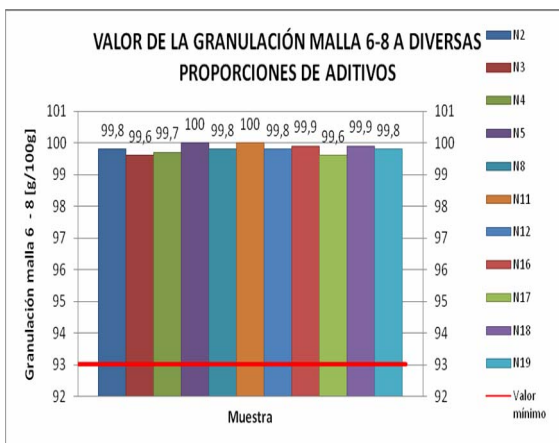


Figura 15. Granulación Malla 6-8 - Planta Poli II

Al comparar los resultados obtenidos en ésta parte con la correspondiente Norma ASTM D 1921 a, que enuncia para ésta propiedad un mínimo de 93 [g/100g], es notable que todas las pruebas analizadas cumplen con la especificación, siendo para ambas plantas valores cercanos a 100 [g/100g], lo que indica que los tratamientos que se le dan a la resina en ambas plantas, no afecta de manera significativa la granulación en malla 6-8.

3.5 Propiedad de Geles

Las muestras también fueron sometidas a la prueba que determina los geles en la película, éstos de tamaño grande, mediano y pequeño; a continuación se grafican las resinas procesadas para ésta sección en ambas plantas de producción de polietileno. La norma de referencia para este caso es la ASTM D 3351.

3.5.1 Geles grandes

Las dimensiones de los geles encontrados en la película deben ser para geles pequeños de 1.6mm, para cada planta, se esquematiza a continuación el número de geles encontrados para éste tamaño:

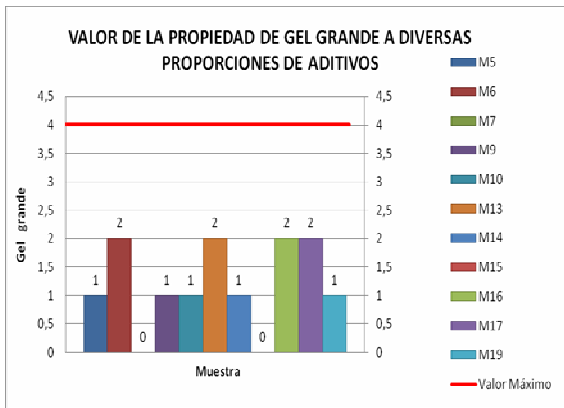


Figura 16. Propiedad gel grande - Planta Poli I

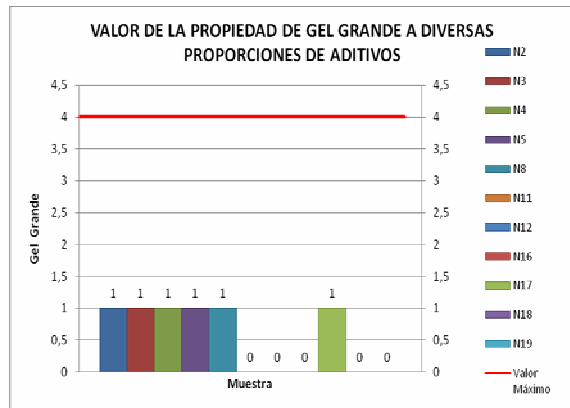


Figura 17. Propiedad gel grande - Planta Poli II

Para ambos casos, las resinas provenientes de cada planta de polietileno, se encuentra que todas las muestras sugeridas se encuentran por debajo del valor máximo, correspondiente a 75 y cumpliendo de ésta manera con el requerimiento respecto a ésta propiedad.

3.5.2 Geles medianos

Las dimensiones de los geles encontrados en la película deben ser para geles medianos de 0.8 mm, para cada planta, se esquematiza a continuación el número de geles encontrados para éste tamaño:

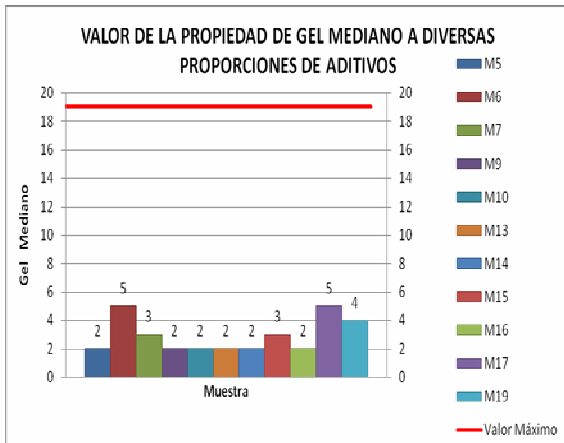


Figura 18. Propiedad gel mediano - Planta Poli I

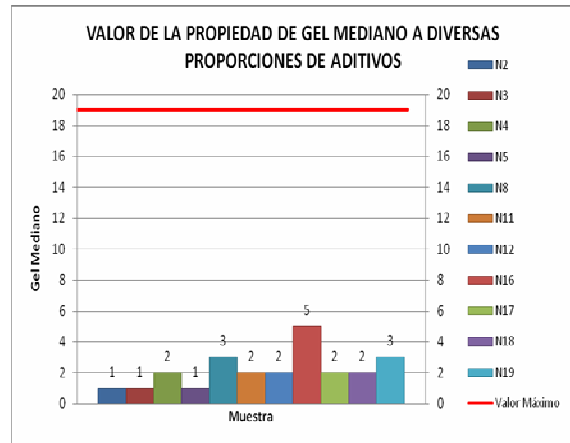


Figura 19. Propiedad gel mediano - Planta Poli II

En ésta parte se observa que todas las muestras sugeridas se encuentran por debajo del valor máximo, correspondiente para éste caso a 19.

3.5.3 Geles pequeños

Las dimensiones de los geles encontrados en la película para geles pequeños deben ser de 1.6 mm como se indican:

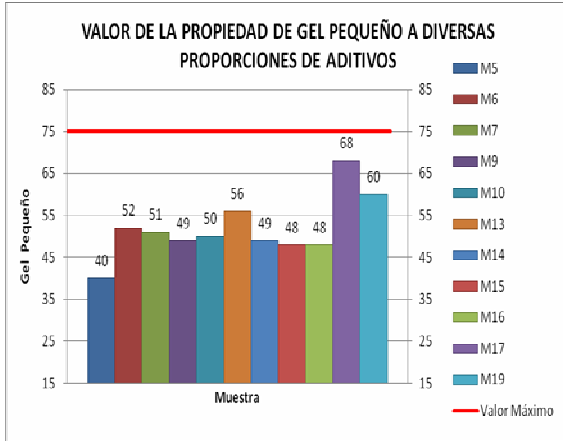


Figura 20. Propiedad gel pequeño - Planta Poli I

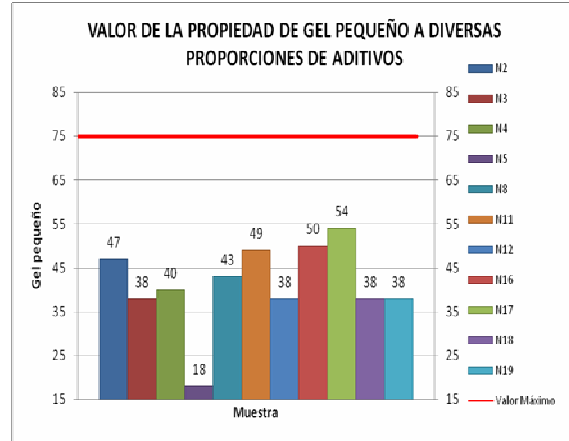


Figura 21. Propiedad gel pequeño - Planta Poli II

Las muestras, también cumplen para geles pequeños, debido a que se encuentran por debajo del valor máximo de 75. Es decir que existe cumplimiento de la norma para todos los tamaños de gel.

3.6 Propiedad de Índice de fusión– MI: Melting Index

Para el análisis de ésta propiedad, se realizaron pruebas en las cuales los datos obtenidos para cada prueba aplicada a las diferentes corridas de mezclas de aditivos junto con las resinas provenientes de la Planta de Polietileno I y II

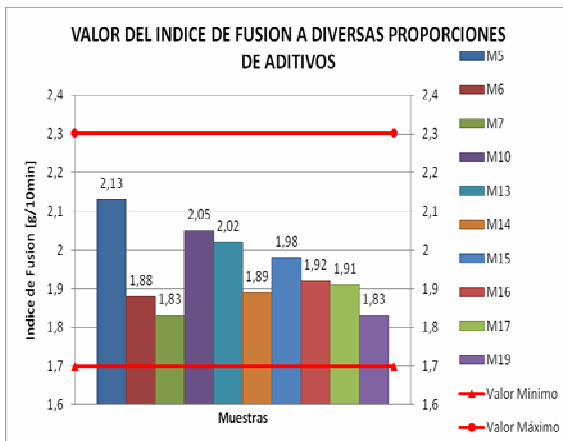


Figura 22. Índice de Fusión - Planta Poli I

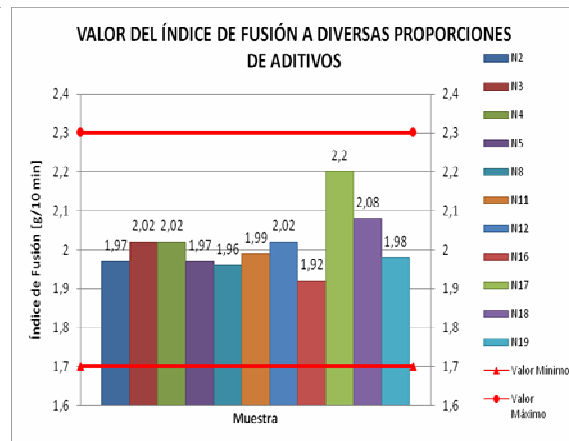


Figura 23. Índice de Fusión - Planta Poli II

fueron comparadas con el valor de la propiedad máximo y mínimo permisible según la norma internacional para éste caso, ASTM D 1238 a, los cuales corresponden a 2,3 y 1,7 [g/10min]; observando que todas las muestras se ubican dentro del rango, es decir que una vez más se cumple con la norma a niveles inferiores de aditivos en la resina de PEBD.

Una vez realizadas y analizadas las pruebas, se hace posible definir las cantidades de aditivos sugeridas para las plantas de polietileno siendo las siguientes: para poli I, un valor de 1129 ppm de sílice y 620 ppm de erucamida; para poli II, con un valor de 1140 ppm para la sílice y 603 ppm para la erucamida, reduciendo para la sílice alrededor de un 9% y para la erucamida en un 15%, implementándolas de ésta forma a escala industrial en la producción de éstas películas.

Es claro que los valores de propiedades encontrados para las muestras, no siguen un comportamiento específico que permita estudiar la influencia de los aditivos en las propiedades de la película, ante esto, se sugiere, la realización de una segunda etapa en éste trabajo, ahora analizando las características típicas, respecto a propiedades mecánicas, con los que se debe contar en la película de polietileno de baja densidad.

Existe una falta de tecnificación en el proceso de preparación tanto de la mezcla de aditivos, lo cual hizo que variaran las concentraciones de sílice y erucamida propuestos, como de la inyección de dichos aditivos a la resina, reflejándose en la aleatoriedad observada en los valores de las propiedades en las muestras analizadas, por lo cual resulta indispensable una tecnificación en dichos procesos con el fin de no incurrir en errores que podrían afectar tanto la calidad de la película que se produce como en gastos innecesarios.

4. CONCLUSIONES

- ✓ A través del trabajo realizado, se obtuvo una valoración cuantitativa de los aditivos a inyectar a la resina de polietileno de baja densidad; presentándose en su totalidad que para niveles inferiores a los empleados en la actualidad en la Refinería de Barrancabermeja, se logra el cumplimiento de las propiedades necesarias establecidas por normas en la película y sus estándares de calidad, lo que conlleva a una disminución en costos en la producción de la película de polietileno.
- ✓ Se encuentran diferencias significativas en las proporciones de aditivos encontradas en las plantas de polietileno I y II, esto debido a la forma manual en que se realiza la inyección de aditivos a la resina de polietileno de baja densidad.
- ✓ Como resultado de éste proyecto, se logró definir una proporción de aditivos reproducible en el Complejo Industrial de Barrancabermeja en la planta de polietileno I, con un valor de 1129 ppm de sílice y otra para la planta de polietileno II, con un valor de 1140 ppm para la sílice, implementándolas de ésta forma a escala industrial en la producción de éstas películas.
- ✓ En el desarrollo de ésta investigación se encontró que no existe una clara tendencia del comportamiento de las propiedades evaluadas respecto a la variación del contenido de aditivos en las muestras analizadas, lo que puede indicar que llegue a existir niveles de aditivos menores a los analizados y que sigan cumpliendo con la totalidad de las especificaciones.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Polietileno de Baja densidad (Polifén). Disponible: <http://www.ecopetrol.com.co> [citado 2 de Mayo de 2007].
- [2] C. Block, L. Wynants, M. Kelchtermans, R. De Boer, F. Compennolle Identification of polymer additives by liquid chromatography–mass spectrometry. *Polymer Degradation and Stability*, Volume 91, Issue 12, December 2006, Pages 3163-3173
- [3] Hafele, M. / Kienle, A. / Boll, M. / Schmidt, C.U. Modeling and analysis of a plant for the production of low density polyethylene, *Computers and Chemical Engineering*, 31 (2), p.51-65, Dec 2006
- [4] L. Y. Zhou, M. Ashraf-Khorassani, L. T. Taylor Comparison of methods for quantitative analysis of additives in low-density polyethylene using supercritical fluid and enhanced solvent extraction *Journal of Chromatography A*, Volume 858, Issue 2, 15 October 1999, Pages 209-218
- [5] Marek Koutny, Martine Sancelme, Catherine Dabin, Nicolas Pichon, Anne-Marie Delort, Jacques Lemaire Acquired biodegradability of polyethylenes containing pro-oxidant additives. *Polymer Degradation and Stability*, Volume 91, Issue 7, July 2006, Pages 1495-1503
- [6] P.K. Roy, P. Surekha, C. Rajagopal, S.N. Chatterjee, V. Choudhary Studies on the photo-oxidative degradation of LDPE films in the presence of oxidised polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, Volume 92, Issue 6, June 2007, Pages 1151-1160.
- [7] QUIROGA C. Lilia, Vargas O. Carlos A. estudio de la modificación en las propiedades reológicas y fisicomecánicas del polietileno de baja densidad

mediante el aditivo solido (MASTERBATCH) silicona/pebd. Bucaramanga. UIS, 1999.

[8] VANEGAS. Jorge, Boletín técnico para las resinas de polietileno de baja densidad. Poliolefinas Colombianas S.A. Empresa Colombiana de Petróleos. CR 707.11E156 Sala Institucional Instituto Colombiano de Petróleo.

[9] VILLAMIZAR S. Laura I, Ramon V. Jacit A. Estudio de la influencia en las propiedades reologicas y fisico-mecanicas del polietileno de alta densidad mediante el uso de un aditivo solido masterbatch (SILICONA/POLIETILENO) Bucaramanga. UIS, 1999.

[10] Determinación de agente antibloqueo Sílice en compuestos de Polietileno por el método de la Ceniza (Dow Op 74 – Modificado Ecp).

[11] Determinación de la concentración de Erucamida como agente deslizante en Polietileno por análisis infrarrojo (Dow Op 32 - Modificado Ecp).

[12] Especificación para aceite mineral sontex. Gerencia del complejo industrial de Barrancabermeja.

[13] Especificación para erucamida. Gerencia del complejo industrial de Barrancabermeja.

[14] Especificación para dióxido de silicio, sílice. Gerencia del complejo industrial de Barrancabermeja.

[15] Instructivo para preparación e inyección de aditivos resina 641/656/683. Manual de extrusión y transferencias, planta de polietileno II, Febrero de 2007.

ANEXO 1. MÉTODOS ASTM Y DOW PARA LA DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES EN RESINAS DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD

A. MÉTODO DE ENSAYO ESTÁNDAR PARA LA DETERMINACIÓN DEL COLOR EN GRÁNULOS DE PLÁSTICO (ASTM D 6290).

Alcance

Este método de ensayo inicialmente intenta la medición instrumental del grado de amarillez (o cambio del grado de amarillez) bajo la iluminación de la luz día de plásticos opacos o traslúcidos cercanos al blanco o transparentes, homogéneos, no fluorescentes y cercanamente incoloros. La medición se hace en gránulos y está basada en los valores tristimulus obtenidos con un espectrofotómetro o colorímetro.

B. MÉTODO DE INSPECCIÓN PARA LA CONTAMINACIÓN DE PRODUCTOS GRANULADOS (DOW OP 01- MODIFICADO ECP).

Alcance

Este método describe los procedimientos de inspección para valorar los niveles de contaminación en productos granulados.

C. MÉTODOS DE ENSAYO ESTÁNDAR PARA LA DENSIDAD Y GRAVEDAD ESPECÍFICA (DENSIDAD RELATIVA) DE PLÁSTICOS POR DESLIZAMIENTO (ASTM D 792).

Alcance

Estos métodos de ensayo describen la determinación de la gravedad específica (densidad relativa) y de la densidad de plásticos sólidos en forma de láminas, rollos, tubos o partes moldeadas.

Se describen dos métodos de prueba:

Método de Prueba A. Para pruebas de plásticos sólidos en agua, y

Método de Prueba B. Para pruebas de plásticos sólidos en otros líquidos diferentes al agua.

D. MÉTODO DE ENSAYO PARA EL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE MATERIALES PLÁSTICOS (ANÁLISIS DE TAMIZ) (ASTM D 1921).

Alcance

Estos métodos de ensayo cubren la medida del tamaño de partícula de materiales plásticos en forma de polvo, gránulo o peletizado; formas usuales en las cuales se suministra. Como estos métodos de prueba utilizan tamizado seco, el límite inferior de medida se ha considerado que es cerca de los 38 micrones (Tamiz N° 400). Para partículas de tamaño más pequeño, se recomiendan los métodos de sedimentación.

Se describen dos métodos de prueba:

Método de Prueba A. Este método utiliza múltiples tamaños de tamices para verificar el tamaño de partícula del material. El diámetro promedio de la partícula y la distribución pueden ser determinados por este método de prueba.

Método de Prueba B. Este método es una versión abreviada del método de prueba A, y es realizado con pocos y especificados tamices. Determina “el porcentaje de los que pasan” y “el porcentaje de los que se retienen” en un tamiz determinado. El método de prueba B es aplicable a materiales que no poseen una distribución de tamaño de partícula uniforme tales como peletizados y cubos.

E. CONTEO DE GELES EN PELÍCULAS DE POLIETILENO (ASTM D 3351-MODIFICADO ECP)

Alcance

Este método de ensayo cubre la determinación del número de geles presente en una película de plástico al proyectar su imagen sobre una pantalla.

F. MÉTODO DE ENSAYO ESTÁNDAR PARA LA DETERMINACIÓN DE VELOCIDADES DE FLUJO DE TERMOPLÁSTICOS POR MEDIO DE UN PLASTÓMETRO DE EXTRUSIÓN (ASTM D 1238).

Alcance

Este método de prueba cubre la medida de la velocidad de extrusión de resinas fundidas a través de un orificio de longitud y diámetro específicos bajo condiciones preestablecidas de temperatura, carga, posición del pistón en el barril y duración de la prueba.

El procedimiento A está basado en una operación de corte manual en un tiempo dado y es utilizado para materiales con velocidades de flujo generalmente entre 0.15 y 50 g/10 min. El procedimiento B es una medida automática de la velocidad

de flujo con una duración determinada empleado para materiales con valores entre 0.50 y 900 g/10 min. Para ambos procedimientos, el recorrido del pistón es generalmente el mismo durante la prueba. El pie del pistón debe estar entre 46 y 20.6 mm por encima del dado. Se han obtenido comparaciones de velocidades de flujo para estos productos en mediciones realizadas por estudios inter-laboratorio round-robin de varios materiales como se describe en el numeral 13.1. Se debe tener precaución al hacer el cálculo de la velocidad de flujo del volumen fundido el cual debe corresponder a la velocidad de flujo de la masa fundida.