



COQUIMMA

Investigación de la Compatibilidad química de líquidos utilizados en la Industria Metal Mecánica, Mueble, y Afines para el desarrollo de los embalajes que los contienen.

Nº Expte: IMDEEA/2017/147

Programa: PROYECTOS DE I+D EN COOPERACIÓN CON EMPRESAS

INFORME DE RESULTADOS

Breve descripción.

DIFUSIÓN

Realizado por:
AIDIMME



GENERALITAT
VALENCIANA

TOTS
A UNA
veu

ivACE
INSTITUT VALENCIÀ DE
COMPETITIVITAT EMPRESARIAL



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de
Desarrollo Regional

Una manera de hacer Europa



Contenido

1	DESCRIPCIÓN	3
2	SELECCIÓN DE PRODUCTOS QUÍMICOS Y ENVASES	4
2.1	INDUSTRIA METALMECÁNICA	4
2.2	INDUSTRIA DEL MUEBLE	6
3	ENVASES TÍPICOS RESISTENTES A LOS PRODUCTOS.....	8
3.1	POLIETILENOS	9
3.1.1	Estabilidad química del polietileno	10
3.1.2	Propiedades químicas y reactividad del HDPE.....	10
3.1.3	Degradación del HDPE	11
3.1.4	Mezclas de polietileno: Efectos sobre la resistencia a stress-cracking	12
3.2	Procesos de transformación para la fabricación de envases de HDPE.....	13
3.2.1	Extrusión-soplado	13
3.3	Aditivos para HDPE	13
3.4	Plástico reciclado para la fabricación de envases.....	13
3.4.1	Efecto del proceso de reciclado sobre las propiedades del material.....	16
4	CONDICIONES PARA EL DISEÑO DE EXPERIMENTOS	17
4.1	DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES CRÍTICAS	17
4.1.1	ACONDICIONAMIENTO PREVIO (COMPATIBILIDAD QUÍMICA)	18
4.1.2	RESISTENCIA A LA ABSORCIÓN (HINCHAMIENTO).....	19
4.1.3	VARIACIÓN EN EL ESPESOR DE LA PARED.....	20
4.1.4	RESISTENCIA MECÁNICA	20
4.2	RESTRICCIONES REGLAMENTARIAS.....	20
4.2.1	ANÁLISIS Y SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE ENSAYO	20
5	ENSAYOS DE LABORATORIO, MODELIZADO Y OPTIMIZACIÓN	24
5.1	EVALUACIÓN DE LA COMPATIBILIDAD QUÍMICA ENTRE ENVASES Y PRODUCTOS QUÍMICOS	24
5.2	OPTIMIZACIÓN DEL PROCEDIMIENTO DE COMPATIBILIDAD.	30
5.3	DEFINICIÓN DE LAS ZONAS FRÁGILES DE LOS ENVASES/EMBALAJES ABORDABLES EN UNA SIMULACIÓN NUMÉRICA.....	33
5.4	DISEÑO DE EXPERIMENTOS MEDIANTE SOFTWARE HYPERSTUDY.....	36
5.4.1	Resistencia al impacto por caída libre	40
5.4.2	Resistencia al apilamiento	46
5.4.3	Resistencia a la presión interna.....	48
5.5	Optimización	50
6	ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES	52
6.1	ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS Y VALIDACIÓN DEL MODELO A PARTIR DE LOS ENSAYOS EN EL LABORATORIO REALIZADOS Y OPTIMIZACIÓN DEL MODELO.	52
6.2	resumen de LAS CONCLUSIONES FINALES QUE han SERVIDO DE PARTIDA PARA LA REALIZACIÓN DE LA GUÍA DE DISEÑO	55
7	OTROS ASPECTOS DE INTERÉS.....	56

1 DESCRIPCIÓN

El objetivo general del proyecto es la investigación de las propiedades de compatibilidad química de las sustancias y mezclas químicas líquidas utilizadas en la Industria Metal Mecánica, Mueble y Afines, como disolventes, ácidos y bases, con los recipientes plásticos que los van a contener. Para ello se han relacionado diversas variables experimentales que pueden ser el origen de fisuras o roturas en los envases con una simulación numérica para extrapolar resultados a diversas familias de productos.

El objetivo general del proyecto se articula mediante los siguientes objetivos específicos:

- Caracterización de las propiedades de compatibilidad del plástico con diversos productos químicos utilizados en el Sector del mueble, metalmecánico y afines.
- Definición de deficiencias más comunes en el proceso de fabricación: problemas de fragilidad de los envases/embalajes y su relación con el espesor, con la soldadura en la zona de unión del molde, problemas en el cierre, tensiones internas, etc.
- Construcción de un modelo de simulación numérica para la estimación de zonas frágiles en los envases fabricados. Una de las mayores dificultades a la hora del desarrollo del simulador matemático ha sido relacionar varias variables de entrada (espesores, líquidos patrones, etc.) con alguna de salida (aumento de masa, etc.) y poder plantear una relación.
- Validación del modelo mediante ensayos en el laboratorio.
- Correlación entre el modelo de simulación numérica y la optimización de los parámetros de fabricación de envases.
- Elaboración de una guía de diseño de envases, embalajes para mercancías peligrosas.

A continuación se describen las actividades técnicas realizadas en el proyecto para llegar al resultado final, que ha sido la elaboración de la guía de diseño, que proporciona información fiable y novedosa, de gran ayuda para las empresas fabricantes y usuarias de productos químicos y de sus recipientes:

- Apartado 2. Identificación y selección de productos químicos y envases en los que se centra el proyecto
- Apartado 3. Identificación de los Envases típicos resistentes a los productos utilizados en la industria y selección del modelo de envase en el que se centra el proyecto
- Apartado 4. Definición del diseño de experimentos necesarios para determinar las condiciones de ensayo, determinando las propiedades críticas y las restricciones reglamentarias.
- Apartado 5. Descripción de los resultados obtenidos en los ensayos de laboratorio realizados y en el modelizado y optimización de la simulación numérica
- Apartado 6. Análisis de resultados y conclusiones
- Apartado 7. Otros aspectos de interés

2 SELECCIÓN DE PRODUCTOS QUÍMICOS Y ENVASES

Se han determinado y seleccionado los productos químicos y envases típicos utilizados en la Industria Metal Mecánica, Mueble, y Afines

Se han distinguido dos grupos de productos químicos según el Sector Metal-Mecánico y Mueble.

- Industria Metalmecánica: Líquidos corrosivos (ácidos y bases), disolventes para desengrase de piezas metálicas.
- Industria del Mueble: Pinturas, barnices y disolventes: se agrupan en varios tipos según su naturaleza química y para cada uno de esos tipos.

Respecto a los envases típicos, se ha recopilado información sobre materiales plásticos respecto a su resistencia frente a productos químicos.

Los materiales plásticos empleados en la distribución de este tipo de productos son normalmente en base a polietileno de alta densidad (HDPE). No obstante existen muchos grados de este material que presentan diferencias en el peso molecular y la distribución del mismo. Estas diferencias afectan significativamente a las propiedades finales del envase.

Por otra parte, en estos materiales se emplean aditivos, colorantes y cargas con el objetivo de conferir al envase propiedades especiales.

Además, existen dos factores adicionales, por un lado, el diseño y por otra parte, los parámetros de fabricación de estos envases.

Por último, existe una tendencia creciente de introducir plástico reciclado post-consumo con el objetivo de reducir costes, tanto económicos como medioambientales.

Con todo lo anterior, en esta fase se han llevado a cabo las siguientes tareas:

- Recopilación de información sobre materiales plásticos respecto a la resistencia de los materiales frente a productos químicos. Se ha buscado información sobre los materiales que componen habitualmente los envases y embalajes plásticos en particular los que son en base a polietileno de alta densidad (HDPE), que se utilicen para pinturas, barnices y disolventes y sobre la posible interacción con estos productos.
- Se ha buscado información sobre la influencia de los aditivos, colorantes y cargas en la resistencia a la compatibilidad química de los materiales plásticos, en particular sobre los de polietileno de alta densidad.

2.1 INDUSTRIA METALMECÁNICA

Dentro del sector metalmecánico se usan a menudo numerosos productos químicos en los procesos de fabricación. Durante este proceso se llevan a cabo muchas operaciones, muchas de ellas químicas o electroquímicas, con el fin de modificar o mejorar su aspecto y así preparar la superficie del metal para adaptarla a condiciones de uso específicas. Estos productos químicos pueden ser ácidos, bases, sales, aditivos, desengrasantes, etc...

Ácidos: Los ácidos son usados en numerosos procesos de la industria metalmeccánica como el electropulido, el decapado, el anodizado o la fosfatación, por ejemplo. Según el tratamiento, los ácidos se pueden usar solos, en mezclas ácidas o incluso con otro tipo de aditivos. Existen tratamientos en los que se requiere elevadas temperaturas.

Algunos ácidos ampliamente usados son el ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido crómico, ácido fosfórico y ácido acético. Durante el proceso de decapado, en algunos casos particulares también se usa el ácido fluorhídrico al 20-25%.

En el caso de algunas aplicaciones específicas del anodizado de aluminio además de algunos ácidos mencionados anteriormente también se usan mezclas de ácidos como ácidos sulfúrico / oxálico o los ácidos sulfúrico / salicílico, y electrólitos de ácido crómico.

En el caso del ácido crómico, debido a la peligrosidad que supone para la salud humana y medioambiental de la especie hexavalente y, bajo las regulaciones de la unión Europea que tienden a prohibir su uso excepto en algunos usos especiales como la industria aeroespacial, se están desarrollando nuevas alternativas que puedan sustituir el cromo VI de los recubrimientos sin perder las características que este confiere a los metales. Algunas de estas alternativas que ya se están usando son sistemas basados en cromo trivalente (cromo III), o basados en circonio y titanio.

Bases: El uso de las bases en la industria metalmeccánica no es tan amplio como el de los ácidos, las más usadas son el hidróxido de sodio y el hidróxido de potasio. Algunos de los procesos en los que se usan de estas bases son la limpieza en baños alcalinos de hidróxido sodio y la decapación mediante hidróxido de potasio.

Sales y óxidos: Son varias las sales y metales que se usan en el acabado de las piezas metálicas para conferirle propiedades características o con fines decorativos. Algunos compuestos químicos usados son: sulfato de níquel, cloruro de níquel, trióxido de cromo, cianuro de cobre, cianuro sódico, carbonato sódico, pirofosfato de cobre, sulfato de cobre, cianuro de zinc, cianuro de plata, cianuro potásico, cianuro doble de oro y potasio.

Desengrasantes: En el proceso de desengrasado químico se consiguen eliminar las grasas, las pinturas y barnices. Un tipo de disolventes usados en este proceso son los halogenados que se pueden usar tanto en fase vapor (caliente) como en fase fría. En ambos procedimientos los disolventes son los mismos. Los más utilizados son: tricloroetano, tricloroetileno y percloroetileno, cloruro de metileno, triclorofluoreto, cloroformo.

Otro tipo son las emulsiones de disolventes tipo petróleo, nafta y white-spirit en medio acuoso.

También se usan detergentes comerciales que se añaden a soluciones salinas. Los tensioactivos disminuyen la tensión superficial del baño con lo que se consigue eliminar cualquier tipo de grasa.

2.2 INDUSTRIA DEL MUEBLE

Se describe a continuación la clasificación de las pinturas utilizadas en el Sector del Mueble, discriminando las que no son mercancías peligrosas para el transporte, que quedan fuera del ámbito del presente proyecto.

La clasificación se ha realizado según la naturaleza de la resina: ^{i,ii}

- **PINTURAS O BARNICES NITROCELULÓSICOS:** En este tipo de productos, el componente fundamental es la nitrocelulosa, a la que se añaden resinas sintéticas, disolventes, diluyentes, plastificantes y aditivos; todas estas adiciones modifican las propiedades finales de la película.
Se trata de un producto monocomponente cuyo secado se produce por evaporación de los disolventes. Se encuentran en desuso.
- **PINTURAS O BARNICES CATALIZABLES AL ÁCIDO:** Son barnices formulados con una resina melamínica, de urea o mezclas de ambas, adicionando otro tipo de resinas en una proporción determinada. Para utilizar este tipo de barnices se mezcla con catalizadores ácidos, en las proporciones adecuadas para endurecer la película.
El endurecimiento se debe a dos tipos de secado: uno físico, por evaporación de disolventes, y otro químico debido al curado de la melamina-urea por el ácido del catalizador. Se utiliza de forma limitada en el sector del mueble.
- **PINTURAS O BARNICES DE POLIÉSTER:** Reciben este nombre los barnices cuyo componente principal son las resinas de poliéster insaturado, y normalmente tienen un alto contenido en sólidos. Se pueden clasificar en tres tipos:
 - Poliésteres parafínicos
 - Poliésteres de brillo directo
 - Poliacrílicos

En los tres casos, estos barnices se caracterizan por estar formulados con estireno como diluyente, que interviene como componente en la reacción de endurecimiento.

Todos ellos, necesitan de un catalizador que inicie la reacción de secado, y que suelen ser peróxidos orgánicos. También necesitan un activador o acelerante para que la reacción se haga más rápida. Suelen ser sales de cobalto.

Su aplicación en el sector del mueble está bastante extendida especialmente los poliacrílicos.

- **PINTURAS O BARNICES POLIÉSTERES DE CURADO ULTRAVIOLETA:** El componente principal de este tipo de barnices son las resinas de poliéster insaturado, al igual que en los poliésteres redox, donde se ha sustituido el catalizador y el acelerante por el fotoiniciador y la radiación de luz ultravioleta, respectivamente.

El fotoiniciador es un producto sensible a la radiación de luz ultravioleta, que es la que hace que el producto cure y endurezca.

Su aplicación en el sector del mueble está bastante extendida aunque requiere instalaciones especiales.

- **PINTURAS O BARNICES HIDROSOLUBLES:** El uso del agua como vehículo de barnices y pinturas siempre ha sido atractivo debido a su bajo coste, la ausencia del peligro de fuego y su no toxicidad.

Existen en 3 grandes grupos:

- 1) Emulsiones del polímero (usadas ampliamente en pinturas de construcción).
- 2) Dispersiones coloidales (ampliamente usadas en pinturas industriales).
- 3) Disoluciones (se están empleando para acabados decorativos).

Descartamos su utilización en el presente proyecto por ser en su mayoría productos no peligrosos para el transporte.

- **PINTURAS O BARNICES DE ALTO CONTENIDO EN SÓLIDOS:** Se han desarrollado ampliamente para cumplir las regulaciones sobre contaminación y reducir costes de energía.

Con este alto contenido en sólidos se logran ambos aspectos, reduciendo la cantidad de sustancias volátiles en la formulación del barniz o de la pintura en comparación con sistemas tradicionales.

Sin embargo, tienen propiedades de película y mecánicas demasiado pobres, por lo que su utilización es limitada.

- **PINTURAS O BARNICES POLIURETANOS:** Son productos que se obtienen de la reacción química de una resina conteniendo grupos hidroxilos (poliéster saturado, acrílica, poliéster, alquídica, ...), con otra resina que contiene grupos reactivos llamados isocianatos. Al mezclar los dos componentes del poliuretano en la proporción adecuada, tiene lugar una reacción química, con la formación de un polímero de peso molecular elevado, que crea una película dura, transparente, de elevada resistencia química y mecánica y de excelentes condiciones de adherencia. Estos dos componentes, resina y catalizador se suministran separados ya que se inicia la reacción inmediatamente después de la mezcla.

Son los más utilizados por este motivo son estas pinturas, barnices y los disolventes adecuados, los elegidos para la consecución del proyecto.

De las familias de pinturas (barnices, pigmentados, tintes, ...) o productos relacionados con las pinturas (disolventes, diluyentes, imprimaciones, catalizadores, ...) empleadas en la industria del mueble, las pinturas en base poliuretano y disolventes orgánicos apropiados son las más empleadas en el sector del mueble, madera y afines.

3 ENVASES TÍPICOS RESISTENTES A LOS PRODUCTOS

Se ha obtenido información procedente de los fabricantes de grana de plástico y de los fabricantes de envases plásticos respecto a resistencia del polietileno de alta densidad frente a productos químicos, la influencia de los aditivos, variables de procesado y viabilidad técnica del uso de material reciclado en relación a la resistencia de los envases a la compatibilidad química.

A continuación se describen las tareas desarrolladas así como un resumen de la información obtenida.

- Recopilación de información sobre materiales plásticos respecto a la resistencia de los materiales frente a productos químicos. Se ha buscado información sobre los materiales que componen habitualmente los envases y embalajes plásticos en particular los que son en base a polietileno de alta densidad (HDPE), que se utilicen para pinturas, barnices y disolventes y sobre la posible interacción con estos productos.
- Se ha buscado información sobre la influencia de los aditivos, colorantes y cargas en la resistencia a la compatibilidad química de los materiales plásticos, en particular sobre los de polietileno de alta densidad.
- Se ha realizado un estudio del diseño y de las variables de procesado.
- Se ha establecido la viabilidad técnica del uso de material plástico reciclado, para los envases plásticos respecto a la resistencia de estos materiales a la compatibilidad químicas con distintos productos químicos.
- Con la información obtenida se han elegido los envases a ensayar.

3.1 POLIETILENOS

La familia general de los polietilenos comprende varias familias individuales, como las siguientes:

- Polietilenos de baja densidad (LDPE)
- Polietilenos de alta densidad (HDPE)
- Polietilenos de media densidad (MDPE)
- Polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE): Copolímero de etileno con alrededor de un 8 % de 1-buteno, 1-hexeno ó 1-octeno.
- Polietilenos de muy baja densidad (VLDPE)
- Polietilenos de ultra alto peso molecular (UHMWPE)
- Polietilenos de alto peso molecular (HMWPE)
- Plastómeros: Copolímeros con un 10-20 % de 1-octeno.
- Polietilenos metalocénicos: obtenidos de etileno con catalizadores metalocénicos.

Las propiedades de los distintos materiales, como resistencia mecánica, módulo de elasticidad, resistencia a impacto y otras propiedades varían con el tipo de material, el grado de cristalinidad, etc. De manera general, sus propiedades serían las siguientes:

- Rango de temperatura: entre -40 y 93 °C
- Dureza
- Excelente resistencia química
- Bajo coeficiente de fricción
- Absorción de humedad prácticamente nula.
- Fácil procesado.
- Buen comportamiento en termosellado.
- Propiedades mecánicas buenas a bajas temperaturas.
- Baja permeabilidad a vapor de agua.
- Malas propiedades barrera a gases, aromas y grasas.

Todos los polietilenos son semicristalinos. Sus densidades y temperaturas de fusión disminuyen al incrementarse las ramificaciones:

- $T_f \approx 108$ °C para LDPE y LLDPE
- $T_f \approx 135$ °C para HDPE
- $T_f \approx 144$ °C para cristalitas ideales de PE lineal.

En la actualidad existen cientos de grados de polietileno, que difieren sustancialmente en sus propiedades, Las propiedades mecánicas dependen principalmente del peso molecular y del grado de ramificación de las cadenas moleculares. Al incrementarse la densidad, las propiedades barrera aumentan, así como la rigidez, la dureza y la resistencia, debido al aumento de cristalinidad. Al mismo tiempo, hay una disminución en la resistencia a impacto, la tenacidad, la resistencia al agrietamiento por tensiones (stress-cracking), la resistencia mecánica a baja temperatura y la transparencia.

No existen solventes para el polietileno a temperatura ambiente, aunque sustancias de bajo peso molecular y parámetros de solubilidad similares pueden provocar hinchamiento, sobre todo en polietilenos de baja densidadⁱⁱⁱ.

3.1.1 ESTABILIDAD QUÍMICA DEL POLIETILENO

- Comparable a la de la parafina.
- No se ve afectado por aceites minerales y álcalis.
- Oxidado por ácido nítrico.
- Reacciona con los halógenos por mecanismos de sustitución.
- Por cloración en presencia de dióxido de azufre, los grupos cloruro y cloruro de sulfonilo se incorporan a la estructura y se forma un elastómero.
- Se puede producir la oxidación de polietileno, que conduce a cambios estructurales, a temperaturas tan bajas como 50 °C. En presencia de radiación ultravioleta, la reacción puede producirse a temperatura ambiente.

3.1.2 PROPIEDADES QUÍMICAS Y REACTIVIDAD DEL HDPE

- El HDPE presenta una estructura molecular lineal, a diferencia del LDPE, caracterizado por la presencia de múltiples ramificaciones en la cadena principal. En general, muestra una baja reactividad química. Las partes más reactivas de la molécula de HDPE son los dobles enlaces finales y los enlaces C-H terciarios en las ramificaciones. Su alta cristalinidad y su baja permeabilidad a la mayoría de las sustancias químicas reducen la reactividad del HDPE sólido aún más.
- El HDPE es estable a soluciones alcalinas de cualquier concentración y a soluciones de sales, independientemente del pH, incluyendo agentes oxidantes como KMnO₄ y K₂Cr₂O₇.
- No reacciona con ácidos orgánicos, HCl ó HF.
- Disoluciones concentradas (> 70 %) de ácido sulfúrico a elevada temperatura reaccionan lentamente con el HDPE formando derivados sulfonados.
- El ácido nítrico concentrado (aprox. 50 %) y sus mezclas con ácido sulfúrico nitrán el HDPE, incluso a temperatura ambiente. En condiciones más severas (75-85 %, 100-140 °C) atacan el polímero, dando como resultado mezclas de ácidos orgánicos con peso molecular entre 1000 y 2000.
- A temperatura ambiente, el HDPE no es soluble en ningún solvente conocido, aunque algunos solventes (p.e., xilenos) tienen un efecto de hinchamiento. Sin embargo, ciertas mezclas binarias que incluyan CS₂ son capaces de disolver el HDPE a temperaturas tan bajas como 30-40 °C.
- A temperaturas más altas (por encima de 80 °C), el HDPE se disuelve en muchos hidrocarburos alifáticos y aromáticos y sus derivados halogenados. Los solventes más frecuentemente utilizados incluyen xilenos, tetralina, decalina, o-diclorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno y 1,2,4-trimetilbenceno. Estos solventes son los empleados para la determinación de pesos moleculares a partir de datos de viscosidad en disolución o por cromatografía de permeación de gel (GPC).

3.1.3 DEGRADACIÓN DEL HDPE

El HDPE es relativamente estable al calor. Los procesos químicos a alta temperatura en un medio inerte o a vacío resultan en roturas o entrecruzamientos de las cadenas poliméricas. Esta reacción es notable por encima de 290-300°C, y es similar al craqueo térmico de los hidrocarburos lineales. La estabilidad del HDPE en estas reacciones viene determinada por la alta energía del enlace C-C, el principal constituyente de las cadenas de HDPE. Este proceso por radicales libre resulta en una reducción del peso molecular, la formación de dobles enlaces en las cadenas poliméricas (mayoritariamente grupos vinilo) y la formación de hidrocarburos de bajo peso molecular, incluyendo una pequeña cantidad de etileno.

A aproximadamente 500 °C en atmósfera inerte, el HDPE se piroliza hasta una mezcla de ceras (alcanos, alquenos y dienos de bajo peso molecular).

A elevadas temperaturas, el oxígeno ataca las macromoléculas. Este proceso es una combinación de reacciones radicalarias, que resultan en una reducción del peso molecular, la formación de grupos conteniendo oxígeno, como hidroxilo y carbonilo, y de productos de bajo peso molecular (agua, aldehídos, cetonas y alcoholes). La reacción:



es iniciada lentamente por impurezas, principalmente por compuestos de metales de transición que son residuos de los catalizadores empleados en la síntesis del polímero. Estos residuos eran significativos en la síntesis de HDPE con los catalizadores de Ziegler-Natta de la primera generación, pero se han minimizado con los catalizadores modernos. A medida que se aumenta el grado de ramificación del polímero, aumenta su susceptibilidad a la termo-oxidación.

La foto-oxidación (degradación en presencia de luz y oxígeno), se produce de manera similar a la termo-oxidación, pero ocurre a temperaturas menores. La luz, especialmente a longitudes de onda menores a 400 nm, inicia rápidamente una cadena compleja de transformaciones radicalarias que provocan la reducción del peso molecular, la formación de dobles enlaces y la formación de compuestos de bajo peso molecular, como alcoholes, aldehídos, cetonas y peróxidos orgánicos. Estos productos, al contrario que el HDPE, absorben radiación ultravioleta que facilita las reacciones radicalarias. La foto-oxidación resulta en envejecimiento rápido, aparición de grietas en superficie, fragilización, cambios de color y deterioro de las propiedades mecánicas y dieléctricas. Esta degradación foto-oxidativa se previene mediante la incorporación de estabilizantes a la luz, como negro de humo (2-4 %) o, para artículos no coloreados, ésteres de ácido salicílico, derivados de benzotriazol o benzofenona, y otros (0.1-0.5 %).

Las reacciones del HDPE que no implican oxidación incluyen la halogenación (cloración) y sulfohalogenación.

3.1.4 MEZCLAS DE POLIETILENO: EFECTOS SOBRE LA RESISTENCIA A STRESS-CRACKING

Además de conocer el comportamiento individual de los distintos tipos de polietileno frente a la resistencia al stress-cracking (incluyendo la influencia de factores como el peso molecular, el grado y la longitud de las ramificaciones o la concentración en sustancias químicas del medio de exposición), es interesante conocer el comportamiento del material cuando se encuentra en forma de mezclas de distintos tipos de polietileno.

Schellenberg y Fienhold^{iv} llevaron a cabo un estudio del comportamiento de mezclas de HDPE con LLDPE y LDPE ramificado de cadena larga. Se prepararon mezclas de los materiales en extrusora de doble husillo, añadiendo a la mezcla un 0.3 % de aditivo estabilizante. A continuación se prepararon placas y se mecanizaron probetas que se sometieron a la medida de ESC mediante el método FNCT, con etilenglicol a 80 °C como agente liberador de tensiones. Los resultados obtenidos fueron los siguientes, para las distintas mezclas de materiales evaluadas:

- Mezclas HDPE/ HDPE: Se mezclaron dos tipos de HDPE con grado de ramificación similar (bajo) y con diferente peso molecular. El tiempo de fallo se incrementa a medida que aumenta el contenido en HDPE de mayor peso molecular (para un grado de ramificación de cadenas cortas constante), y a medida que aumenta el grado de ramificación de cadenas cortas (para un peso molecular constante)
- Mezclas HDPE/LLDPE: El tiempo de fallo permanece más o menos constante en mezclas con un contenido de LLDPE menor al 30 %, y aumenta considerablemente después con el contenido en LLDPE.
- Mezclas HDPE/LDPE ramificado de cadena larga: El uso de un HDPE con buteno como copolímero, en mezclas con LDPE ramificado de cadena larga con un contenido relativamente alto en octeto, aumenta los tiempos de fallo. Sin embargo, si se mezcla el mismo HDPE con un LDPE ramificado de cadena larga con un bajo contenido en octeto, se empeora la resistencia a stress-cracking del HDPE.

Las mezclas de HDPE con LLDPE ó LDPE fueron también evaluadas por Murano y Akcelrud^y, hallando que la resistencia a stress-cracking del HDPE puede mejorarse mediante mezclas con otros tipos de polietileno. Los mejores resultados (tiempos de fallo > 300 h) se obtuvieron con mezclas con HDPE y LLDPE, con porcentajes de LLDPE mayores al 50 %.

En el caso de la mezcla con LDPE, se consigue mejorar el tiempo de fallo frente a los resultados del HDPE solo, pero el aumento es menor, para todos los porcentajes ensayados, que en el caso del LLDPE.

3.2 Procesos de transformación para la fabricación de envases de HDPE

Su bajo punto de fusión y su alta estabilidad química facilitan el procesado de HDPE mediante técnicas convencionales, En concreto, para la fabricación de contenedores y envases rígidos de HDPE, las técnicas más empleadas son Inyección-soplado, Extrusión-soplado, Rotomoldeo.

De estos procesos habitualmente utilizados para la fabricación de envases se ha elegido el de extrusión soplado por su versatilidad y posibilidad de modificación de los moldes para mejorar resistencias.

3.2.1 EXTRUSIÓN-SOPLADO

En el proceso de extrusión, se fuerza a pasar el polímero fundido a través de una boquilla, con una forma determinada (las más habituales son lámina plana o perfil, tipo tubería). Este proceso es continuo, a diferencia del moldeo por compresión, en el que el material se procesa de manera discontinua.

En el proceso de extrusión-soplado, un tubo extruido de polímero fundido, llamado parísón, se hace pasar por un molde, que se cierra, inyectando a continuación aire para hacer que el material tome la forma del molde, pegándose a las paredes. A continuación se abre el molde y se libera la pieza final.

3.3 Aditivos para HDPE

El HDPE tiene una alta tolerancia a la incorporación de aditivos, por lo que puede incorporar dichos aditivos en cantidades que pueden oscilar entre el 6 y el 8 %, sin afectar significativamente sus propiedades. Los tipos de aditivos más habituales son antioxidantes, retardantes a la llama, absorbedores UV, antiestáticos, agentes de slip (para films) y colorantes.

3.4 Plástico reciclado para la fabricación de envases

La evolución de uso de materiales plásticos en el sector de envases es un hecho irrefutable: se usan cada vez más envases, cada vez se consume más plástico para fabricar envases y en la mayoría de los casos esos envases son cada vez más complejos debido al afán de cubrir todas las exigencias que les demanda el mercado.

Una vez acabada su vida útil, el envase se transforma en residuo; por tanto la evolución de los residuos de envases plásticos sigue una evolución paralela a la del propio sector, más aún si se considera que este sector presenta un ciclo de vida corto.

Hay que recordar que existen diferentes tipos de valorización: biometanización, compostaje, reciclado mecánico, reciclado químico e incineración con recuperación de energía. Estas

COQUIMMA

E4 Análisis de resultados y conclusiones

posibilidades son complementarias y en cada ocasión habría que estudiar cuál es la más adecuada.

No hay que perder de vista que la valorización es un trabajo a final de línea, es decir se realiza cuando el envase ya ha pasado a ser residuo, pero es necesario seguir trabajando en el propio diseño del producto para mejorar dicha valorización, trabajando con materiales y diseños reciclables, compostables, con sustancias lo más inocuas posibles que faciliten la valorización posterior, sin olvidar concentrarse en la propia optimización del envase y en el concepto de envase reutilizable.

Dentro de las tecnologías de valorización o recuperación de materiales plásticos, se puede distinguir entre reciclado (bien sea mecánico o químico) y valorización energética:

La gestión de los envases plásticos encuentra una salida eficaz en la **valorización energética** ya que, en los casos en los que no sea viable el reciclado mecánico o químico, se puede aprovechar el potencial de los residuos plásticos como fuente de electricidad o calor. Es un método recomendable en el caso de tener plásticos que estén muy deteriorados, sucios, o mezclados con otros materiales difíciles de separar. Es válido aunque no se haya hecho una separación selectiva porque el requisito principal es que contengan un alto poder calorífico y los envases de plástico lo cumplen.

Dentro del concepto de **reciclado**, es necesario distinguir entre tres tipos principales de reciclado de los materiales plásticos, desde el punto de vista del origen de los materiales que van a ser reciclados:



GENERALITAT
VALENCIANA

TOTS
A UNA
VEU


INSTITUT VALENCIÀ DE
COMPETITIVITAT EMPRESARIAL

 UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de
Desarrollo Regional
Una manera de hacer Europa

1. Reciclado en línea de producción

Consiste en la recogida de los residuos de producción (scrap) para volver a emplearlos en el mismo proceso productivo. El scrap es más fácil de reciclar porque está limpio y es homogéneo en su composición, ya que no está mezclado con otros tipos de plásticos. Algunos procesos de transformación (como el termoformado) generan el 30-50% de scrap, que normalmente se recicla mediante el triturado y la introducción en el mismo proceso productivo. En este caso, las modificaciones en las propiedades del material vienen dadas por los posibles fenómenos de degradación o de pérdida de aditivación (por ejemplo, en antioxidantes) que se produzca por el reprocesado de dicho material.

2. Reciclado post-industrial

Consiste en la recogida y gestión de envases industriales que hayan contenido productos bien peligrosos o inertes. Ha de llevarse a cabo por empresas autorizadas.

En primer lugar, se procede a la recogida de los envases mediante camiones con licencia de recogedor. Una vez en fábrica, los envases se dividen en los que tienen un uso posterior y pasan a línea de recuperación, y los que no, que se llevan a reciclado.

Una vez definido su destino, en el caso del reciclado, los envases que no son recuperables son triturados para aprovechar el material del que están fabricados. Los de plástico, se Trituran, lavan y secan para la obtención de materia prima para la fabricación de granza aplicada en la industria de inyección y extrusión plástica.

En el caso de la recuperación, los envases susceptibles de ser recuperados se lavan y verifican para su venta y reutilización.

Los envases recuperados se vuelven a introducir en el mercado para, en el caso de los bidones de plástico de 200-220 litros, que son las medidas que tienen más demanda, volver a venderse a los clientes para contener residuos (en un 90 por ciento de los casos). En caso de los contenedores de 1.000 litros, se lavan y se vuelven a introducir en el mercado bien para residuos o bien para producto limpio.

3. Reciclado post-consumo

En España, el reciclado de residuos de envase se lleva a cabo mediante el Sistema Integrado de Gestión (SIG), gestionado por la empresa ECOEMBES a través de su sistema de "Punto Verde". Gracias a la colaboración y gestión de distintos agentes que participan en este SIG es posible cerrar el ciclo: desde el diseño y fabricación del envase, envasado, distribución y comercialización del producto, hasta la recuperación del residuo de envase y su transformación en una nueva materia prima, gracias al reciclaje.

3.4.1 EFECTO DEL PROCESO DE RECICLADO SOBRE LAS PROPIEDADES DEL MATERIAL

Durante el reciclado, el material puede sufrir ciclos de procesado consecutivos, además de períodos de envejecimiento cuando el material está en forma de producto final. La combinación de estos procesos influencia las propiedades del material reciclado, por lo que se ha de investigar cuáles son las propiedades de este material reciclado para predecir su comportamiento en el procesado y las propiedades del producto fabricado con dicho material.

La degradación mecánica y química del polietileno comprende habitualmente los procesos relacionados con la rotura de enlaces en el polímero, inducidos por esfuerzo mecánico, temperatura y presencia de oxígeno. Cada uno de estos factores, solo o combinado, tiene influencia sobre las propiedades resultantes del polietileno.

Los mecanismos más aceptados para la degradación del polietileno son los que implican la escisión de las cadenas poliméricas por esfuerzos termo-mecánicos, que provocan la formación de macro-radicales. Con bajo contenido de oxígeno, los macro-radicales reaccionan entre sí formando ramificaciones en el polímero y grupos insaturados. Con alto contenido en oxígeno, los macro-radicales reaccionan con el oxígeno promoviendo la formación de nuevos radicales libres que atacan las cadenas poliméricas y provocan la escisión de dichas cadenas y la disminución del peso molecular. La exposición del polímero fundido a oxígeno, conocida como termo-oxidación, afecta a la degradación del polietileno en mayor medida que el esfuerzo de cizalla durante los procesos de transformación como la extrusión. El mecanismo general de degradación por termo-oxidación es similar para LDPE y HDPE, aunque las reacciones concretas que se producen dependen del tipo de polímero y de sus condiciones de procesado. Como la degradación tiene lugar principalmente en la fase amorfa de estos polímeros semicristalinos, la diferencia de cristalinidad entre HDPE y LDPE provocará que sus reacciones de degradación sean diferentes.

Pinheiro y Cols^{vi} estudiaron la degradación termo-oxidativa del HDPE en una extrusora de doble husillo empleando materiales de tipo Ziegler-Natta y Philips. Los resultados obtenidos mostraron que se producía un aumento del peso molecular después de someter al material a cinco ciclos de extrusión a 200 y 240 °C. Este aumento es más pronunciado a temperaturas altas para el HDPE de tipo Philips. Sin embargo, según otros autores (Boldizar y cols.vii) el HDPE no se degrada significativamente tras 10 ciclos de reciclado, a la vista de los resultados obtenidos tras la determinación de la elongación a rotura, temperatura de inducción a la oxidación, índice de fluidez y peso molecular promedio. Este reciclado se simuló mediante procesado en una extrusora monohusillo y posterior envejecimiento acelerado para simular el envejecimiento real durante 2-3 años. En cada nuevo ciclo de procesado se añadió al material un estabilizante, compuesto por antioxidantes fenólicos, co-estabilizantes y fosfitos.

Respecto a la influencia del proceso de reciclado sobre la resistencia al agrietamiento por tensión (stress-cracking) del HDPE, ésta se suele ver disminuida debido al aumento en la cristalinidad del material, que le hace más susceptible de sufrir stress-cracking. Stefanovski y cols ^(viii) estudiaron la mejora de la resistencia a stress-cracking de HDPE reciclado post-consumo (procedente de botellas de leche, incluyendo en algún caso incluso los tapones de PP) mediante la incorporación de un porcentaje de polietileno virgen como modificador. Al añadir un 25 % de HDPE ó MDPE al HDPE reciclado se consigue una mejora significativa en la resistencia a stress-cracking, duplicándose el tiempo hasta el fallo.

Las PINTURAS O BARNICES POLIURETANOS son los más utilizados en las empresas fabricantes de muebles; por este motivo son estas pinturas, barnices y los disolventes adecuados, los elegidos para la consecución del proyecto.

4 CONDICIONES PARA EL DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Se ha realizado el diseño de experimentos seleccionando las condiciones de ensayo, determinando las propiedades críticas y las restricciones reglamentarias.

4.1 DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES CRÍTICAS

Las propiedades críticas se han determinado en base a las restricciones reglamentarias descritas en el apartado 3 para las pinturas en base poliuretano y sus componentes peligrosos clasificados como líquidos inflamables, clase 3 y peligrosidad media (Grupo de embalaje II), así como a líquidos corrosivos clasificados como líquidos corrosivos, clase 8 y también del Grupo de embalaje II. Además para dicha determinación se ha tenido en cuenta que se han escogido envases plásticos de polietileno de alta densidad de código 3H1 (cuñetes (jerricanes) con tapa fija).

Las pinturas y disolventes especificados son mezclas de disolventes como: Acetona, Metilacetona, Acetato de butilo, Xileno, Tolueno y otros no peligrosos o en cantidad máxima del 10%. Los líquidos corrosivos suelen utilizarse como sustancia diluida en agua o mezclas diluidas y los más utilizados son ácidos y bases como el ácido clorhídrico, el hidróxido sódico, o el ácido sulfúrico.

Para establecer las propiedades críticas se ha seguido el procedimiento indicado en la reglamentación internacional ADR^x, RID^x, sobre la utilización de líquidos patrones para reducir el tiempo de ensayo. El resto de reglamentación aplicable IMDG^{xi}, OACI^{xii}, IATA^{xiii} no contempla la utilización de líquidos patrones pero se permite la utilización de este método por considerarse equivalente y estar reconocido por la autoridad competente.

La norma UNE EN ISO 13274:2014^{xiv}, clarifica el método acelerado descrito en los reglamentos ADR y RID y que se utiliza en el proyecto.

Los líquidos patrones son representativos del proceso de degradación del polietileno, debido al reblandecimiento por hinchamiento, a la fisuración bajo tensión, a la degradación molecular o a sus efectos acumulados.

El procedimiento se describe a continuación.

4.1.1 ACONDICIONAMIENTO PREVIO (COMPATIBILIDAD QUÍMICA)

La compatibilidad química suficiente de estos envases puede demostrarse mediante el almacenamiento de muestras de ensayo durante tres semanas a 40 °C con el líquido patrón adecuado; patrones (Solución tensoactiva, Ácido acético, Acetato de butilo normal, Mezcla de hidrocarburos (white spirit), Ácido nítrico). Durante las primeras y las últimas 24 horas de almacenamiento, las muestras de prueba se deben colocar con el cierre orientado hacia abajo. No debe haber fugas del líquido patrón.

Para comprobar la interacción del polietileno del envase con el líquido patrón se establece un ensayo de resistencia a la absorción (hinchamiento) y se mide el espesor de las muestras antes y después del ensayo de compatibilidad.

Los envases objeto de ensayo se llenarán previamente con el líquido patrón adecuado al 98 % de su capacidad de rebose.

Para calcular la capacidad de rebose se ha procedido de la siguiente manera:

La capacidad de rebose se determina pesando el envase vacío incluyendo los cierres (masa vacía m en Kg.) colocando el envase vacío en una balanza adecuada. Tras esto, se llena el envase con agua hasta que el agua rebose, se coloca el cierre y se limpia el líquido sobrante. No se debe tomar ninguna medida, por ejemplo, inclinando o agitando el envase, para permitir que el agua penetre en las asas huecas o en cualquier otra característica de diseño por encima del cierre.

Se anota el valor que marca la balanza (masa de rebose W en Kg).

El valor de la capacidad de rebose en kilos vendrá dado por la diferencia (W-m)

El cálculo de masa requerida de líquidos para ensayar será:

$$M = \frac{(W - m) \cdot 98}{100}$$

O bien, considerando que el líquido es agua cuya densidad es de 1 Kg/l.

$$C = \frac{(W - m) \cdot 98}{100}$$

donde:

COQUIMMA

E4 Análisis de resultados y conclusiones

M = masa requerida de líquidos para ensayar en kilogramos (Kg); Esta magnitud se redondea al valor por exceso más cercano.

C = volumen requerido de agua en litros; esta magnitud se redondea al valor por exceso más cercano.

W = masa en kilogramos (Kg), del envase hasta el borde con agua.

m = masa en kilogramos (Kg), del envase vacío.

Para llenar más envases de ese tipo de diseño, el llenado se efectúa por masa o por volumen, situando el envase sobre la balanza y llenándolo hasta que marque la masa requerida del líquido (M), o bien, se hace una marca a la altura de llenado del envase inicial en su exterior y el resto se llena por comparación por el lugar de la marca o por encima de ésta.

Cuando se llenen los envases de prueba con otro líquido distinto al agua (por ejemplo, una solución anticongelante), la densidad de ese líquido debe ser tomada en cuenta, en orden a obtener el correcto volumen de llenado (al menos 98% de la capacidad de rebose), o bien se utiliza la regla graduada para enrasar los envases según el valor obtenido para agua.

4.1.2 RESISTENCIA A LA ABSORCIÓN (HINCHAMIENTO)

Procedimiento de ensayo según UNE EN ISO 13274:2014:

- Se emplean probetas de área mínima 450 mm², cortadas del centro de la pared lateral del recipiente.
- Se registra la masa inicial de cada probeta de ensayo (W₀).
- Se sumergen las probetas de ensayo completamente en la sustancia o mezcla de llenado en un recipiente adecuado hasta la absorción completa, es decir, se alcance masa constante. Para condiciones de ensayo normales con probetas de espesor de 2 mm o menor y temperatura de ensayo 40 °C, esto se alcanza típicamente después de un periodo de ensayo entre 21 y 28 días.
- Al final del periodo de ensayo se sacan las probetas de ensayo, se eliminan todas las trazas de líquido de la superficie, y se registra la masa de cada probeta de ensayo (W₁).
- Se calcula el % de incremento en masa.

$$\% \text{ incremento de masa} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \cdot 100$$

siendo W₀= masa inicial y W₁ = masa al final del periodo de ensayo.

4.1.3 VARIACIÓN EN EL ESPESOR DE LA PARED

Se compara los espesores obtenidos antes y después del acondicionamiento para comprobar si se ha producido alguna variación.

4.1.4 RESISTENCIA MECÁNICA

Las propiedades de resistencia mecánica a comprobar tras el acondicionamiento previo (compatibilidad química) con los líquidos a contener o líquidos asimilados según la reglamentación son:

- Resistencia al impacto por caída libre
- Resistencia al apilamiento
- Estanqueidad del envase y su cierre
- Resistencia a la presión interna

Véase 2.2.1

Los envases objeto de ensayo se llenan previamente con el líquido adecuado al 98 % de su capacidad de rebose:

- Para el ensayo de caída se llenan con líquido anticongelante.
- Para el ensayo de apilamiento se llenan con el líquido patrón adecuado.

Para los ensayos de presión interna los envases se llenan al 100 % de su capacidad evitando en lo posible burbujas internas, mientras que para los ensayos de estanqueidad se realiza en vacío.

4.2 RESTRICCIONES REGLAMENTARIAS

4.2.1 ANÁLISIS Y SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE ENSAYO

Propiedades que los envases plásticos deben cumplir según las reglamentaciones ADR, RID, sobre la utilización de líquidos patrones para reducir el tiempo de ensayo. El resto de reglamentación aplicable IMDG, OACI, IATA:

Bidones y cuñetes (jerricanes) de plástico

1H1 bidones con tapa fija

1H2 bidones con tapa móvil

3H1 cuñetes (jerricanes) con tapa fija

3H2 cuñetes (jerricanes) con tapa móvil.

- *El embalaje deberá fabricarse a partir de un plástico adecuado y deberá presentar una resistencia suficiente en función de su capacidad y del uso al que se destine. Salvo para las materias plásticas recicladas definidas en 1.2.1, no se empleará ningún material ya utilizado, distinto de los restos, recortes o material reprocesado procedente del mismo proceso de fabricación. El embalaje tendrá también una resistencia adecuada al envejecimiento y a la degradación causada, bien por la materia que contiene, bien por la radiación ultravioleta. La posible permeabilidad del embalaje a la materia que va a contener o las materias plásticas recicladas utilizadas para producir nuevos los embalajes, no constituirán en ningún caso un peligro en condiciones normales de transporte.*

Si fuera necesaria una protección contra la radiación ultravioleta, se obtendrá mediante incorporación de negro de humo o de otros pigmentos o inhibidores adecuados. Estos aditivos serán compatibles con el contenido y conservarán su eficacia durante toda la duración en servicio del embalaje. En el caso de utilizarse negro de humo, pigmentos o inhibidores diferentes de los que se utilicen para la fabricación del modelo autorizado, se podrá prescindir de proceder a nuevos ensayos si el contenido de negro de humo no sobrepasa el 2% en masa, o si el contenido de pigmento no sobrepasa el 3% en masa; el contenido de inhibidor de la radiación ultravioleta no está limitado.

- *Los aditivos utilizados para fines distintos de la protección contra la radiación ultravioleta podrán entrar en la composición del plástico, siempre que no alteren las propiedades químicas y físicas del material del embalaje. En tal caso, podrá derogarse la obligación de proceder a nuevos ensayos.*
- *El espesor de la pared se adaptará en todo punto del embalaje a su capacidad y al uso al que se destine, en función de las solicitaciones a las que podría estar expuesto en cada punto.*
- *Los orificios de llenado, vaciado y aireación en la virola o en los fondos de los bidones con tapa fija (1H1) y de los cuñetes (jerricanes) con tapa fija (3H1) no tendrán más de 7 cm de diámetro.*

Los bidones y cuñetes (jerricanes) que tengan orificios más anchos se considerarán como del tipo con tapa móvil (1H2 y 3H2). Los cierres de los orificios en la virola y los fondos de los bidones y de los cuñetes (jerricanes) se diseñarán y realizarán de manera que permanezcan cerrados y estancos en las condiciones normales de transporte. Los cierres estarán provistos de juntas o de otros elementos de estanqueidad, a menos que sean estancos por su propio diseño.

- *Los dispositivos de cierre de los bidones y cuñetes (jerricanes) con tapa móvil (1H2 y 3H2) se proyectarán y colocarán de manera que no se abran y queden estancos en condiciones normales de transporte. Con todas las tapas móviles se utilizarán juntas de estanqueidad, a menos que el bidón o el cuñete (jerrican) sea estanco por su propio diseño cuando la tapa móvil esté fijada convenientemente.*
- *La permeabilidad máxima admisible para las materias líquidas inflamables se eleva a 0,008 g / l. h a 23 °C.*
- *Cuando se utilicen materias plásticas recicladas para la fabricación de embalajes nuevos, las propiedades específicas del material reciclado deberán ser garantizadas y*

documentadas como es debido en el marco de un programa de aseguramiento de la calidad reconocido por la autoridad competente. Este programa deberá incluir un muestreo previo conveniente y la verificación de que todos los lotes de materias plásticas recicladas presentan un índice de fluidez en caliente, una densidad y una resistencia a la tracción adecuadas correspondientes a los del tipo de construcción fabricado a partir de esta materia plástica reciclada. Las informaciones de aseguramiento de la calidad incluirán datos obligatorios sobre el material de embalaje del que proceden las materias plásticas recicladas, así como sobre el contenido anterior de estos embalajes, en el caso en que dicho contenido pudiera perjudicar las prestaciones del nuevo embalaje producido con este material.

- Capacidad máxima de los bidones y de los cuñetes (jerricanes): 1H1 y 1H2: 450 litros; 3H1 y 3H2: 60 litros.
- Masa neta máxima: 1H1 y 1H2: 400 Kg; 3H1 y 3H2: 120 Kg.

En particular los envases más habituales son bidones con tapa fija, designado por el código 1H1 y cuñetes (jerricanes) con tapa fija con código 3H1. Estos tipos de envases si se certifican para poder contener mercancías peligrosas deberán haber pasado las pruebas pertinentes para líquidos, incluido la compatibilidad química. La marca de conformidad que debe aparecer en estos envases certifica que el envase ha pasado las pruebas; en este marcado, que debe poner el fabricante en una zona visible del envase, se incluye la contraseña proporcionada por la autoridad competente:

MARCADO HOMOLOGACIÓN DE ENVASES Y EMBALAJES

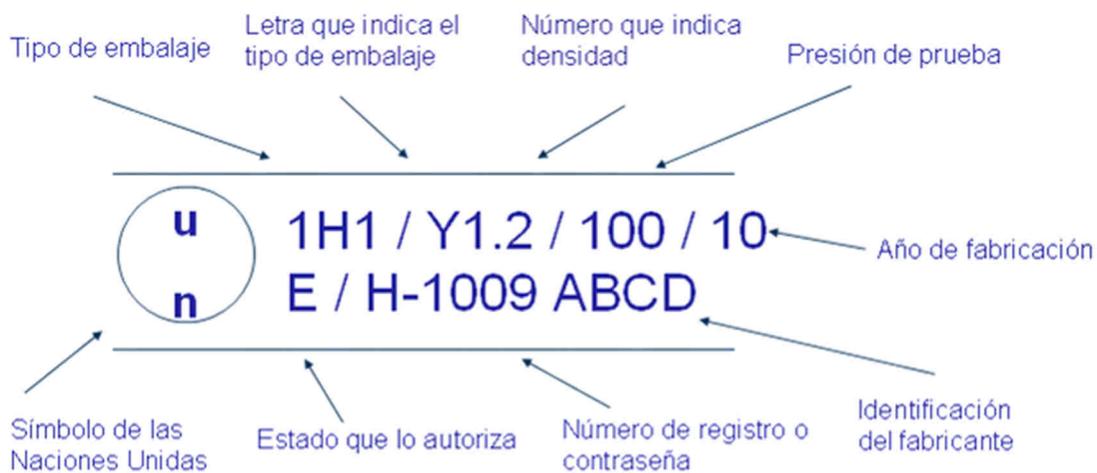


Figura 1. Marcado homologación de envases y embalajes.

Las condiciones generales que deben cumplir los envases son:

- Que sea un envase de buena calidad, suficientemente sólido para resistir golpes y la manipulación habitual durante el transporte.
- Los envases se deben cerrar de modo que se excluye cualquier pérdida de contenido que pudiera producirse en condiciones normales del transporte, especialmente debido a vibraciones o variaciones de temperatura o debido a la higrometría o de presión (debido por ejemplo a la altitud).
- Deben cerrarse conforme a las informaciones suministradas por el fabricante.
- Las partes de los envases, que estén directamente en contacto con las mercancías peligrosas, no sufran alteraciones o debilitaciones notables a causa de ellas y dichas partes no reaccionen peligrosamente con las mercancías que contengan.

Resistencia al impacto por caída libre. Se realizan ensayos de caída sobre las zonas más críticas del envase: reborde de la base y cierre a una temperatura de acondicionamiento de ensayo inferior a **-18 °C**. La altura de caída dependerá de la peligrosidad de la mercancía, y estará asociada al grupo de embalaje de la misma (GE II) y su densidad. Para densidad inferior a 1,2 kg/L y GE II será de 1,2 m.

Resistencia al apilamiento. Se realizan ensayos de apilamiento colocado la carga sobre las muestras llenas de líquido, equivalente al apilamiento de los envases necesarios hasta 3 m de altura, habiéndola soportado durante **28 días a 40°C**. La carga se calcula para cada envase de polietileno escogido según su altura de apilamiento, densidad máxima del producto o productos a contener y su capacidad.

Estanqueidad del envase y su cierre. Se realiza la prueba de estanqueidad, sometiendo las muestras de ensayo durante **5 minutos**, a una sobrepresión de aire. Para productos químicos habituales de peligrosidad media (GE II), la prueba de presión es de 20 kPa.

Resistencia a la presión interna. Se realiza la prueba de presión hidráulica, sometiendo a las muestras ensayadas a una sobrepresión con agua durante **30 minutos**. El valor de la presión de prueba se ha calculado a partir del valor de la presión de vapor de la mezcla peligrosa o de sus componentes a 50 °C de acuerdo a las siguientes condiciones:

Al menos 1,75 veces la presión de vapor a 50 °C del líquido a contener, menos 100 kPa; sin embargo, no será inferior a 100 kPa.

En caso de no conocerse el valor de la presión de vapor a 50°C de la sustancia o mezcla posibles a contener se puede establecer un valor máximo de presión. Para productos corrosivos suele ser suficiente alcanzar el mínimo de 100 kPa, siendo un valor entre 150 y 200 kPa el rango adecuado para productos inflamables (disolventes y pinturas).

5 ENSAYOS DE LABORATORIO, MODELIZADO Y OPTIMIZACIÓN

En esta fase del proyecto se han caracterizado las propiedades de compatibilidad de los envases/embalajes plásticos con diversos productos químicos líquidos utilizados en el Sector del mueble, metalmecánico y afines con el objeto de construir un modelo de simulación numérica para la estimación de zonas frágiles en los envases fabricados.

Para ello se han llevado a cabo las siguientes tareas, que se describen con detalle en los apartados siguientes

- Evaluación de la compatibilidad química entre envases y productos químicos. Se utiliza un procedimiento acelerado para envases de polietileno descrito en la reglamentación de transporte mercancías peligrosas consistentes en el almacenamiento de dichos envases durante 21 días a una temperatura igual o superior a 40 °C con un producto químico líquido apropiado. Se pesan probetas obtenidas de partes planas de los envases antes y después del acondicionamiento con los químicos. Las empresas participantes en el proyecto (JOPI, ACTECO, SALVAPLAST) han aportado información sobre las características de los envases a utilizar en las pruebas de compatibilidad.
- Optimización del procedimiento de compatibilidad. Se realizan ensayos de resistencia mecánica una vez terminados los ensayos de acondicionamiento/compatibilidad química.
- Definición de las zonas frágiles de los envases/embalajes abordables en una simulación numérica, teniendo en cuenta los planos de prototipos aportados por las empresas JOPI y SALVAPLAST.
- Diseño de experimentos mediante software HyperStudy. Se han analizado distintas posiciones y ángulos de caída del contenedor desde diferentes alturas, para ello se acopla el software RADIOSS (software explícito para problemas altamente no lineales) con HyperStudy, el mallado mediante Hypermesh. En esta etapa se han introducido otras variables como espesores, materiales, y configuraciones según el conocimiento experimental obtenido en las tareas desarrolladas descritas en los apartados 3 y 4.
- Optimización. En el proceso de optimización se comparan los resultados obtenidos del laboratorio (descritos en 4.2) y el diseño de experimentos realizado (5.4)

5.1 EVALUACIÓN DE LA COMPATIBILIDAD QUÍMICA ENTRE ENVASES Y PRODUCTOS QUÍMICOS

Para la evaluación de la compatibilidad química entre envases y productos químicos, se ha utilizado el procedimiento acelerado para envases de polietileno descrito en la reglamentación de transporte mercancías peligrosas consistentes en el almacenamiento de los envases durante 21 días a una temperatura igual o superior a 40 °C llenos al 98% con los líquidos patrones: solución tensoactiva, acetato de butilo, mezcla de hidrocarburos (white spirit) y ácido nítrico. Los líquidos patrones agua y ácido acético se han descartado por: no reaccionar con el polietileno como es el caso del agua o no ser necesaria su utilización si se realiza el ensayo con solución tensoactiva, como es el caso del ácido acético. En el entregable E2 se describen los métodos utilizados en la evaluación de la compatibilidad química.



Figura 2. – Compatibilidad química con WS.

Para comprobar la interacción del polietileno del envase con el líquido patrón tras el almacenamiento se estableció un ensayo de resistencia a la absorción (hinchamiento) y se midió el espesor de las muestras antes y después del ensayo de compatibilidad.

Para determinar el % de absorción se han pesado probetas obtenidas de partes planas de los envases antes y después del acondicionamiento con los químicos. JOPI, ACTECO, SALVAPLAST han aportado información sobre las características de los envases utilizados en las pruebas de compatibilidad.

Tabla 1. Datos medios de adsorción del polietileno con líquidos patrones

% ABSORCIÓN LÍQUIDOS PATRONES (MEDIA)			
<i>Solución tensoactiva</i>	<i>Acetato de butilo</i>	<i>Mezcla hidrocarburos</i>	<i>Ácido nítrico</i>
<i>ST</i>	<i>AB</i>	<i>WS</i>	<i>AN</i>
0,21	1,38	3,09	0,59

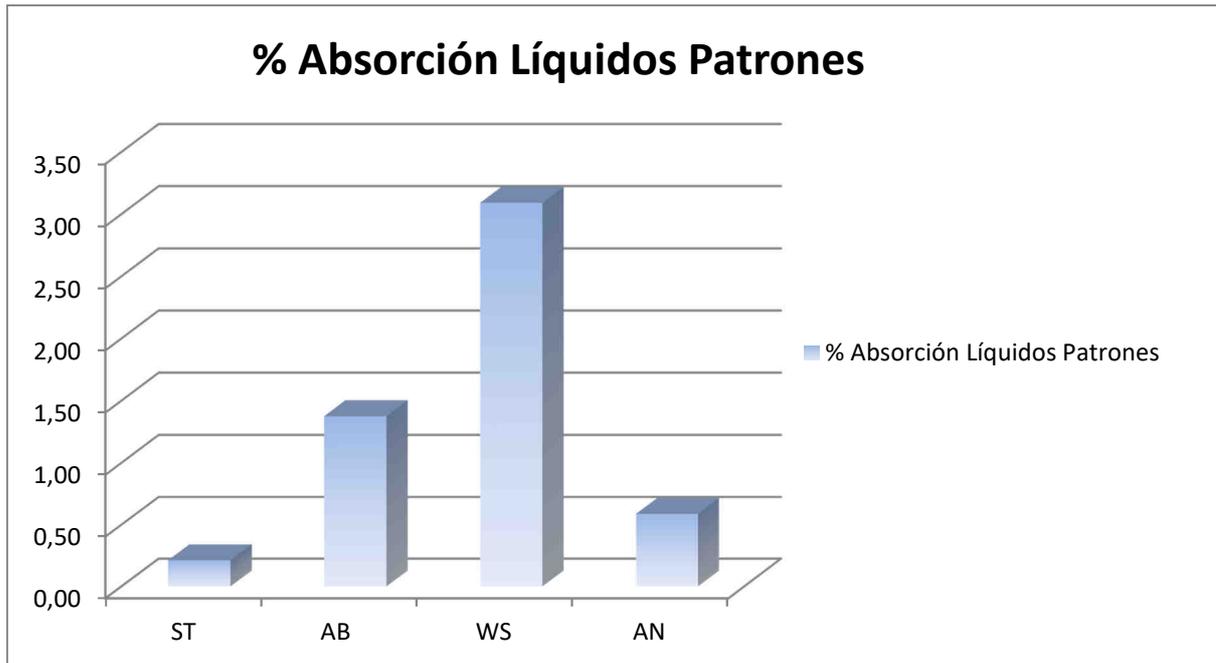
Se aprecia que el polietileno adsorbe significativamente más los disolventes orgánicos acetato de butilo y mezcla de hidrocarburos, siendo muy pequeña para ácido nítrico y prácticamente nula adsorción para la solución tensoactiva.

COQUIMMA

E4 Análisis de resultados y conclusiones

El líquido patrón que más es adsorbido por el polietileno es la mezcla de hidrocarburos WS. Más del doble que el acetato de butilo y más de cinco veces que el ácido nítrico.

No se aprecia ninguna diferencia significativa de adsorción respecto al tipo de polietileno utilizado, pues son polietilenos comerciales adecuados para mercancías peligrosas. No se debe descartar un comportamiento en valor absoluto diferente para otros tipos de polietileno pero según el orden de mayor a menor adsorción de líquidos patrones.

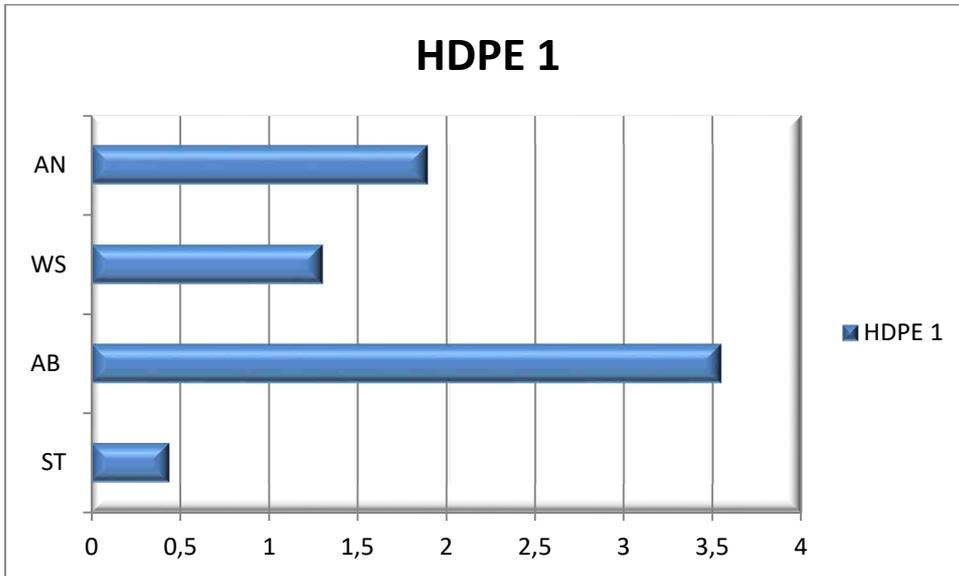


Gráfica 1. Datos medios de absorción del polietileno con líquidos patrones.

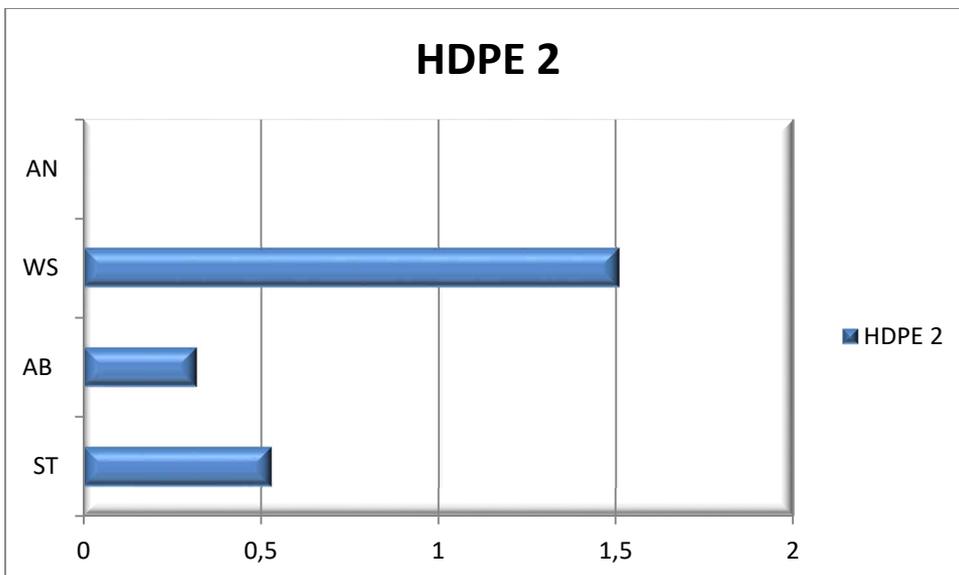
Como el espesor de cada probeta puede no ser uniforme en toda su área, se eligió la misma zona de cada probeta para obtener un valor de espesor comparable.

Cada diseño de envase tiene un espesor medio determinado que determina el gramaje total del mismo. Se han realizado mediciones para un mismo diseño y gramaje, antes y después de la compatibilidad química y tras el almacenamiento con diferentes patrones.

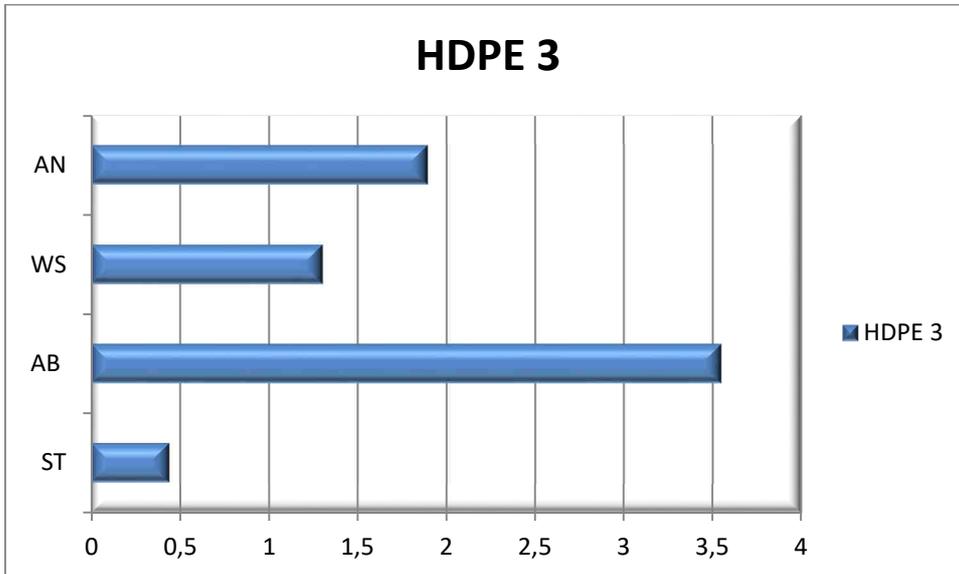
Se incluyen varios ejemplos:



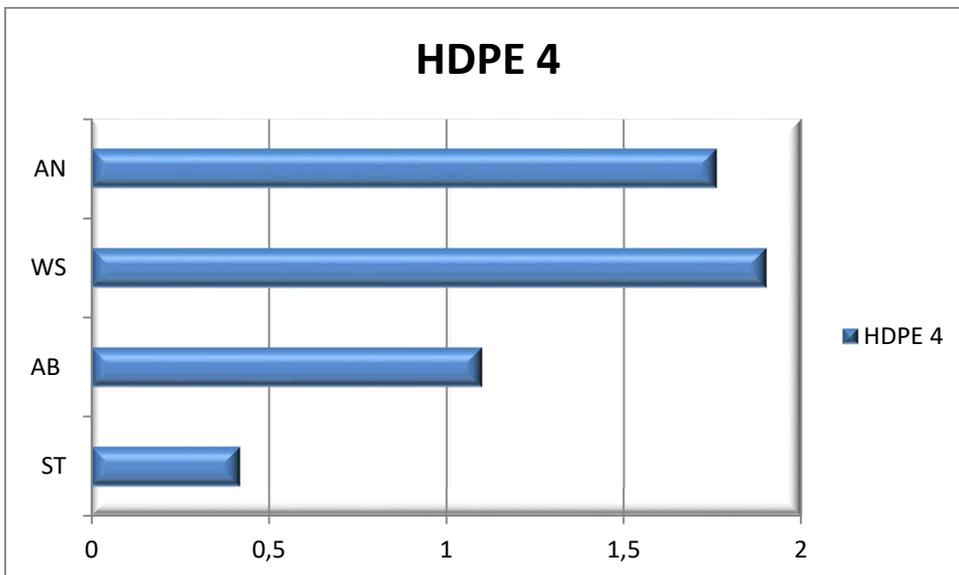
Gráfica 2. Medidas de aumento de espesor de pared del envase para distintos materiales y diseños. Jerrican 5.



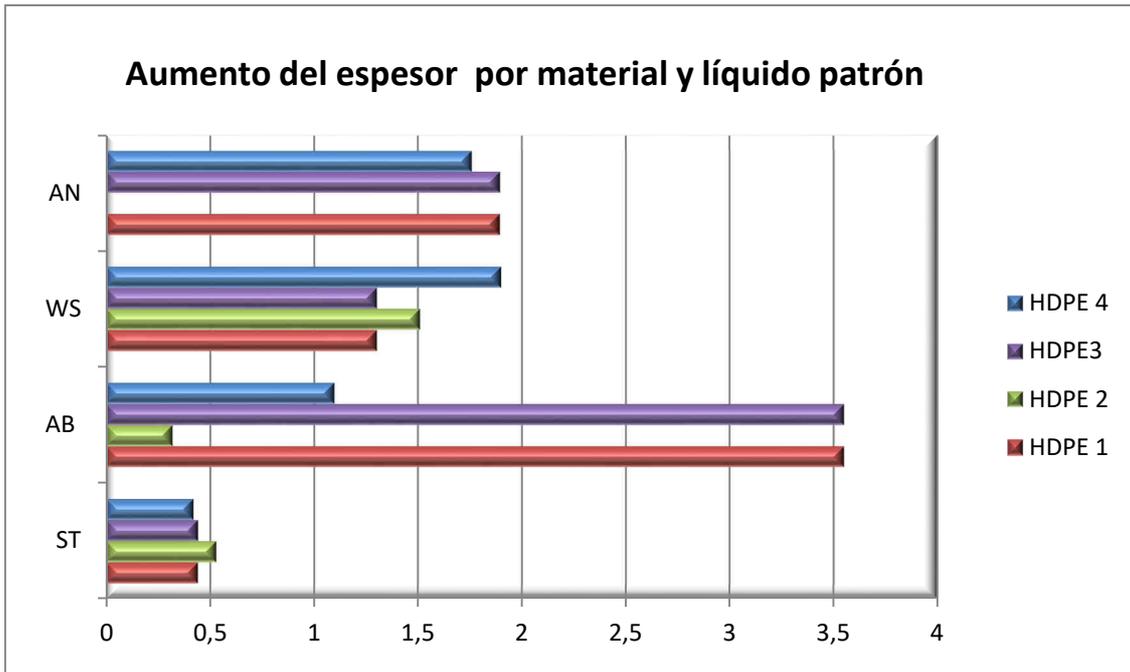
Gráfica 3. Medidas de aumento de espesor de pared del envase para distintos materiales y diseños. Bidón 250.



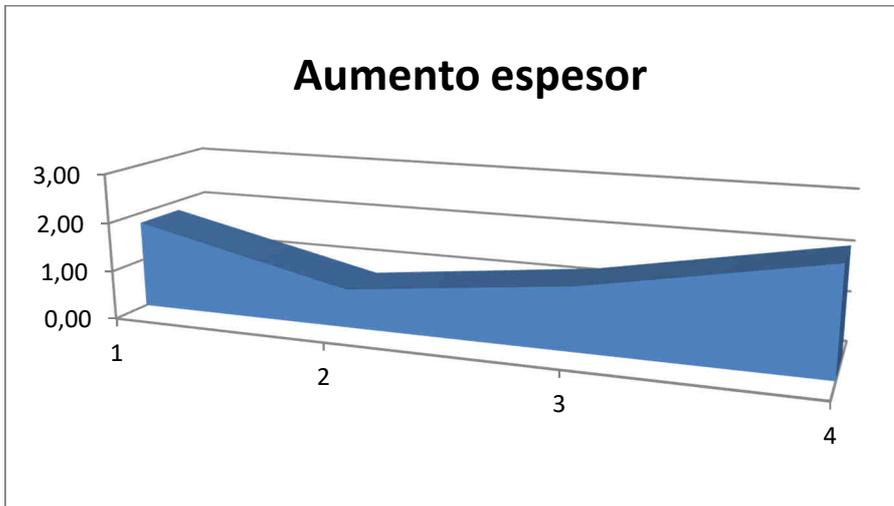
Gráfica 4. Medidas de aumento de espesor de pared del envase para distintos materiales y diseños. Bidón 4.



Gráfica 5. Medidas de aumento de espesor de pared del envase para distintos materiales y diseños. V20 (800 g).



Gráfica 6. Comparación entre muestras de las medidas de aumento de espesor de pared del envase para distintos envases.



Gráfica 7. Estimación del aumento de espesor global de las muestras ensayadas.

A la vista de los resultados obtenidos representados en las gráficas anteriores se puede concluir que se observa un aumento de espesor relativo para todos los líquidos patrones siendo despreciable en el caso de la solución tensoactiva. En valor absoluto el aumento de espesor no es significativo.

5.2 OPTIMIZACIÓN DEL PROCEDIMIENTO DE COMPATIBILIDAD.

Se han realizado ensayos de resistencia mecánica una vez terminados los ensayos de acondicionamiento/compatibilidad química con varios tipos de envases.

Resistencia al impacto por caída libre. Se realizan ensayos de caída sobre las zonas más críticas del envase: reborde de la base y cierre a una temperatura de acondicionamiento de ensayo inferior a -18 °C . La altura de caída depende de la peligrosidad de la mercancía, y está asociada al grupo de embalaje de la misma (GE II) y su densidad. Para densidad inferior a 1,2 kg/L y GE II es de 1,2 m, que es el parámetro utilizado en la simulación numérica.

Los fallos más frecuentes tras la caída son roturas localizadas en el reborde de la base tanto delantero como trasero y cierre que son los elegidos como puntos críticos. Otros fallos se localizan debajo del asa, pero se descartan por dificultad de simulación numérica.



Figura 3.- Rotura reborde trasero en el ensayo de caída de 1,2 m tras compatibilidad química con WS.



Figura 4.- Rotura bajo el asa en el ensayo de caída de 1,2 m tras compatibilidad química con WS.

Resistencia al apilamiento. Se realizan ensayos de apilamiento colocando la carga sobre las muestras llenas de líquido patrón adecuado, equivalente al apilamiento de los envases necesarios hasta 3 m de altura, habiéndola soportado durante **28 días a 40°C**. La carga se calcula para cada envase de polietileno escogido según su altura de apilamiento, densidad máxima del producto o productos a contener y su capacidad.



Figura 5. – Deformación observada tras apilamiento. Compatibilidad química previa con WS



Figura 6.- Fallo durante el apilamiento con ST

Los fallos más frecuentes durante el ensayo de apilamiento son derrames localizadas en el cierre que es el elegido como punto crítico.

Estanqueidad del envase y su cierre. Se realiza la prueba de estanqueidad, sometiendo las muestras de ensayo durante **5 minutos**, a una sobrepresión de aire. Para productos químicos habituales de peligrosidad media (GE II), la prueba de presión es de 20 kPa.



Figura 7. – Ensayo de estanqueidad a 20 kPa

Las fugas mostradas como emisión de burbujas del interior del envase se localizan en la zona del cierre. Se descarta la simulación de este ensayo por la dificultad en la simulación numérica, ya que influyen muchos factores de los que no se dispone de información, como son las propiedades del material de la junta de estanqueidad o el ajuste boca-cierre y como afecta el par de apriete aplicado.

Resistencia a la presión interna. Se realiza la prueba de presión hidráulica, sometiendo a las muestras ensayadas a una sobrepresión con agua durante **30 minutos**. El valor de la presión de prueba se ha calculado a partir del valor de la presión de vapor de la mezcla peligrosa o de sus componentes a 50 °C o estableciendo un valor máximo de presión entre 100 kPa y 250 kPa, siendo un valor entre 150 y 200 kPa el rango adecuado para productos inflamables (disolventes y pinturas).



Figura 8. – Fallo en el ensayo de presión interna a la presión de 190 kPa



Figura 9. – Ensayo de presión interna a la presión de 180 kPa

Los fallos más frecuentes tras la caída son roturas localizadas en el reborde de la base tanto delantero como trasero que son los elegidos como puntos críticos. Otros fallos se localizan debajo del asa, y por el cierre pero se descartan por dificultad de simulación numérica.



Figura 10. – Fallo en el ensayo de presión interna bajo el asa



Figura 11. – Fallo en el ensayo de presión interna en el cierre

5.3 DEFINICIÓN DE LAS ZONAS FRÁGILES DE LOS ENVASES/EMBALAJES ABORDABLES EN UNA SIMULACIÓN NUMÉRICA.

La definición de las zonas frágiles abordables mediante una simulación numérica está marcada por las características del cálculo que se quiere resolver. Debido a ello, se debe hacer la distinción entre los ensayos de caída y el resto.

Los ensayos de caída se resuelven mediante solvers explícitos que aseguran una mayor convergencia del cálculo pero que por otra parte consumen muchos más recursos al realizar el cálculo. Esto repercute directamente en el tiempo de simulación y no hace viable un cálculo en detalle al completo de envases de grandes dimensiones.

Así pues, la simulación de ensayos de caída en detalle para envases de dimensiones reducidas es más funcional que para envases de dimensiones considerables.

Para que la simulación sea una herramienta práctica con los envases de dimensiones más grandes se puede optar por distinguir en qué zonas se esperan grandes deformaciones y tensiones elevadas. Esas zonas frágiles del envase se pueden modelar con mayor detalle que el resto de zonas del envase.

Esta estrategia puede suponer un ahorro de tiempo siempre que los resultados no sean relevantes en las zonas poco detalladas. En ese caso se debería modificar el modelo de cálculo con el consiguiente consumo de recursos.

El resto de ensayos (presión interna y apilamiento) son abordables mediante cálculos quasi-lineales. En este tipo de modelos de cálculo las características de las cargas aplicadas son de tipo estático y las no linealidades están introducidas solamente por parte del comportamiento del material plástico.

Por tanto, dependiendo del tipo de ensayo que se pretenda simular se puede abordar el problema para obtener una solución en detalle al completo o parcial.

En el caso de los envases disponibles en el proyecto las zonas abordables para detallar en la simulación numérica serían las siguientes:



Figura 12. –Reborde delantero



Figura 13. –Reborde trasero



Figura 14. – Cierre

Por disponibilidad de geometría 3D, tamaño y selección de material se escogen los envases JOPI 5 L y JOPI 10 L. Al tratarse de unos envases de tamaño medio se considera realizar la simulación numérica abordando el envase en su totalidad.

COQUIMMA
 E4 Análisis de resultados y conclusiones



Figura 15. – Envase JOPI 5 L



Figura 16. – Envase JOPI 10 L

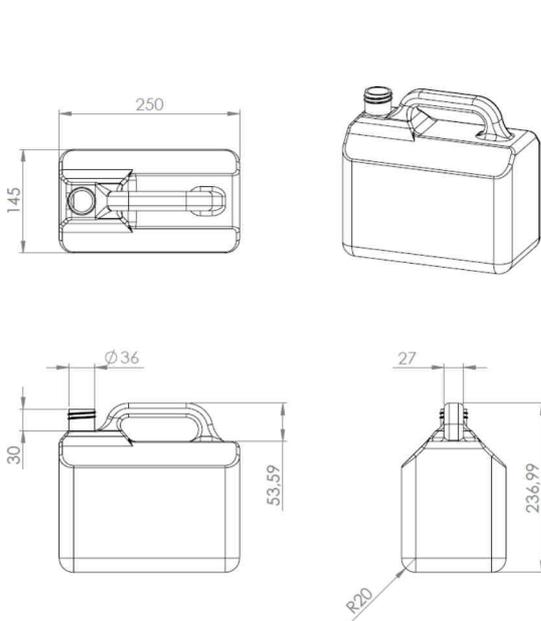


Figura 17. – Planos envase JOPI 5 L

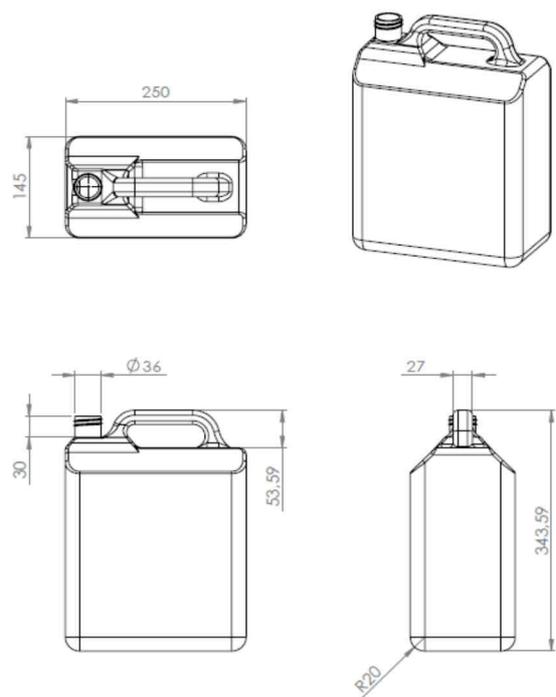


Figura 18. – Planos envase JOPI 10 L

5.4 DISEÑO DE EXPERIMENTOS MEDIANTE SOFTWARE HYPERSTUDY

Los envases escogidos para realizar el modelo de simulación de elementos finitos son los de 5 y 10 litros de JOPI. Los dos envases comparten la misma filosofía de diseño en la zona del asa, en el tapón y en los refuerzos de la base, así como los laterales.

En la primera fase se simplifica el modelo eliminando redondeos y otros detalles de pequeñas dimensiones que no influirán significativamente en el comportamiento resistente del envase pero sí que influyen en el proceso de generación del modelo de elementos finitos y en los posteriores procesos de cálculo y análisis de resultados.

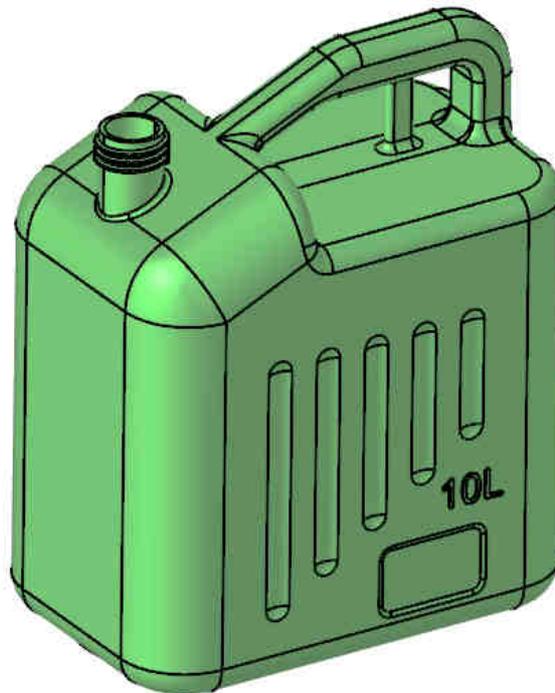


Figura 19. – Modelo de simulación

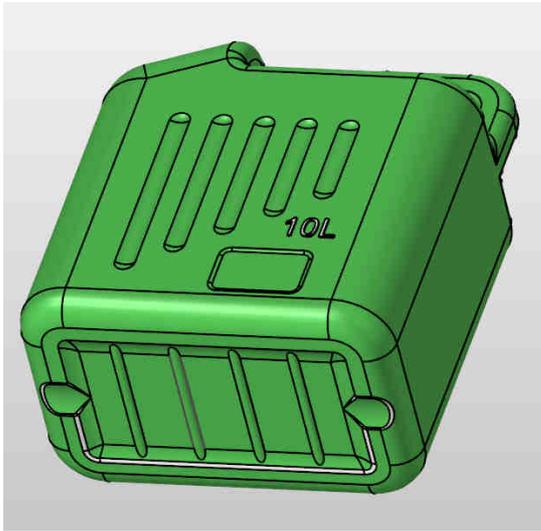


Figura 20 – Primera fase modelo inicial



Figura 21 – Modelo eliminando redondeos

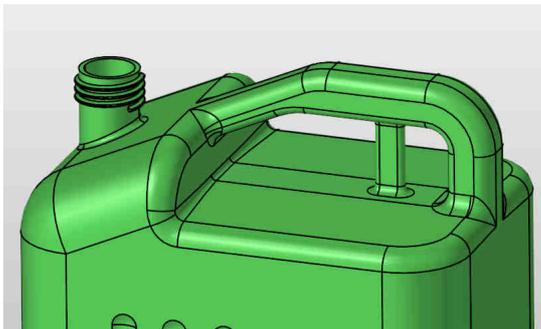


Figura 22 – Primera fase modelo inicial

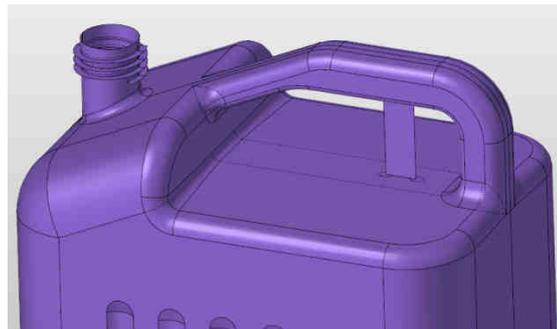


Figura 23 –Modelo eliminando redondeos

El mallado se realiza con elementos 2D que permiten disminuir el número de elementos agilizando el cálculo y facilitando la definición del volumen del líquido.



Figura 24 – Mallado con elementos 2D –
Envase JOPI 10 L



Figura 25 – Mallado con elementos 2D –
Envase JOPI 5 L

El material de fabricación es PEAD Alcudia 55050 de Repsol para ambos envases.

Las propiedades mecánicas a temperatura ambiente están disponibles en la ficha del material:

PROPIEDADES	VALOR	UNIDAD
General		
Índice de fluidez (190°C, 5kg)	0.25	g/10 min
Índice de fluidez (190°C, 21.6kg)	5.5	g/10 min
Densidad a 23°C	955	kg/m ³
Mecánicas		
Resistencia a la tracción en el punto de rotura	38	MPa
Alargamiento en el punto de rotura	900	%
Resistencia a la tracción en el punto de fluencia	28	MPa
Módulo elástico de flexión	1350	MPa
Otras		
Temperatura de reblandecimiento Vicat (carga 10 N)	128	°C
Dureza, Shore D	64	°
Resistencia a la fisuración en medio tensioactivo (ESCR) (F ₅₀)	> 200	h

Figura 26 – Nota técnica REPSOL PEAD Alcudia 55050^{xv}

Para establecer el comportamiento resistente del HDPE y considerar la influencia de la temperatura se parte de curvas disponibles en bibliografía.

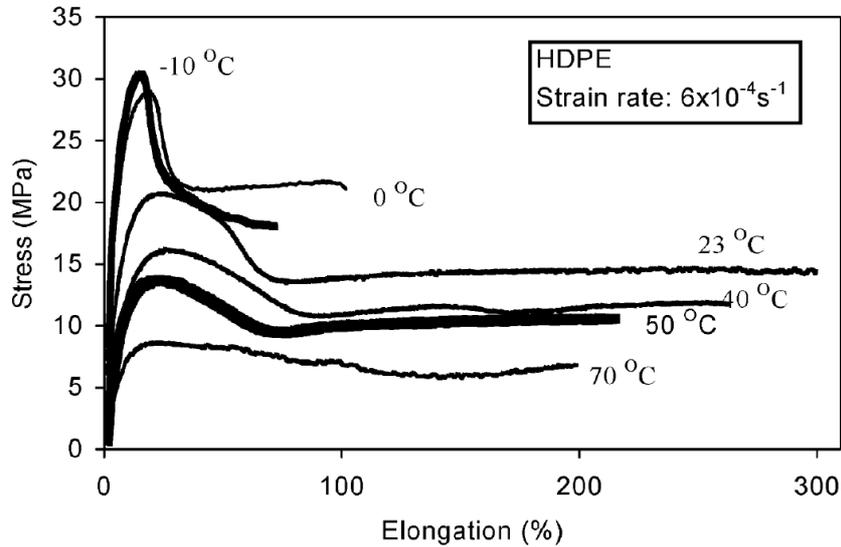


Figura 27 – Efecto de la temperatura en las propiedades del HDPE^{xvi}

Para adaptar el efecto de la temperatura al comportamiento mecánico se utilizan las ecuaciones propuestas en el estudio considerado. Estas ecuaciones sirven para corregir los valores del módulo elástico y el límite elástico de material.

$$\sigma_{ys} = 112 \cdot 85 - 0 \cdot 305T \quad 263 \text{ K} \leq T \leq 343 \text{ K}$$

$$E(T) = 3912 \cdot 8 - 11T$$

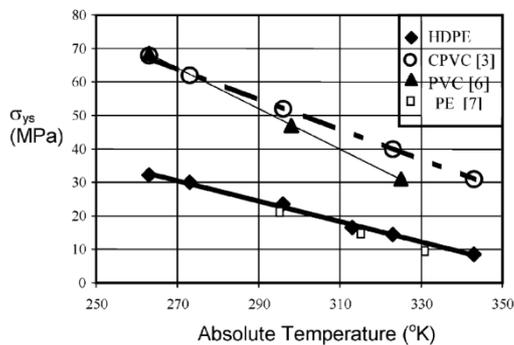


Figura 28 – Efecto de la temperatura en límite elástico^{xvii}

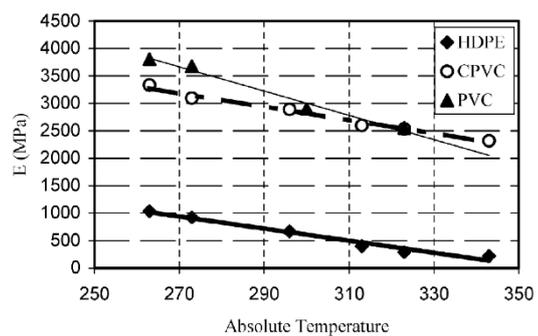


Figura 29 – Efecto de la temperatura en módulo elástico³

5.4.1 RESISTENCIA AL IMPACTO POR CAÍDA LIBRE

Para este tipo de ensayo la simulación se tiene que realizar mediante software de cálculo explícito para problemas no lineales con cargas dinámicas.

El ensayo de resistencia al impacto consta de caída libre en tres posiciones para las cuales hay que adaptar las condiciones del modelo de cálculo. Dichas condiciones dependen de la inclinación y de la superficie de llenado.

- **Inclinación.** El ensayo se realiza sobre las tres posiciones especificadas en el apartado 2.2 (reborde delantero, reborde trasero y cierre). Para determinar la inclinación se necesita la posición del centro de gravedad y del punto de impacto del reborde o del tapón. Para obtener la posición se traza el plano que pasa ambas posiciones y se inclina hasta la vertical.
- **Superficie de llenado.** La superficie de llenado viene dada por la capacidad de llenado y por la inclinación calculada en el punto anterior, siendo la capacidad de llenado del 98% de la capacidad a rebose. Dicha capacidad de rebose se establece para cada modelo tipo de envase según se describe en el entregable E2 apartado 2.1.1.

Se parte del volumen completo de la garrafa y se corta por el plano horizontal de la posición correspondiente. La altura del plano se ajusta para cumplir con el volumen objetivo de la capacidad de llenado.

A continuación se muestra el proceso con los modelos de garrafas JOPI de 5 y 10 litros:



Figura 30 – Garrafa JOPI 10 litros



Figuras 31, 32 y 33 – Posiciones para el ensayo de caída libre para Garrafa JOPI 10 litros

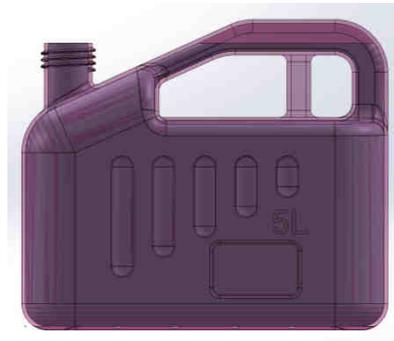


Figura 34 – Garrafa JOPI 5 litros



Figuras 35, 36 y 37 – Posiciones para el ensayo de caída libre para Garrafa JOPI 5 litros

Una vez definidas las condiciones anteriores se puede posicionar el envase en el cálculo y se modela la superficie que sirve para definir el nivel del líquido contenido en el interior. Para completar el modelo, se genera el volumen de control que sirve para definir las propiedades del contenido del envase y se define la superficie de impacto.

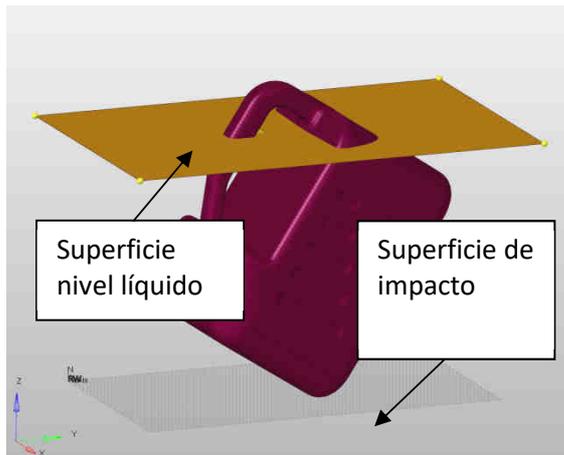


Figura 38 – Definición de nivel del líquido y superficie de impacto

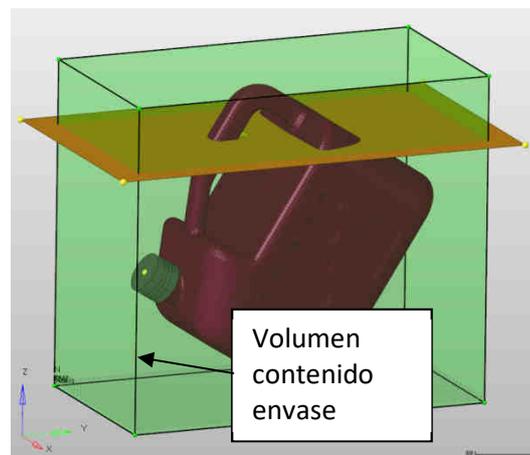


Figura 39 – Definición del volumen contenido en el envase

La altura de caída del ensayo, de acuerdo con el apartado 2.2, es de 1,2 metros. En el modelo de cálculo se fija la distancia entre la superficie de impacto y el envase al mínimo posible respetando que no exista interferencia entre ambos elementos. El ajuste de la altura de caída se realiza asignando la velocidad inicial del modelo a la correspondiente del momento del impacto para la altura considerada. De esta manera se aligera el propio cálculo y el postproceso de resultados. Además, si fuera necesario, se podría realizar el ajuste de diferentes alturas para un mismo modelo de envase cambiando solamente el valor de la velocidad.

El cálculo de la velocidad se realiza a partir de la ecuación de la posición de un movimiento uniformemente acelerado, donde los datos de partida son:

Altura del ensayo de caída: $\Delta S = 1,2$ m (aprox)

Aceleración: $a = 9,8$ m/s²

Velocidad inicial: $V_0 = 0$ m/s.

$$\Delta S = V_0 \cdot t + \frac{1}{2} \cdot a \cdot t^2$$

Tiempo de caída hasta el impacto:

$$t = \sqrt{\frac{\Delta S \cdot 2}{a}} = 0,49487s$$

Y por tanto la velocidad antes del impacto es la siguiente:

$$V = a \cdot t = 9.8 \cdot 0.49487 = 4,8497 \text{ m/s}$$

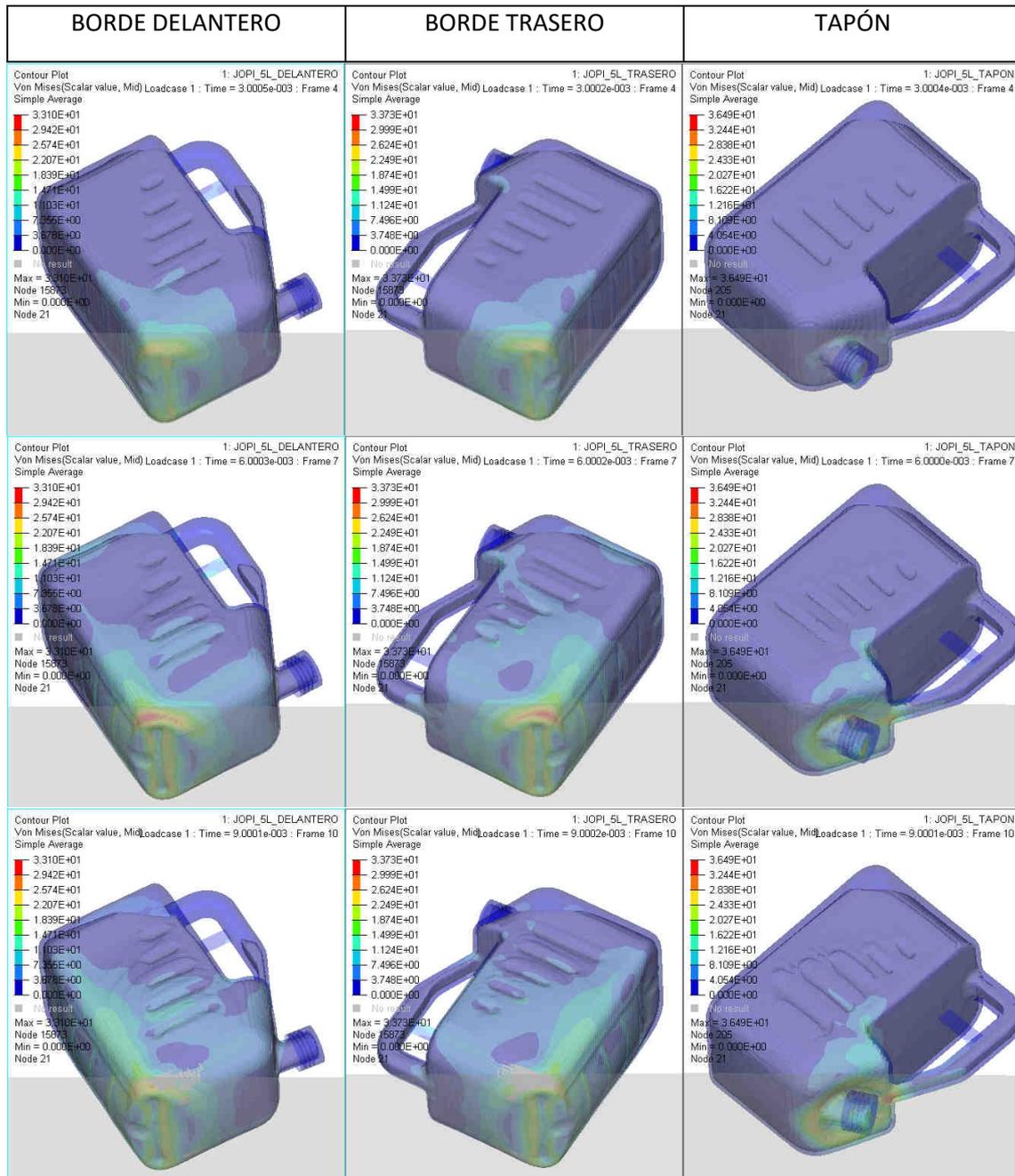
COQUIMMA

E4 Análisis de resultados y conclusiones

Por otra parte, las características del material se adaptan a la temperatura del ensayo que es aproximadamente de -18°C.

Los resultados de la simulación permiten analizar la evolución de la tensión de Von Mises en el transcurso del impacto. Las zonas de mayor tensión son las que necesitan ser reforzadas.

JOPI 5L



COQUIMMA
E4 Análisis de resultados y conclusiones

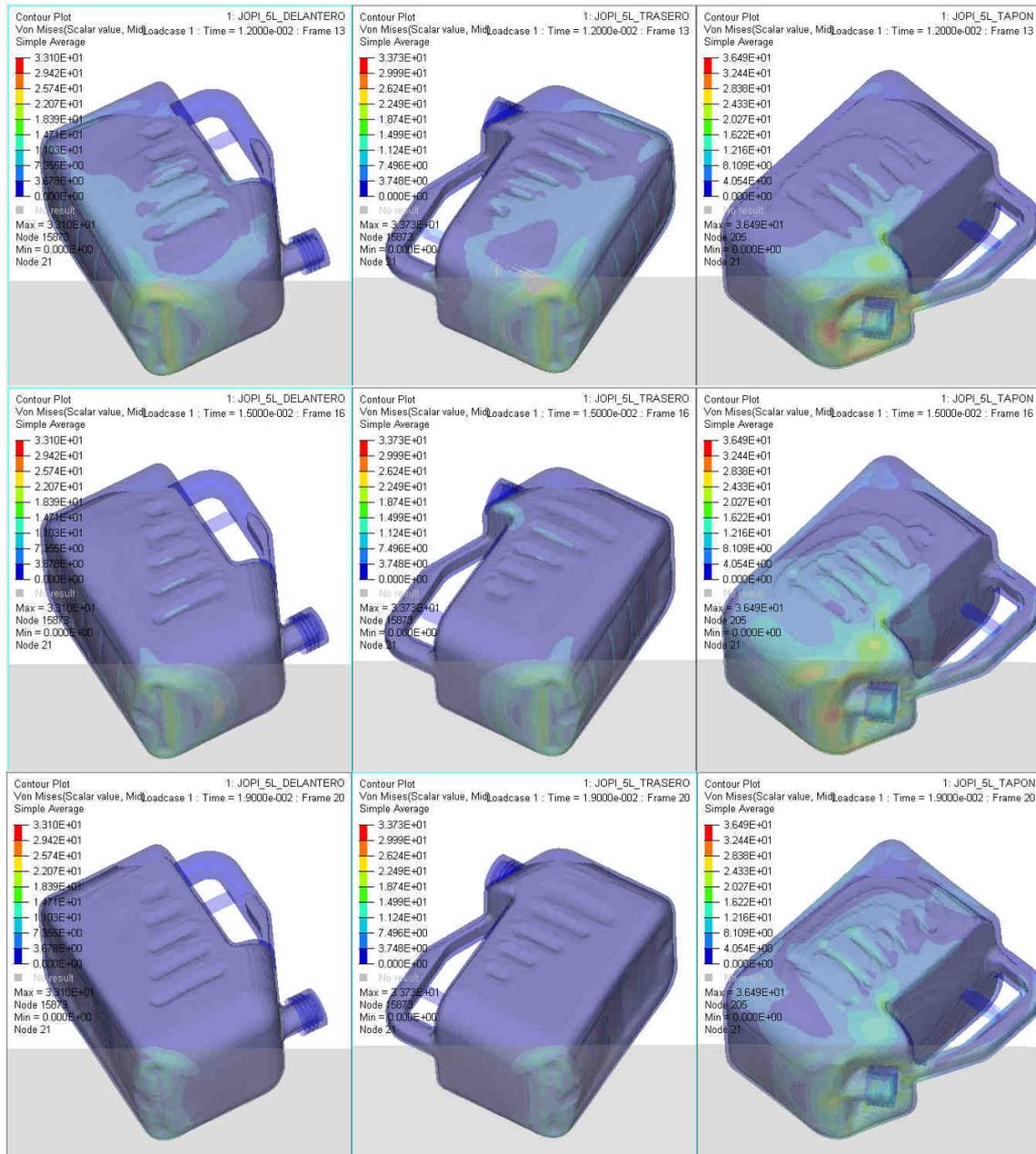
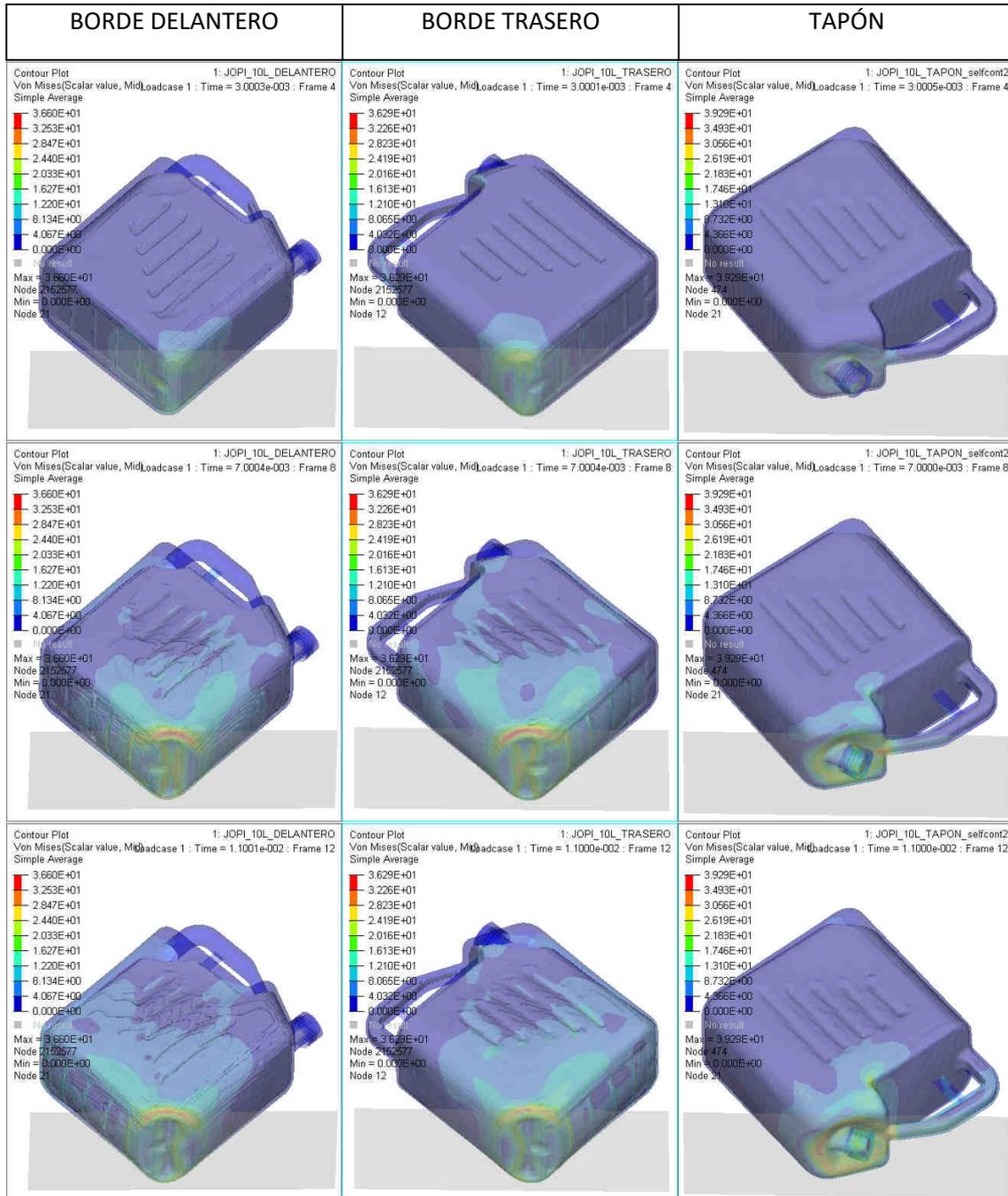


Figura 40 – Resultados de simulación JOPI 5 L

COQUIMMA
E4 Análisis de resultados y conclusiones

JOPI 10L



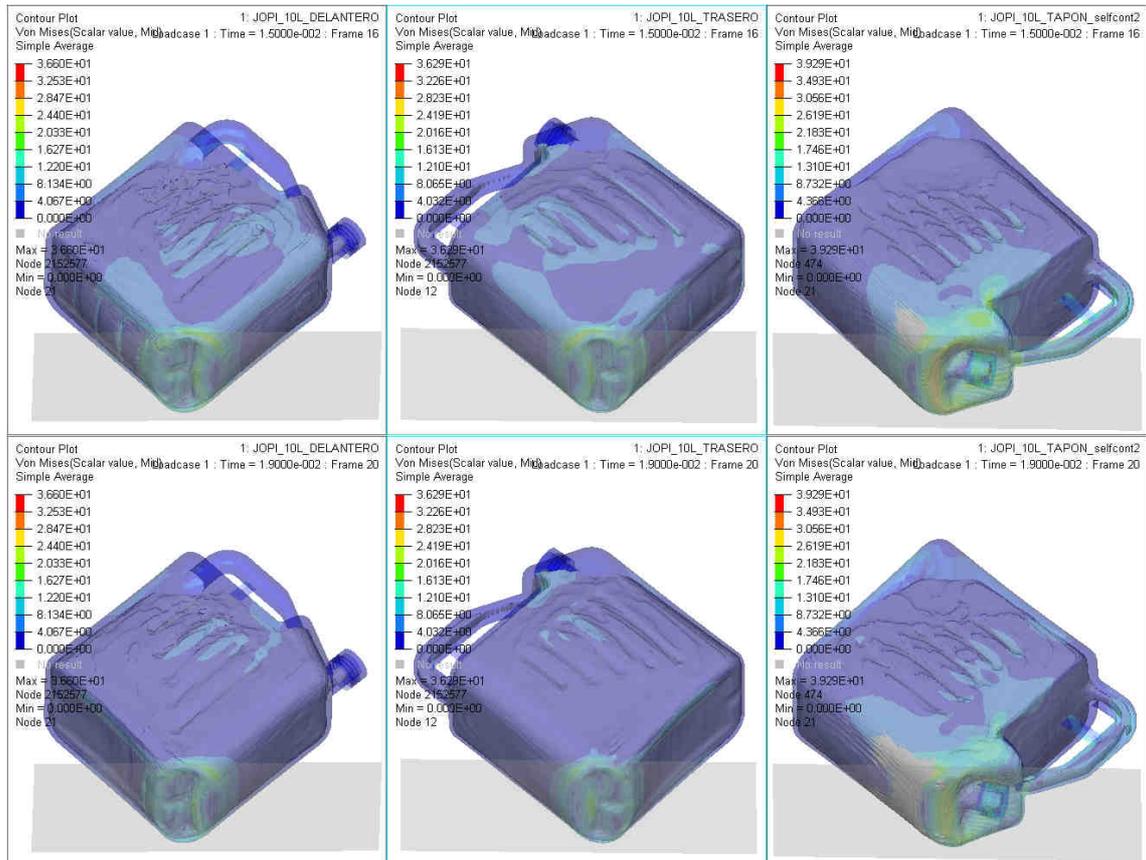


Figura 41 Resultados de simulación JOPI 10 L

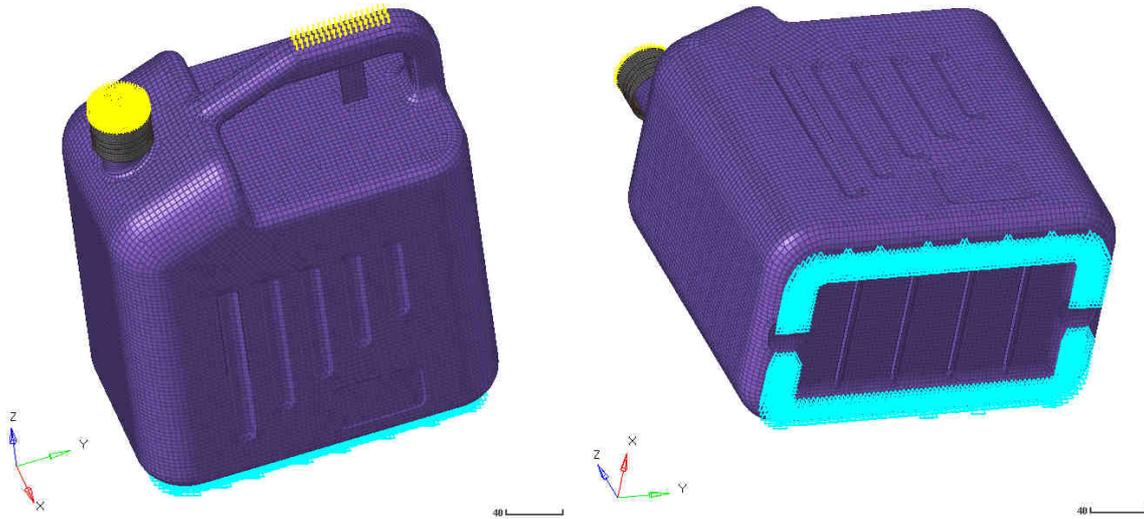
5.4.2 RESISTENCIA AL APILAMIENTO

La construcción del modelo de simulación para el ensayo de resistencia al apilamiento se realiza aplicando la fuerza equivalente a la carga aplicada en las zonas de contacto. Es decir, en la parte superior del cierre (tapón) y en la cara horizontal más elevada del asa.

Este tipo de ensayo se puede simular mediante un análisis quasi-lineal con cargas y restricciones estáticas y considerando el comportamiento plástico del material.

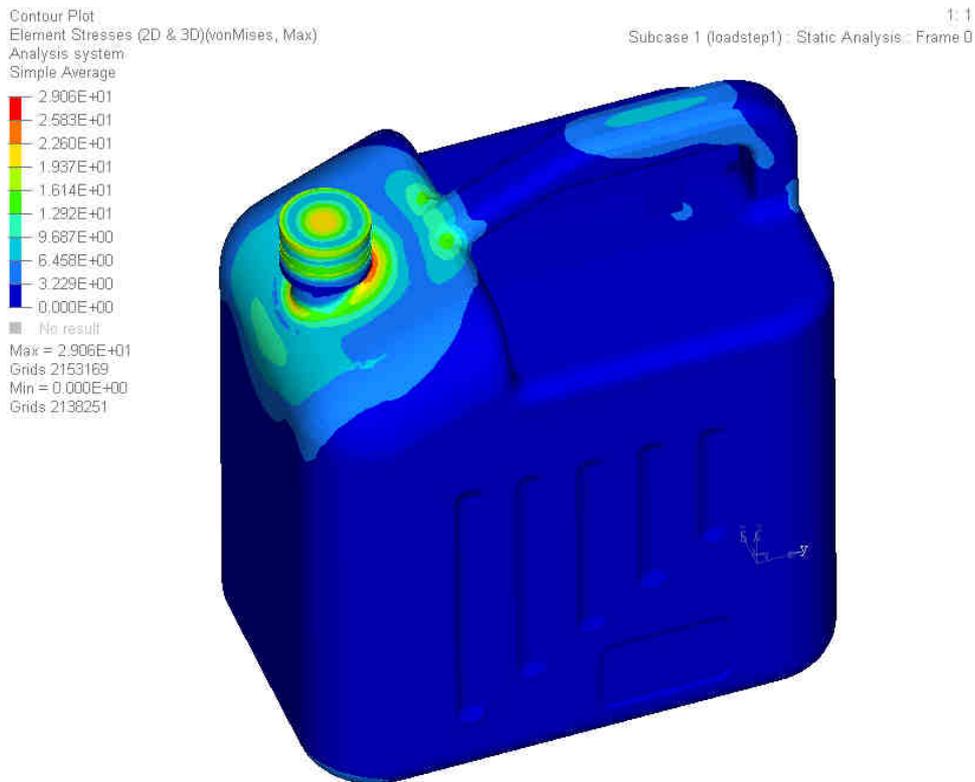
La restricción del modelo se aplica en la base fijando todos los nodos del envase en contacto con el suelo.

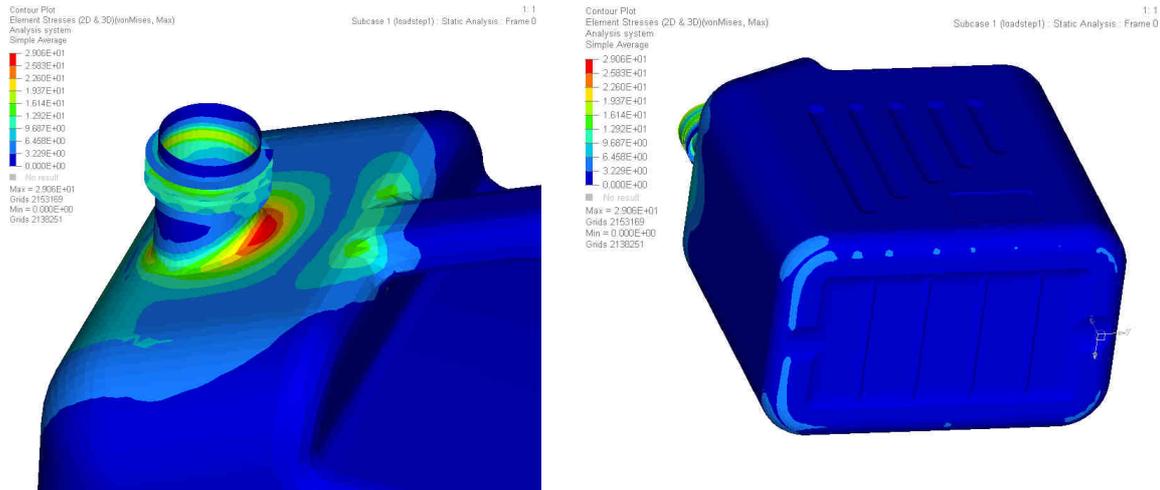
COQUIMMA
E4 Análisis de resultados y conclusiones



Figuras 42 y 43 – Nodos del envase en contacto con el suelo

Los resultados obtenidos muestran tensiones elevadas en la zona del tapón y en el cuello del envase:





Figuras 44, 45 y 46 – Resultados obtenidos en el modelo de resistencia al apilamiento

5.4.3 RESISTENCIA A LA PRESIÓN INTERNA

La simulación del ensayo de presión interna se plantea utilizando un modelo quasi-lineal al igual que en el de apilamiento.

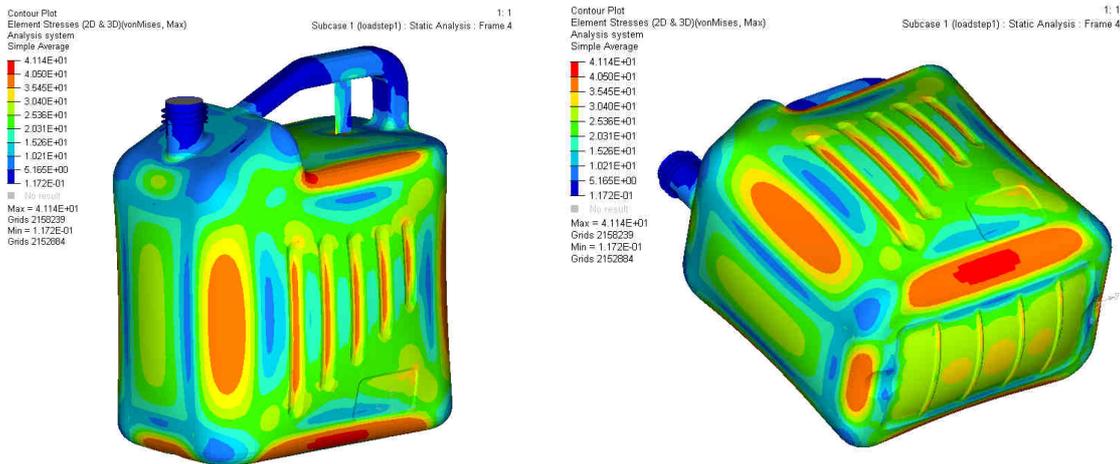
Se aplican 190 kPa en toda la cara interna de la garrafa y se restringe la zona de la boca.



Figura 47 – Envase JOPI 10 L zonas del envase donde se aplican 190 kPa.

COQUIMMA
E4 Análisis de resultados y conclusiones

Los resultados muestran una tensión muy elevada en los laterales del envase y existe un punto de concentración de tensión en la esquina de unión de la cara vertical con la horizontal de la zona del asa.



Figuras 48 y 49 – Zonas de tensión en el modelo de presión interna



Figuras 50 –Ensayo real donde se produce fallo en presión interna. La zona de rotura corresponde a de la zona de mayor tensión calculada (rojo oscuro).

5.5 OPTIMIZACIÓN

La fase de optimización consiste en considerar los casos de carga desarrollados en el apartado anterior y proponer soluciones que cumplan con el objetivo de tensión máxima y a la vez trate de reducir el uso de material ajustando el espesor.

El primer método de optimización trata de buscar un espesor homogéneo para todo el envase. Se fija un objetivo de tensión máxima de 35 MPa y el proceso de optimización propone un espesor dentro de un rango dado que cumpla con el objetivo en todos los casos de carga.

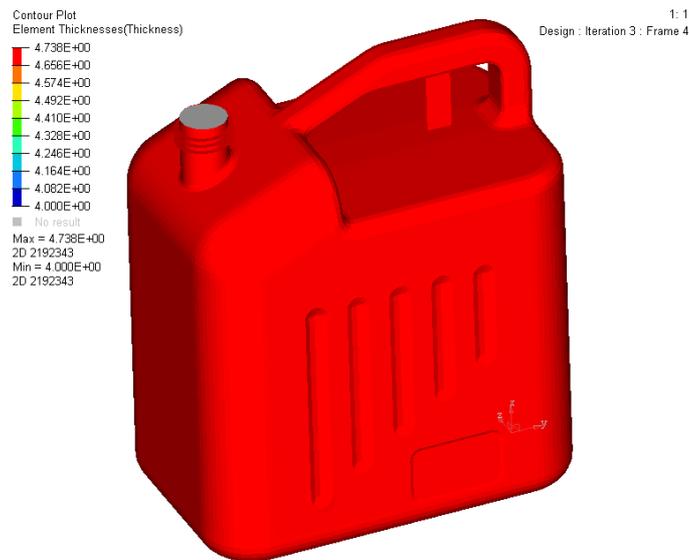


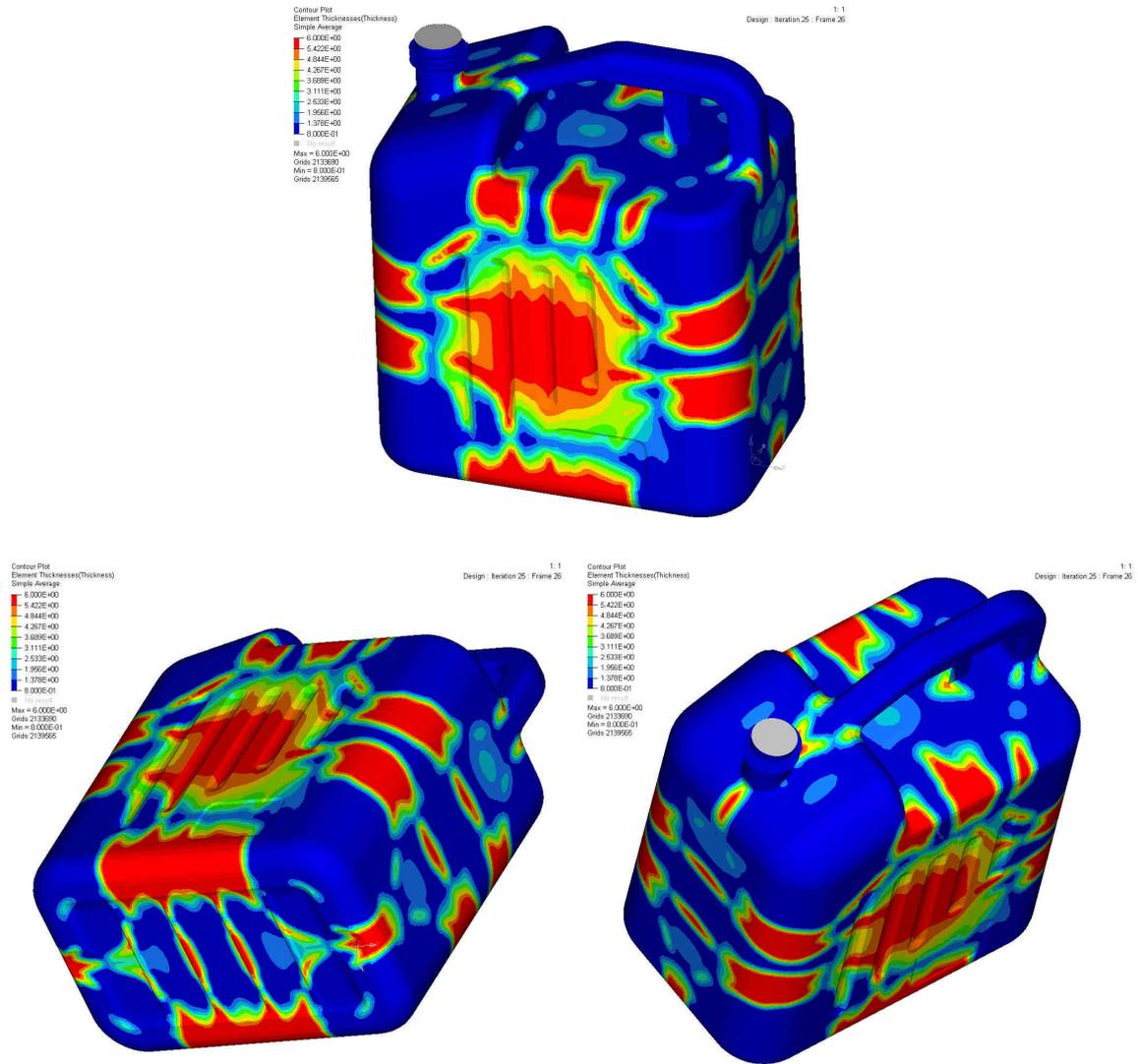
Figura 51 – Distribución de espesores en el envase

Dependiendo del factor de seguridad que se quiera aplicar se puede modificar el objetivo de tensión con el consiguiente aumento o disminución de espesor y la posible rotura en el caso más crítico si se supera la tensión máxima teórica del material. Por otra parte, la consideración de distintas cargas de aditivo en el material pasa por variar el objetivo de tensión máxima.

Adicionalmente se propone un cálculo de optimización considerando variaciones de espesor en un mismo modelo de envase. Con este cálculo se asegura un reparto del material en las zonas críticas minimizando el espesor necesario para cumplir los requisitos de carga de los diferentes ensayos.

El rango de espesor utilizado comienza en 0,8 mm hasta 6 mm y se distribuye en la totalidad de la superficie de la garrafa.

COQUIMMA
E4 Análisis de resultados y conclusiones



Figuras 52, 53 y 54 – Configuraciones de optimización

En todas las configuraciones de optimización hay que tener en cuenta que si el objetivo de tensión máxima no es compatible con el espesor máximo el resultado da un resultado inviable.

6 ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Para validar el método se ha contrastado la simulación numérica con los valores experimentales, con el objetivo de extrapolar resultados a diversas familias de productos.

En este punto es importante señalar que una de las mayores dificultades a la hora del desarrollo del simulador matemático ha sido relacionar varias variables de entrada (espesores, líquidos patrones, etc.) con alguna de salida (aumento de masa, etc.) y poder plantear una relación.

Finalmente, con el conocimiento obtenido se ha elaborado una guía de diseño de envases plásticos para mercancías peligrosas.

6.1 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS Y VALIDACIÓN DEL MODELO A PARTIR DE LOS ENSAYOS EN EL LABORATORIO REALIZADOS Y OPTIMIZACIÓN DEL MODELO.

Los resultados del proyecto, alineados con los objetivos planteados son:

- Relación de los productos químicos tipo agrupados por familias empleados en industria metal mecánica, mueble y afines.

Para ello se han distinguido dos grupos de productos químicos según el Sector Metal-Mecánico y Mueble.

- Industria Metalmecánica: Líquidos corrosivos (ácidos y bases), disolventes para desengrase de piezas metálicas.
- Industria del Mueble: De las familias de pinturas (barnices, pigmentados, tintes, ...) o productos relacionados con las pinturas (disolventes, diluyentes, imprimaciones, catalizadores, ...) empleadas en la industria del mueble , madera y afines, las *pinturas en base poliuretano* y disolventes orgánicos apropiados son las más empleadas.

- Materiales que componen habitualmente los envases y embalajes plásticos.

La inmensa mayoría de los envases plásticos para líquidos utilizados en el sector químico en general, y mueble y metalmecánico en particular, se fabrican a base a polietileno de alta densidad (HDPE). Esto es debido principalmente a la alta resistencia química del polietileno a los productos químicos.

Teniendo en cuenta este dato, el ensayo acelerado de compatibilidad química se diseñó exclusivamente para polietileno, por tanto los resultados obtenidos no son de aplicación para otro tipo de plásticos.

- Metodología para la evaluación de la compatibilidad química de los recipientes para los productos químicos.

La evaluación de las propiedades críticas de compatibilidad se ha determinado en base a las restricciones reglamentarias para envases plásticos de polietileno de alta densidad. Se ha utilizado el método acelerado (28 días a 40°C llenos los envases con líquidos patrones) que simula un almacenamiento de 6 meses, mínimo para probar la suficiente compatibilidad química de los líquidos peligrosos a contener. Los líquidos patrones probados o aceptados han sido: solución tensoactiva, ácido acético, acetato de butilo normal, mezcla de hidrocarburos (white spirit), ácido nítrico y agua.

Los envases elegidos para realizar los ensayos de laboratorio han sido cuñetes o jerricanes plásticos de varias capacidades 10-20 L, según código de Naciones Unidas (3H1).

Tras el método acelerado se han realizado los ensayos prescritos de resistencia mecánica: caída, apilamiento, presión interna y estanqueidad para cada uno de los líquidos patrones probados.

La normativa internacional que se ha tenido en cuenta para evaluar los envases para mercancías peligrosas respecto a la compatibilidad química es: ADR, RID, IMDG, OACI, IATA y UNE-EN ISO 13274:2005.

- Estudio del comportamiento en compatibilidad química de los recipientes en contacto con productos químicos en relación al espesor de las muestras la adsorción.

No se ha observado aumento o disminución de espesor apreciable tras el acondicionamiento acelerado.

No se ha podido establecer una correlación entre la resistencia a la compatibilidad química con los líquidos patrones y el espesor de los envases de polietileno.

- Estudio de la relación adsorción – espesor – degradación de los recipientes tras periodos prolongados de tiempo en condiciones severas de temperatura.

Utilizando el método acelerado de compatibilidad química, se ha observado una mayor adsorción del material plástico de PE para los líquidos patrones white spirit (WS) y acetato de butilo normal (AB).

Para el ácido nítrico (AN) se ha observado una oxidación del interior de los envases de PE, caracterizada por el amarilleamiento de los mismos, que en general no ha afectado a la resistencia mecánica de los envases para el grado de polietileno probado, habituales en el mercado.

- Obtención de un modelo de simulación numérica para la estimación de zonas frágiles en los envases fabricados.

Se ha estudiado la posibilidad de modelizar partes de los envases para reducir tiempo de cálculo. A partir de los estudios realizados se ha visto conveniente hacer la simulación entera del envase.

Como la tipología de envase elegida es pequeña, se eligió como capacidad hasta unos 20-25 l, como normalmente se dispone en el mercado para cuñetes. Jerricanes de más de 30 l no existen prácticamente en el mercado aunque son posibles reglamentariamente hasta como máximo 60 l.

Se han definido las zonas frágiles de cada envase abordable en una simulación numérica. A partir de planos de los prototipos aportados por empresas participantes, se establecieron las condiciones de ensayo tras la compatibilidad a comprobar: Resistencia al impacto por caída libre, Resistencia al apilamiento, Resistencia a la presión interna, con el objeto de comparar los resultados experimentales con los obtenidos de las simulaciones mediante elementos finitos.

Se ha definido el tipo de cálculo para cada tipología de ensayo escogido: caída, presión interna y apilamiento.

Se ha excluido de la modelización el ensayo de estanqueidad por no ser relevante respecto a la resistencia mecánica y para poder simular posibles fugas se tendría que entrar muy en detalle en los componentes del sistema de cierre (boca, junta de estanqueidad, tapa, ...).

De los resultados del análisis se han determinado las zonas más críticas de cada envase estudiado:

- En las caídas sobre reborde se obtienen deformaciones similares a las obtenidas en los resultados del laboratorio, mientras que en las realizadas directamente sobre el cierre no.
- En presión interna se han obtenido zonas críticas similares a las obtenidas en los ensayos de laboratorio.
- En el ensayo de apilamiento se han visto deformaciones similares a las del laboratorio.

El modelo matemático no refleja que las zonas de unión de fabricación (soldadura de las dos partes del molde) tiene una resistencia mecánica menor que el resto del material del envase.

Por lo tanto, podemos utilizar la optimización en varios sentidos:

- Proponer un espesor homogéneo optimizado.
- Ajustar o redistribuir el espesor para obtener un envase con menor gramaje pero capaz de cumplir los requisitos reglamentarios, teniendo en cuenta las zonas críticas.
- Evitar las zonas agudas no redondeadas, puesto que en esos lugares aumentan las tensiones produciendo en general roturas en los ensayos reglamentarios.

- Guía de diseño de envases plásticos para mercancías peligrosas.

La “Guía de Diseño de Envases Plásticos para Mercancías Peligrosas” describe los pasos a seguir desde la concepción del diseño hasta conseguir la contraseña que habilita poder aplicar el marcado reglamentario a los envases para poder comercializarlos. Permitirá a las empresas interesadas en realizar una certificación de tipo, conocer previamente el proceso global, minimizando costes y tiempos.

6.2 RESUMEN DE LAS CONCLUSIONES FINALES QUE HAN SERVIDO DE PARTIDA PARA LA REALIZACIÓN DE LA GUÍA DE DISEÑO

Las conclusiones finales a partir de los resultados obtenidos se han utilizado como referencia para la realización de la guía de diseño:

- En los sectores metalmecánico, madera, mueble y afines se utilizan productos químicos líquidos pinturas en base poliuretano, líquidos corrosivos y disolventes, clasificados como mercancías peligrosas para el transporte, envasados en cuñetes o jerricanes de plástico habitualmente entre 10-20 L de *polietileno de alta densidad (HDPE)*.
- La normativa internacional que deben cumplir los envases para mercancías peligrosas respecto a la compatibilidad química es: ADR, RID, IMDG, OACI, IATA y UNE-EN ISO 13274:2005.
- En compatibilidad química se ensayaron diversos cuñetes de HDPE de varias capacidades entre 10 -20 L. Se estableció el ensayo acelerado con líquidos patrones (Solución tensoactiva, Ácido acético, Acetato de butilo normal, Mezcla de hidrocarburos (white spirit), Ácido nítrico) debido a la gran variabilidad de productos químicos existentes en el mercado.
- No se observa una correlación directa entre la resistencia a la compatibilidad química y el espesor de los envases.
- Se han definido zonas frágiles en cada envase abordable en una simulación numérica. A partir de planos de los prototipos aportados por empresas participantes, se pueden establecer las condiciones de ensayo tras la compatibilidad a comprobar: Resistencia al impacto por caída libre, Resistencia al apilamiento, Resistencia a la presión interna.
- La resistencia de un envase plástico a los ensayos reglamentarios para un mismo grado de polietileno depende principalmente del diseño del mismo: espesor, geometría, ...
- La simulación obtiene resultados similares a los obtenidos en el laboratorio, pero hay que prestar atención a las zonas de unión (soldadura).
- El modelizado de simulación de envases es una herramienta que posibilita la optimización en el proceso de diseño de un envase previo a su fabricación.

7 OTROS ASPECTOS DE INTERÉS.

Los resultados del proyecto y las conclusiones finales son el punto de partida utilizado para la realización de la guía de diseño.

Podemos concluir a partir de su elaboración que:

- La guía de diseño es una herramienta útil para optimizar la fabricación de envases plásticos para mercancías peligrosas, cumpliendo los requisitos reglamentarios y minimizando costes.
- La utilización de la guía de diseño de envases plásticos para mercancías peligrosas puede aumentar de la seguridad en las empresas usuarias de productos químicos, por disminución de incidencias o accidentes que se originan en los envases y embalajes durante su manipulación, transporte y almacenamiento.
- Otras guías de diseño existentes se basan en criterios genéricos y descriptivos de los distintos tipos de envases/embalajes destinados a informar a los usuarios de las distintas posibilidades existentes en el mercado o enfocados en evitar los riesgos exigentes en la distribución.

Otras guías de diseño de envases encontrados en internet:

- Guía de criterios de calidad y puntos de control en el diseño de envases y embalajes plásticos. AIMPLAS. IMPIVA y el Fondo Europeo de desarrollo regional dentro de las ayudas al II Plan de Competitividad de la Empresa Valenciana 2011.
- Guía práctica de diseño de envases y embalajes para la distribución de productos. ITENE. ECODISPACK. Programa de Promoción del Diseño 2007. N°Exp. IMPCA/2007/1.

ⁱ GONZÁLEZ MARTÍN, JESÚS; “La pintura como recubrimiento protector”. Antonio Madrid Vicente, Editor, 1ª edición (07/1993). Capítulos 1 y 3.

ⁱⁱ Recubrimientos superficiales en las industrias del mueble. AIDIMA Mayo 1993.

ⁱⁱⁱ PIRINGER, O.G.; BANER, A.L. “Plastic Packaging Interactions with Food and Pharmaceuticals”, 2008, 2ª Ed., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

^{iv} SCHELLENBERG, J.; FIENHOLD, G. “Environmental Stress Cracking Resistance of Blends of High-Density Polyethylene with other polyethylenes”, Polymer Engineering and Science, 1998, Vol. 38, p.1413-1419.

^v MURANO, M.; AKCELRUD, L. “Polyethylene blends: A correlation between morphology and environmental resistance”, Polymer Degradation and Stability, 2008, Vol. 93, p.43-49.

^{vi} PINHEIRO, L.A.; CHINELLATO, M.A.; CANEVAROLO, S.V. “The role of chain scission and chain branching in high density polyethylene during thermo-mechanical oxidation”, Polymer Degradation and Stability, 2004, Vol. 86(3), p.445-453.

^{vii} BOLDIZAR, A.; JANSSON, A.; GEVERT, T.; MÖLLER, K. “Simulated recycling of post-consumer high density polyethylene material”, Polymer Degradation and Stability, 2000, Vol. 68(3), p.317-319.

^{viii} STEFANOVSKI, V.; KOSIOR, E.; MASOOD, S.; IOVENITTI, P.; SBARSKI, I., “Development of high quality recycled polyethylene resins for the replacement of virgin resins”, ANTEC 2001 Technical Conference, SPE, 2001, p. 2726–2730.

^{ix} **ADR:** Acuerdo Europeo sobre Transporte Internacional de Mercancías Peligrosas por Carretera. Reglamento edición 2017, aplicable a partir del 1 de enero de 2017. Capítulos 4,1 y 6.1.

^x **RID:** Reglamento Relativo al Transporte Internacional por Ferrocarril de Mercancías Peligrosas. Reglamento edición 2017, aplicable a partir del 1 de enero de 2017. Capítulo 4,1 y 6.

^{xi} **IMDG**: Código Marítimo internacional de Mercancías Peligrosas Enmienda 38-16 (Edición 2016).

^{xii} **OACI**: Instrucciones técnicas para el Transporte sin riesgo de Mercancías Peligrosas por vía aérea. Edición 2017-2018 (OACI Doc 9248).

^{xiii} **IATA**: Asociación del Transporte Aéreo Internacional. Reglamento sobre mercancías peligrosas, 59ª edición de 2018.

^{xiv} **UNE-EN ISO 13274:2014** Envases y embalajes. Envases y embalajes para el transporte de mercancías peligrosas. Ensayo de compatibilidad química para envases, embalajes y GRG de plástico. (ISO 13274:2013).

^{xv} NOTA TÉCNICA REPSOL PEAD ALCUDIA 55050

^{xvi} Effect of temperature on tensile properties of HDPE pipe material. N. Merah*, F. Saghir, Z. Khan and A. Bazoune

^{xvii} Effect of temperature on tensile properties of HDPE pipe material. N. Merah*, F. Saghir, Z. Khan and A. Bazoune