

**ESTUDIO EN LA DEPENDENCIA DE LA NATURALEZA QUÍMICA Y FÍSICA DE
LOS PIGMENTOS Y COLORANTES EN LA CALIDAD Y PROCESABILIDAD DE
LOS CONCENTRADOS DE COLOR BASADOS EN PET.**

MAURICIO MEJÍA GÓMEZ

**Universidad EAFIT
Departamento de Ingeniería
Medellín
2017**

**ESTUDIO EN LA DEPENDENCIA DE LA NATURALEZA QUÍMICA Y FÍSICA DE
LOS PIGMENTOS Y COLORANTES EN LA CALIDAD Y PROCESABILIDAD DE
LOS CONCENTRADOS DE COLOR BASADOS EN PET.**

MAURICIO MEJÍA GÓMEZ

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
MASTER EN INGENIERIA**

Asesor

Mag. OMAR ESTRADA

**Universidad EAFIT
Departamento de Ingeniería
Medellín
2017**

Nota de Aceptación:

Firma presidente del Jurado

Firma jurado

Medellín, Día 17 Mes 10 de 2017

Dedico esta tesis de maestría a Dios, su presencia permanente es de gran importancia para mí.

A mi esposa e hija, son de gran inspiración en todo lo que emprendo.

A mi madre por ser la persona que más me comprende, apoya y alienta a emprender este tipo de metas, además por su infinito amor, que ahora experimento por mi hija.

A mis amigos del mundo de la transformación de plásticos, sus inquietudes, consultas, soportes y trabajo en conjunto, dan como resultado el entender un poco más los fenómenos ocurridos en los procesos de color del plástico.

Quiero agradecer a la empresa Sumicolor S.A. por el apoyo en la realización de la experimentación de esta tesis, suministro de materiales, uso de herramientas, equipos, maquinaria y recurso humano. Sin estos no sería posible la conclusión de este trabajo.

Al grupo de trabajo de Sumicolor S.A. son de gran ayuda para sacar adelante ideas como esta.

A la empresa Enka de Colombia S.A. por la realización de los ensayos de viscosidad intrínseca.

Al Personal del Sena Astin Cali, en especial a Andres Peña y Harry Maturana por la realización de las reometrías de torque y las caracterizaciones.

Al grupo de profesionales del ICIPC, en especial al asesor de tesis Omar Estrada, quien con sus buenos consejos, su gran experiencia y conocimiento de los fenómenos ocurridos en los materiales poliméricos y sus procesos, ayudaron en la realización de este trabajo.

CONTENIDO

RESUMEN.....	12
INTRODUCCIÓN.....	13
1. JUSTIFICACIÓN Y DEFINICIÓN DEL PROBLEMA	14
2. ESTADO DEL ARTE.....	15
2.1. PET y mecanismo de degradación	24
2.2. PET y las sustancias que le dan Color	29
2.3. Interacción entre sustancias que dan color y los polímeros.	34
3. OBJETIVOS	35
3.1. Objetivo general	35
3.2. Objetivos específicos	35
4. EXPERIMENTACIÓN.....	36
4.1. Equipos utilizados	36
4.2. Materias primas empleadas.....	44
4.3. Procedimientos de ensayos empleados.	46
4.4. Diseño de experimentos.	48
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS	52
5.1. Determinación del comportamiento de las mezclas en reometría de torque.....	52
5.2. Determinación del impacto de la configuración de husillos sobre el IV del PET natural y la dispersión de la mezcla con 10% de verde P.G. 7.....	65
5.3. Resultado de los ensayos para determinar efecto de la concentración de color, de los tres orígenes, en las propiedades del PET.....	66
6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	71
7. METODOLOGIA PROPUESTA PARA LA FABRICACIÓN DE CONCENTRADOS DE COLOR CON ESPECIFICACIONES ACORDE A LO ESPERADO EN EL PROCESAMIENTO Y CALIDAD DEL PRODUCTO	77
8. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS	81
8.1. Conclusiones	81
8.2. Trabajos futuros	82
REFERENCIAS	83

ANEXO I.....	86
ANEXO II.....	89
ANEXO III.....	90

LISTA DE TABLAS

TABLA 1 ESPECIFICACIONES EXTRUSORA DOBLE HUSILLO	37
TABLA 2 CONFIGURACIÓN ESTÁNDAR (CES). PRESENTACIÓN DE LA UBICACIÓN SECUENCIAL DE CADA UNO DE LOS ELEMENTOS MODULARES DE LOS HUSILLOS DE EXTRUSIÓN.	38
TABLA 3 CONFIGURACIÓN ALTO AMASADO (CAM). PRESENTACIÓN DE LA UBICACIÓN SECUENCIAL DE CADA UNO DE LOS ELEMENTOS MODULARES DE LOS HUSILLOS DE EXTRUSIÓN.	40
TABLA 4 ESPECIFICACIONES REÓMETRO.....	43
TABLA 5 ESPECIFICACIONES DESHUMIDIFICADOR	44
TABLA 6 ESPECIFICACIONES RESINA PET USADA EN LA EXPERIMENTACIÓN.....	45
TABLA 7 ESPECIFICACIONES PIGMENTOS ORGÁNICOS USADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN	45
TABLA 8 ESPECIFICACIONES PIGMENTOS INORGÁNICOS USADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN.....	46
TABLA 9 ESPECIFICACIONES COLORANTES USADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN	46
TABLA 10 NOMENCLATURA EMPLEADA PARA LAS MEZCLAS EVALUADAS POR REOMETRÍA DE TORQUE Y POR EXTRUSIÓN DOBLEHUSILLO	49
TABLA 11 RESULTADO COMPARATIVO DEL IV DEL PET NATURAL POLVO Y GRANO.....	56
TABLA 12 COMPILACIÓN DE LAS REOMETRÍAS DE TORQUE PARA LAS MUESTRAS CON EL 10% DE SÓLIDOS DE COLOR Y EL 90% DE PET Y LA DEL 100% PET. LA REOMETRÍA DE TORQUE DEL 100% PET SE USA COMO REFERENCIA.	57
TABLA 13 COMPILACIÓN DE LAS REOMETRÍAS DE TORQUE PARA LAS MEZCLAS DE LAS COMBINACIONES DE LOS TRES ORÍGENES DEL SÓLIDO DE COLOR EN EL PET. LA REOMETRÍA DE TORQUE DEL 100% PET SE USA COMO REFERENCIA.	60
TABLA 14 COMPILACIÓN GRÁFICOS DE LAS REOMETRÍAS DE TORQUE PARA LAS MEZCLAS, ANÁLISIS DEL TIEMPO DE 1.2 A 5 MIN.	64
TABLA 15 RESULTADOS DEL EFECTO DE LA CONFIGURACIÓN EN EL IV DEL PET NATURAL Y LA DISPERSIÓN DE UNA MEZCLA DE PET Y VERDE AL 10%.....	65
TABLA 16 COMPILACIÓN DE RESULTADO DE LA MEDICIÓN DE LA VISCOSIDAD INTRÍNSECA PARA LAS MUESTRAS DE AZUL DESDE LA 1B A LA 8B Y SUS RÉPLICAS 1Br A 8Br.	66
TABLA 17 MODELO DE REGRESIÓN LINEAL PARA LAS MUESTRAS DE AZUL CON SUS RÉPLICAS, AMARILLO, VERDE Y ROJO SIN REPLICAS.....	73

LISTA DE GRAFICOS

GRÁFICO 1 CORRELACIÓN IV CON EL MFR	23
GRÁFICO 2 GRAFICO TÍPICO DE LA REOMETRÍA DE TORQUE DEL PET EN GRANO	52
GRÁFICO 3 REOMETRÍA DE TORQUE DEL PET NATURAL EN POLVO Y EN GRANO. RESULTADOS COMPARATIVOS.	54
GRÁFICO 4 REOMETRÍA DE TORQUE DE LAS MUESTRAS ROJO 2R-3R-5R Y LA DEL PET.	57
GRÁFICO 5 REOMETRÍA DE TORQUE DE LAS MUESTRAS AMARILLO 2Y-3Y-5Y Y LA DEL PET.....	57
GRÁFICO 6 REOMETRÍA DE TORQUE DE LAS MUESTRAS VERDE 2G-3G-5G Y LA DEL PET.....	57
GRÁFICO 7 REOMETRÍA DE TORQUE DE LAS MUESTRAS AZUL 2B-3B-5B Y LA DEL PET.....	57
GRÁFICO 8 REOMETRÍA DE TORQUE DE LAS MUESTRAS DE ROJO (4R-6R-7R-8R).	60
GRÁFICO 9 REOMETRÍA DE TORQUE DE LAS MUESTRAS DE AMARILLO (4Y-6Y-7Y-8Y).	60
GRÁFICO 10 REOMETRÍA DE TORQUE MUESTRAS VERDE 4G-6G-7G-8G.	60
GRÁFICO 11 REOMETRÍA DE TORQUE MUESTRAS AZUL 4B-6B-7B-8B.	60
GRÁFICO 12 REOMETRÍA DE TORQUE PARA LAS MUESTRAS DE ROJO ANÁLISIS DE TIEMPO 1.2 A 5 MIN. ...	64
GRÁFICO 13 REOMETRÍA DE TORQUE PARA MUESTRAS DE AMARILLO ANÁLISIS DE TIEMPO 1.2 A 5 MIN. ...	64
GRÁFICO 14 REOMETRÍA DE TORQUE PARA LAS MUESTRAS DE VERDE ANÁLISIS DE TIEMPO 1.2 A 5 MIN. .	64
GRÁFICO 15 REOMETRÍA DE TORQUE PARA LAS MUESTRAS DE AZUL ANÁLISIS DE TIEMPO 1.2 A 5 MIN.	64
GRÁFICO 16 COMPORTAMIENTO DEL IV EN DL/G DE TODOS LOS TONOS VS LA FÓRMULA O MUESTRA Y TONO	68
GRÁFICO 17 RELACIÓN DEL IV CON EL TORQUE MÍNIMO Y ZONAS DE PROCESABILIDAD SEGÚN TENDENCIA DEL ORIGEN DEL SOLIDO DE COLOR.	69
GRÁFICO 18 GRAFICO DE CUBO DE LA MEDIA DEL IV DE LA EXPERIMENTACIÓN.....	72
GRÁFICO 19 EFECTOS PRINCIPALES PARA IV PROMEDIO	75
GRÁFICO 20 PARETO DE EFECTOS PRINCIPALES PARA IV PROMEDIO	76

LISTA DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1 MECANISMO GENERAL DE DEGRADACIÓN DEL PET.....	26
ESQUEMA 2 MECANISMO DEGRADACIÓN TÉRMICA DEL PET	27
ESQUEMA 3 MECANISMO DEGRADACIÓN TERMO OXIDATIVO DEL PET.....	28

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 ESTRUCTURA DEL COLORANTE ANTRAQUINONA AZUL Y VERDE	30
FIGURA 2 ESTRUCTURA DEL COLORANTE AMARILLO PERINONA.....	31
FIGURA 3 ESTRUCTURA DEL COLORANTE AMARILLO MONOAZO	31
FIGURA 4 ESTRUCTURA DEL PIGMENTO ORGÁNICO FTALOCIANINA TIPO ALFA (AZUL) Y POLICLORO (VERDE)	32
FIGURA 5 ESTRUCTURA DE LA QUINACRIDONA	32
FIGURA 6 EXTRUSORA LABTECH.....	37
FIGURA 7 REÓMETRO	43
FIGURA 8 DESHUMIDIFICADOR	44
FIGURA 9 PERFIL DE TEMPERATURA UTILIZADO EN LAS PRUEBAS DE EXTRUSIÓN.....	51

RESUMEN

En la actualidad uno de los materiales más importantes en la fabricación de empaques, fibras y piezas de ingeniería, es el polietilentereftalato (PET). En el diseño de estos artículos, el color es importante, no solo como factor de mercadeo si no como propiedad en el uso del producto.

El presente trabajo de maestría de profundización, busca validar la influencia de las sustancias que dan color en las propiedades y procesabilidad de los concentrados de color con vehículo PET.

Para dar inicio con la experimentación, se realiza reometrías de torque a las muestras con diferentes componentes y cantidades para validar y predecir cómo será su comportamiento en la extrusión.

Se hace un diseño de experimentos para determinar el efecto de la configuración de tornillos en la caída de la viscosidad intrínseca del PET. Posteriormente se hace un diseño de experimentos para validar como el origen de la sustancia de color y su concentración afecta la viscosidad intrínseca del PET, dejando fijas las variables de proceso, configuración de los husillos y porcentaje de humedad de la resina. La variable de respuesta es la evaluación directa e indirecta de la viscosidad intrínseca del PET (IV).

Se demuestra que las sustancias de color tienen una gran influencia en la procesabilidad, viscosidad intrínseca (IV) y por tanto en el peso molecular del polietilentereftalato, conllevando esto a un deterioro de las propiedades mecánicas del PET, siendo la concentración y el origen de las sustancias de color (colorantes, pigmentos orgánicos y pigmentos inorgánicos), las principales variables críticas.

Se encontró, de forma general, que las sustancias de color con mayor efecto en el IV son los colorantes y los pigmentos orgánicos y los de menor efecto los de origen inorgánico.

Palabras claves: Viscosidad intrínseca, Polietilentereftalato (PET), Degradación, Hidrolisis, Colorante, Pigmento, Cromóforo, Extrusión doblehusillo.

INTRODUCCIÓN

El Polietilentereftalato (PET) es un material que, gracias a sus propiedades, es de gran utilidad en una amplia variedad de aplicaciones, entre ellas el empaque de alimentos y bebidas, reemplazando materiales como el vidrio y el latón, en muchas oportunidades, con iguales o mejores prestaciones.

A pesar de ser un material que ofrece muchas ventajas, por sus excelentes propiedades ópticas, mecánicas y de barrera, es también un material que adolece de problemas al perder dichas propiedades con facilidad si no se tiene cuidado durante el procesamiento. Es así que desde el uso de sustancias que le dan color se deben tener varias consideraciones especiales para evitar que esto ocurra. Aspectos como la basicidad, acidez, porcentaje de humedad, tamaño de partícula, concentración, recubrimiento superficial, residuos de reacción, origen, entre otros, pueden eventualmente generar una reducción del peso molecular del PET, a través de un proceso de depolimerización que tiene como consecuencia una caída en el IV.

Otros aspectos importantes son las condiciones de procesamiento del PET durante la transformación, el secado apropiado de la resina para llevarlo a niveles de humedad que minimicen la depolimerización por el contenido de humedad de la misma y la tecnología usada.

En este trabajo se pretende estudiar la incidencia de varios de los factores previamente presentados y como deben ser controlados durante la formulación y fabricación de los concentrados de color, para evitar la reducción excesiva del IV del PET y por ende de sus propiedades ópticas, mecánicas y de barrera.

1. JUSTIFICACIÓN Y DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

El PET es uno de los materiales más usados en la industria, gracias a sus propiedades de barrera, ópticas y mecánicas. Estas propiedades pueden llegar a ser modificadas por la presencia de las sustancias que le dan color. En la actualidad, la industria de fabricación de concentrados de color para esta resina, ya sea en masterbatch, master líquido o mezclas pigmentarias en polvo, no cuenta con las herramientas ni procedimientos adecuados para obtener un producto acorde a las necesidades sin ver afectadas las propiedades de los productos de PET. Los concentrados de color se formulan teniendo en cuenta aspectos como: Toxicología requerida según el uso, resistencia térmica según proceso de transformación y se busca obtener el tono o matiz que se requiere según las necesidades del diseño del artículo, dejando de lado aspectos como las interacciones físico-químicas y la debida sinergia con las condiciones de procesamiento, con y entre las sustancias de la fase dispersa y la fase continua, para obtener un producto que no vea afectado su desempeño y evitar de esta manera que la coloración genere ineficiencias en proceso o pérdidas de artículos por defectos de calidad.

2. ESTADO DEL ARTE

El Polietilentereftalato (PET) fue desarrollado en la década de los cuarenta en busca de una fibra que substituyera al algodón, ya que por las circunstancias de la guerra, era difícil la importación de este material de países Africanos. En 1952 se comenzó a emplear en forma de lámina para envasar alimentos. Pero la aplicación que le significo su principal mercado fue en envases semi - rígidos, a partir de 1976. Pudo abrirse camino gracias a su particular aptitud para la fabricación de botellas de bebidas poco sensibles al oxígeno como por ejemplo el agua mineral y las bebidas carbonatadas (Venkatachalam S., 2012), (Wright Shamar, 2006), (Vásquez Alejandro, 2013), (De Leon Alicia), (Sánchez Maria G.), (Romão Wanderson, 2009), (Ramírez Aurelio, 2010).

En la actualidad se producen unas 76 mil millones de toneladas anuales, de las que el 63% es usado en embalajes para alimentos y bebidas (Clubdarwin.net, s.f.). De este consumo se estima que el 30% esta coloreada con sustancias como los colorantes y los pigmentos, los cuales tienen una indiscutida influencia en las características finales del artículo, en la mayoría de casos favorable, desde el punto de vista de cambios de apariencia con fines de diseño y mercadeo, pero también tiene marcada influencia en el desempeño mecánico y físico del articulo final, así como en sus parámetros de fabricación y eficiencia de proceso.

Desde los años 50 se encuentran registros de estudios realizados a las variables que influyen en la degradación del PET. Ya en 1988 Oya Sanli y Nuray Olusko estudiaron la degradación hidrolítica de fibras de PET observando variables como el tiempo, la temperatura y la concentración de hidróxido de potasio. En el estudio se vio el cambio de peso molecular y de viscosidad, encontrando que la viscosidad intrínseca y por tanto el peso molecular, disminuía con el aumento del tiempo de

exposición, la concentración del hidróxido de potasio y la temperatura de procesamiento (Sanli Oya, 1978).

En 1993, Norman S. Allen y Michele Edgede estudiaron los efectos del porcentaje de humedad relativa y la radiación UV en la degradación de envases en PET. Mostraron que la biorientación y cristalinidad inicial de los envases tienen una influencia en la velocidad de degradación del PET por la humedad relativa, dado que los cristales ofrecen una barrera a la humedad y la difusión del oxígeno. Encontraron además que los aspectos ambientales, como la radiación UV y la humedad relativa, generan un mecanismo de degradación hidrolítica aleatoria en el PET. Una alta cantidad de humedad relativa hace que se dé la formación de carbonilos más rápidamente en el PET, mientras que con la radiación UV, no se observaron cambios grandes ni formación rápida de carbonilos, como si se aprecia en la presencia de la humedad relativa (Allen Norman S., 1994).

En el 2004 Sandro D. Mancini, Itley G. Matos, Romulo F. Alemida trabajaron en la determinación de la variación de la viscosidad intrínseca del Polietilentereftalato en envases, encontraron que la viscosidad intrínseca de los envases podían variar hasta en un 10% pudiendo esto conllevar a no poderse usar en el reciclado de artículos de mayor valor agregado. También validaron la variación de la viscosidad de los envases del mercado diferenciándolos entre los naturales y los de color verde. En los resultados se observa que el natural en general, en sus aplicaciones, no conserva la viscosidad intrínseca (valor mínimo reportado 0.71dL/g y máximo 0.76dL/g) contra el de color verde (Valor mínimo 0.73dL/g y máximo 0.79dL/g) (Mancini Sandro D., 2004). Esto no sería coherente con lo planteado en la hipótesis de este trabajo, pero estos resultados pueden ser consecuencia, no del sistema de color, si no de la alteración del contenido del envase u otros factores no reportados. En este estudio no determinan el origen del sistema de color en el caso del verde,

por lo que el presente trabajo puede dar mayores datos en el análisis de estas variaciones de IV según el color del envase.

En 2004, Joonseok Koh realizó un análisis de cinética de la hidrólisis alcalina de fibras de PET/algodón en presencia de colorantes AZO que contienen grupos fluorosulfonil. Encontró que la mayoría de colorantes tienen una significativa influencia en la degradación hidrolítica bajo condiciones alcalinas en las fibras de PET y que colorantes con grupos aceptores de electrones en el componente diazo, mostraron poca influencia en la hidrólisis de la fibra PET/algodón (Joonseok., 2004).

En 2006 Xavier Colin y Jacques Verdu realizaron un estudio con respecto a la degradación del PET y de algunos otros polímeros durante el proceso de transformación. Para el caso del PET se observó que durante el proceso de extrusión se ven simultáneamente cambios estructurales del PET por la hidrólisis y condensación, la degradación térmica por transporte del éster de etileno, la degradación térmica por descomposición del Dietilenglicol y por una alta concentración de oxígeno, donde de la oxidación resulta en una escisión en la cadena. Además muestran una hidrólisis acelerada ya a la temperatura de proceso del PET, alrededor de 280°C, por la presencia de los grupos Ester que son muy reactivos a esta temperatura con el agua y la secuencia Dimetileno que se oxida fácilmente (Xavier Colin, 2006). Este estudio muestra la influencia de varias de las condiciones de proceso, siendo también importante los esfuerzos de cizalladura, humedad presente en la resina, tiempos de residencia, entre otros. Aun así, dejan de lado la influencia de los sólidos de color en la matriz polimérica, siendo el presente trabajo de gran importancia para dar más elementos de análisis y discusión sobre el proceso de degradación del PET.

Teniendo en cuenta lo anterior, en el presente estudio se dejan fijas las condiciones de proceso para no alterar los resultados con las variables que se quieren estudiar.

Clodoaldo Saron y Maria Isabel Felisberti en el 2006 estudian la influencia de los colorantes en la degradación y estabilización de polímeros. Concluyen que la utilización de colorantes en polímeros debe ser de manera cuidadosa, esto debido a que estos pueden acarrear problemas de estabilidad termo y fotodegradativa de los polímeros (Saron C. F. M., 2006).

En 2009, V. E. Geller revisó los aspectos fundamentales en la producción de fibras de PET, donde encontró que la adición de los colorantes tiene una marcada influencia en la pérdida de propiedades mecánicas de las fibras. En algunos casos, se deben cambiar las condiciones de proceso para que el colorante no interfiera en las propiedades finales (V.E., 2009). Este trabajo es un acercamiento a lo que se quiere validar en el presente trabajo y se pretende dar más elementos para otras aplicaciones del PET fuera el de las fibras y el análisis ya no de pérdidas mecánicas si no el cambio en el peso molecular a través de la medición del IV.

En el 2009 Younjun Liu, Zhizhongsu, Xianhuili, Weihong Guo, Qiuying Li y Chifei Wu estudiaron el efecto de la dispersión de dos tipos de negros en las propiedades térmicas y eléctricas del Polietilentereftalato. Encontraron, entre otros, que la adición de los negros de humo y de grafito aumentan la temperatura de cristalización del PET por el efecto nucleante de estos, también encontraron que estos negros aumentan la temperatura de inicio de la degradación térmica del PET, determinaron que este tipo de aditivos en el PET bloquea la evaporación de componentes como el Dietilenglicol formado por la degradación térmica, esto se da ya que estas sustancias son descomponedores de hidroperóxidos y operan como donadores/aceptores de radicales libres dando la estabilidad térmica del PET (Liu Yongjun, 2009). Es importante conocer como las sustancias de color afectan las propiedades de los polímeros, particularmente las del PET, en el caso reportado no se tiene en cuenta que algunos negros de humo pueden desencadenar en la pérdida de las propiedades de estabilidad degradativa, esto debido a algunos

recubrimientos que pueden contener las superficies de negro que los pueden dejar de carácter básico y entregarían OH permitiendo o acelerando la degradación.

En 2009 Saron C; Felisberti M.I. Determinaron la influencia de los colorantes en la degradación termo-oxidativa del policarbonato, evaluaron el Amarillo Vanadato de bismuto, el verde Diazo de condensación, el azul ftalocianina y un naranja antraquinona. Usaron como técnica de análisis y caracterización el TGA encontrando que el Vanadato no tiene cambios significativos en pérdidas de peso hasta 900°C, el resto de los pigmentos evaluados presentaron cambios significativos según origen y temperatura, estableciéndolos como de baja estabilidad térmica por su origen orgánico, encontraron que las sustancias de color aceleran la etapas de degradación de esta resina (Saron C. F. M., 2009). Este tipo de resinas igual que el PET, que se estudia en el presente trabajo, son resinas complejas de darles color, por lo que es importante evaluar los efectos que hacen dichas sustancias en las propiedades finales del artículo.

En 2010, Lijuan Zhao y colaboradores realizaron un estudio del análisis de la degradación del PET, usando como equipo de medición un ultrasonido acoplado a un reómetro de torque, con este acople pudieron medir la fusión, además la diferencia en los comportamientos de la degradación de las muestras evaluadas a diferentes condiciones, estableciendo como al ultrasonido en una herramienta complementaria al reómetro de torque. Encontraron que a medida que disminuía la cantidad de humedad en las muestras de PET se disminuía la degradación; el incremento en las RPM, del reómetro de torque, aceleró la degradación (Lijuan Zhao, 2010). En el presente trabajo se inicia la experimentación tomando la reometría de torque como una técnica valiosa para dar inicio con la experimentación y desvelar como puede ser el comportamiento en máquina y en una posible inestabilidad de la mezcla según los componentes de la fase dispersa.

Este mismo año, Mashiur Rahman estudio el efecto de la presencia del dióxido de titanio en la perdida de propiedades de fibras de PET. Observó con microscopia que la fibra tenía una fisura por la presencia del dióxido de titanio que genera la falla de las fibras, convirtiéndose en la causa de muchos de los fracasos del uso de PET en injertos médicos (Rahman Mashiur, 2009).

En 2010 Minoru Ogasahara, Manabu Shidou y Shigeru Nagata, estudian el mejoramiento de la viscosidad intrínseca de los pellet obtenidos del reciclaje del PET calentados por radio frecuencia. Encuentran condiciones adecuados del tiempo y temperatura en la radiofrecuencia que mantienen el IV de mejor forma que las que no son sometidas a estas condiciones (Ogasahara Minoru, 2010). Es de gran importancia para el uso y/o reciclado el conocer el cambio del IV, son muchas las variables que pueden hacer que esta característica del PET cambie, entre muchas los colorantes tienen una influencia muy marcada y se evaluara en este trabajo.

En 2014, Lirong Zhang estudia la cinética de la degradación hidrolítica del PET por transferencia de fase funcional dual de envases post consumo, estableciéndose un método eficaz de obtención de degradación del PET y de reproducción de ácido Tere ftálico puro (Lirong, 2014). Este estudio es de gran importancia dado que da un acercamiento, igual que en otros trabajos similares, del mecanismo de degradación del PET por escisión de cadena, estableciendo teóricamente un modelo que describe la cinética de reacción de despolimerización y la velocidad de hidrolisis.

Actualmente el proceso de fabricación de masterbatch es uno de los medios comunes para la coloración de artículos de PET. En tal caso, el masterbatch debe estar fabricado usando como vehículo o resina base el PET y se ponen cargas de colorantes y/o pigmentos que van, en general, en concentraciones desde el 0.1% hasta el 60%. Los tonos con menos concentración son habitualmente usados para

el sector de bebidas y cosmética, donde se espera tener translucidez y una visión del contenido, pero las concentraciones más altas, por lo general, son para el sector de fármacos donde se requiere de una opacidad para obtener una mediana protección del contenido a la radiación UV, en determinada región del espectro según el componente de la fase dispersa, entre otros. El proceso más común para incorporar estas cargas en el PET es la extrusión doble husillo. Existen otras formas de dar color, como es la incorporación de colorantes líquidos. Estos utilizan las mismas moléculas de colorantes y/o pigmentos que los masterbatch, pero ya el vehículo no es PET, sino que es un sorbitán éster polietoxilado u otros sistemas de dispersión líquidos. Este sistema requiere de una bomba dosificadora de líquidos que bombea el colorante al interior del equipo de procesamiento en la zona de alimentación. También se puede dar color al PET con mezclas de pigmentos y/o colorantes en polvo, entre otros. Todos estos sistemas tienen ventajas y desventajas según aplicación y proceso, hay varias patentes que han buscado subsanar algunas desventajas cambiando, sobre todo, los vehículos de los concentrados de color (ESTADOS UNIDOS Patente nº 5,686,57, 1997), (ESTADOS UNIDOS Patente nº US 2002/0143090 A1.5P. 6, 2002), (Mancini Sandro D., 2004), (Liu Yongjun, 2009), (ESPAÑA Patente nº 2141004, 2000).

En 1988, Peter Klein y colaboradores obtiene la patente de una formulación de colorante donde se expone la forma de darle color en masa al PET, en este trabajo se muestran los pasos que aun hoy en día se usan para la fabricación de concentrados de color para PET vía Extrusión doble husillo, en este evalúan la incidencia de varias sustancias de color en el cambio de la temperatura y entalpia de recristalización del PET (ESTADOS UNIDOS Patente nº 4,782,111, 1988).

En 1997, Tracy L. Phillips y colaboradores obtienen la patente de una formulación de colorantes para PET usando como vehículo ceras de maleato y polietilénicas con cargas de dióxido de titanio hasta del 62,91%. Hicieron unas comparaciones de

procesabilidad de estas, en la fabricación de envases, en donde obtuvieron buenas apariencias y características de color acordes a lo requerido. Es importante esta invención dado que la fabricación de concentrados de color en otros vehículos como el mismo PET deben lidiar con la caída de la viscosidad intrínseca tanto en el concentrado como en el artículo final, que es lo que trata de establecer el presente trabajo. Aun así el tener una cera como la mencionada, en esta patente, puede desencadenar en amarillamiento del artículo por degradación del vehículo del concentrado, en este caso cera, a las temperaturas de procesabilidad del PET. Los autores tampoco validan si hay o no pérdida de viscosidad del PET en los artículos finales por la presencia de este tipo de presentación de sustancias de color (ESTADOS UNIDOS Patente nº 5,686,57, 1997).

En 2002, Thomas Joseph Pecorini y colaboradores obtienen la patente de concentrados de color para poliésteres con vehículos con el componente de metacrilato en los copolímeros (EMA, EMMA, EEA, EBA, EBMA), encontraron que en este sistema de coloración se obtienen menores caídas del IV en los artículos finales. Esta invención demuestra la complejidad de darle color a resinas como el PET y dan una solución que puede ser explorada en futuros estudios de este trabajo (ESTADOS UNIDOS Patente nº US 2002/0143090 A1.5P. 6, 2002).

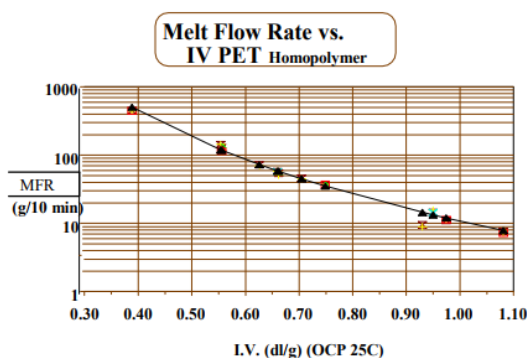
En el 2000 Rovira Vilaro y Xavier obtiene la patente sobre unas mejoras en los sistemas de coloración y aditivación del Polietilentereftalato (PET), usando como vehículo del concentrado de color la Policaprolactona y teniendo un desarrollo de concentración hasta del 90% de dióxido de titanio, un nivel de carga muy alta para lo convencional, de igual forma evalúan un concentrado verde con un 61% de Pigmento verde, sin determinar, que es también alto para los concentrados de color actuales. No informan en la patente datos de validación en la caída del IV del PET en el artículo final. De esta forma se tiene una patente más que busca subsanar los

métodos convencionales de darle color al PET (ESPAÑA Patente nº 2141004, 2000).

Reilly J. y Limbach P. hicieron un estudio con respecto a la correlación que hay entre el peso molecular y la viscosidad intrínseca del PET en el trabajo titulado “Correlating Melt Rheology of PET to Solution Intrinsic Viscosity”. Este trabajo dio como resultado la base para la implementación de métodos de medida del IV del PET correlacionándola con el MFI. Estos datos fueron adoptados por empresas como Dynisco para la medida del IV en sus equipos basados en esta correlación (Reilly J.).

La viscosidad intrínseca (NORMAS ASTM D 3835-02) es una técnica de la química de fluidos que se utiliza para evaluar el volumen específico de una cadena de polímero aislada cuando es disuelta en un disolvente conocido. Este valor está relacionado directamente con el peso molecular del polímero. La viscosidad de fluidez o la medición del MFI es otra forma, empírica (no absoluta como la viscosidad intrínseca), de valorar el peso molecular. El MFI y la viscosidad intrínseca están relacionadas de tal forma que la viscosidad intrínseca puede calcularse directamente a partir de los valores del índice de fluidez. En este caso la carga que se usa para la medida del MFI es de 2.16Kg y temperatura de 285°C. (DYNISCO, 2012). Ver **Gráfico 1** (Reilly J.).

Gráfico 1 Correlación IV con el MFR



La hipótesis planteada en el presente trabajo, el efecto del origen de la sustancia que da color al PET en la caída del IV, no ha sido explorada antes, y serán determinante las conclusiones a que se lleguen para futuras experimentaciones y dará soporte para comprender las variables de más influencia a la hora de darle color a un artículo en PET. Aportando así nueva información al estado del arte.

2.1. PET y mecanismo de degradación

El Polietilentereftalato tiene una alta temperatura de fusión cristalina (250-275°C), y las cadenas de polímero rígidas en el polímero PET imparte alta resistencia mecánica, tenacidad y resistencia a la fatiga hasta 150-175°C, así como buena resistencia química y resistencia hidrolítica.

Las propiedades y utilidad del polímero final dependen del control de su estructura mediante el control de los parámetros del proceso durante la polimerización y el tratamiento posterior del producto. El polímero se obtiene generalmente mediante polimerización fase masa fundida para obtener resinas de viscosidad intrínseca en el intervalo de 0,5-0,7 dl / g. Para la obtención de polímero con peso molecular más elevado es decir, viscosidad intrínseca mayor que 0,7 dl / g, se usa la polimerización de estado sólido (SSP). Este último proceso implica calentamiento de polímero sólido de bajo peso molecular en fase fundida por debajo de su punto de fusión pero por encima de su temperatura de transición vítrea (Tg).

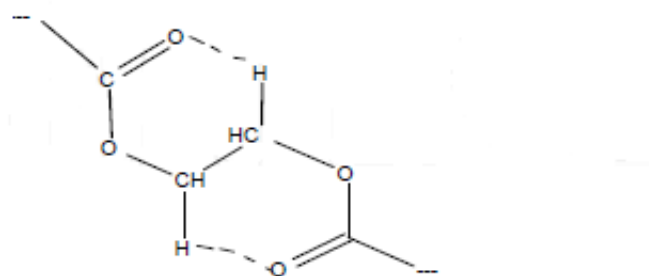
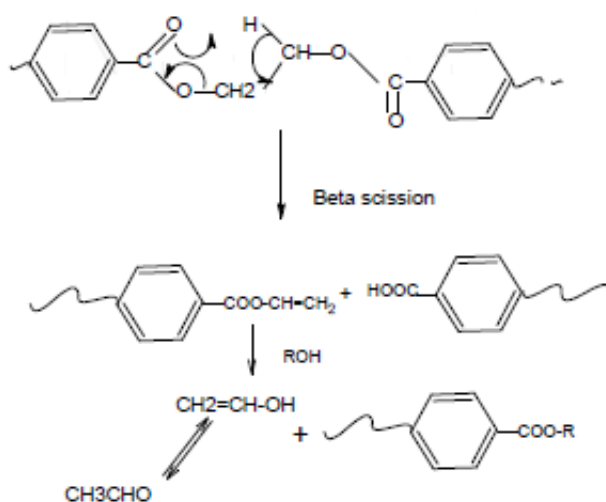
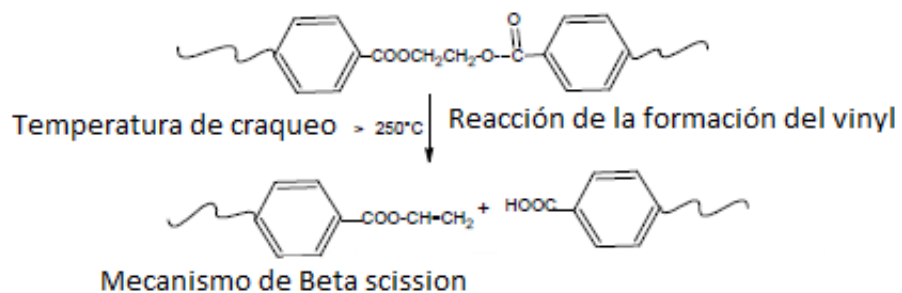
Las principales degradaciones que pueden ocurrir incluyen la degradación térmica, la degradación oxidativa y la degradación hidrolítica inducida por la radiación o la foto degradación que conduce a reacciones de radicales libres. Además de éstos puede haber reacción de degradación química de poliéster iniciada por los productos químicos específicos, como glicol, amoníaco, aminas u otros. El PET también puede someterse a reacciones de degradación inducida por estrés, cuando se somete a tensión mecánica. Estos cambios incluyen la decoloración, escisiones de cadena dando como resultado reducción del peso molecular, formación de

acetaldehído y enlaces cruzados o formación de geles. Las condiciones de procesabilidad no adecuadas pueden conllevar a oxidación térmica entre otros.

La decoloración es debido a la formación de varios sistemas de cromóforos después del sometimiento a las cargas térmicas prolongadas durante el proceso de transformación. Esto se convierte en un problema cuando los requisitos ópticos del polímero son muy altas, tales como en aplicaciones de envases. La etapa inicial de la degradación térmica es una escisión aleatoria de la unión éster en la cadena resultando en la formación de un éster de vinilo y grupos terminales carboxilo. La transesterificación del éster de vinilo se produce entonces para dar el alcohol de vinilo, que se transforma inmediatamente en acetaldehído. La cadena de poliéster es, pues, regenerada y mantiene un grado medio de polimerización. El resultado neto de esta reacción es la sustitución de grupos hidroxilo finales por parte de grupos de ácidos carboxílicos finales, que producen en el proceso de una cantidad equivalente de acetaldehído. La abstracción de átomos de hidrogeno también puede ocurrir en cierta medida cuando las impurezas del polímero generan sitios macro-radicales. Estos reaccionan con el oxígeno, produciendo radicales peróxido y, posteriormente, hidroperóxidos, que son ellos mismos térmica y fotoquímicamente inestable e inducirá la degradación. La presencia de humedad y sustancias ácidas y/o alcalinas como impurezas o como sustancias de color afectará la hidrólisis. El PET es un polímero esencialmente hidrófobo y por lo tanto tiene velocidad de hidrólisis que será determinado por la naturaleza de sus extremos de cadena. Un aumento en la concentración de grupos terminales carboxilo incrementará la velocidad de hidrólisis del polímero. La degradación térmica es la degradación inducida por temperaturas elevadas en ausencia de oxígeno. La química y la degradación térmica son diferente de la degradación hidrolítica.

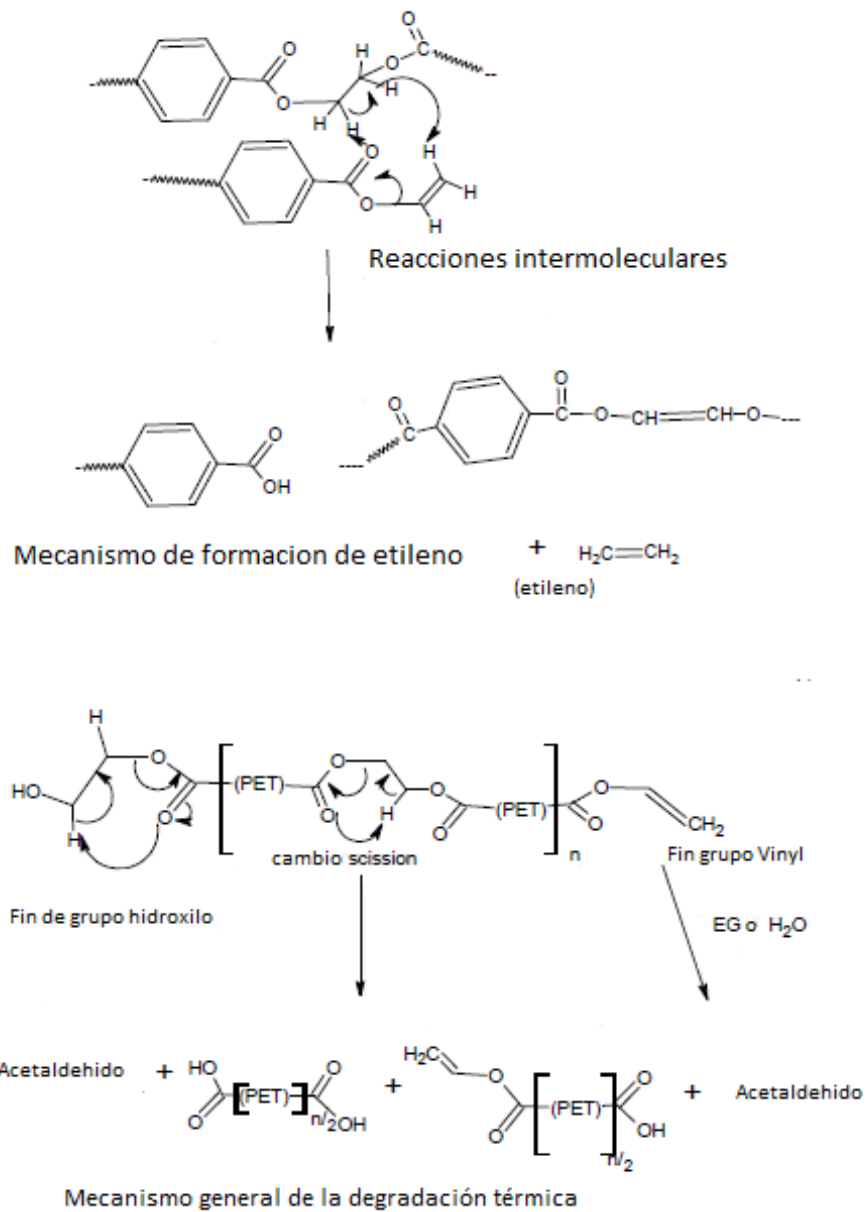
Mecanismo de degradación se explica por el *Esquema 1*, *Esquema 2* y *Esquema 3*.

Esquema 1 Mecanismo general de degradación del PET



Desplazamiento del Hidrogeno inter o intra moleculares en elPET

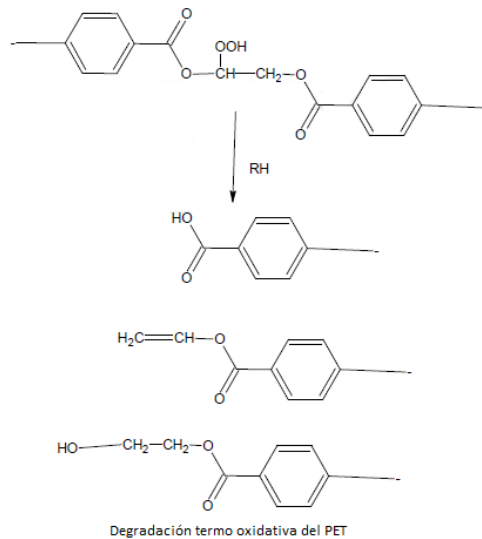
Esquema 2 Mecanismo degradación térmica del PET



La degradación termo oxidativa (Ver *Esquema 3*) implica la reacción de oxígeno a temperaturas elevadas. Esto comienza con la formación de hidroperóxido en el grupo metileno en el enlace diéster de cadena del PET. No se comprende

actualmente completamente y se cree que siga el mecanismo de radicales libres, que implica la formación de hidroperóxidos como se muestra en el *Esquema 3*.

Esquema 3 Mecanismo degradación termo oxidativo del PET



Si la humedad está presente antes de que se funda el polímero se producirá la degradación hidrolítica. El efecto sobre el peso molecular promedio será como se muestra en la *Ecuación 1*.

Ecuación 1 Peso molecular promedio

$$M'_n = \frac{M_n}{\left[1 + x * \left(\frac{M_n}{1800} \right) \right]}$$

Donde M_n es el peso molecular promedio de partida, M'_n es el peso molecular medio después de la reacción con agua y x es el contenido de agua (% en peso). Esta relación se puede utilizar para determinar el efecto de la humedad en IV y viscosidad en estado fundido. Se puede observar a partir de la relación anterior que los productos de mayor IV tienen un aumento de la sensibilidad del polímero a la

degradación hidrolítica (Venkatachalam S., 2012), (Wright Shamar, 2006), (Vásquez Alejandro, 2013), (De Leon Alicia), (Fashandi H., 2008), (Sánchez Maria G.), (Abdelaal Magdy Y., 2007), (Sanli Oya, 1978), (Romão Wanderson, 2009), (Ramírez Aurelio, 2010), (Xavier Colin, 2006), (Assadi R., 2004), (Badía J.D., 2009), (Bimestre Breno H., 2012).

2.2. PET y las sustancias que le dan Color

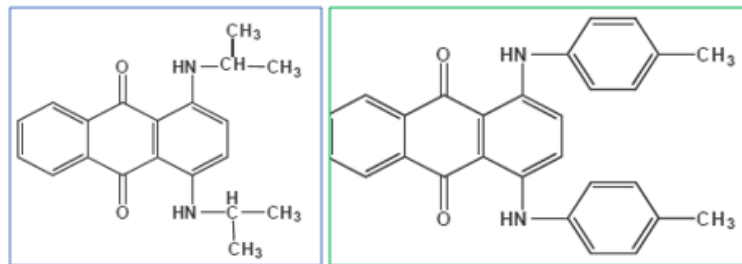
Dentro de las materias primas que dan color al PET están los pigmentos y colorantes. Es común no diferenciarlos y nombrarlos en conjunto como sustancias colorantes. Las diferencias fundamentales están dadas en el tamaño de partícula y la solubilidad. Los pigmentos pueden ser insolubles o parcialmente solubles y de tamaño de partícula mayor y los colorantes se solubilizan en el PET y tiene tamaño de partícula mucho menor. Dado que una de las características importantes del PET es su translucidez, es más común el uso de colorantes cuando se quiere conservar esta característica. Aun así, hay muchos pigmentos, sobre todo inorgánicos, que son usados en el PET. La exigencia de resistencias térmicas altas hace que se usen más los pigmentos inorgánicos que los orgánicos. Sin embargo, cada vez más, la fabricación de pigmentos orgánicos mejora sus moléculas acorde a las exigencias de resistencia térmica de polímeros como el PET. Por lo general, dado que el PET es una de las mejores elecciones para envases que contienen alimentos y medicamentos, una de las características especiales a tener en cuenta en la formulación de sistemas de color para este tipo de aplicaciones es el cumplimiento de regulaciones, entre ellas las de la FDA. Adicionalmente debe considerar la compatibilidad con la matriz o fase continua.

2.2.1. Colorantes.

2.2.1.1. Antraquinonas.

Una disposición de los grupos carbonilos, frecuente en moléculas coloreadas, da lugar a la familia de compuestos conocido como quinonas. Estas se pueden definir como ciclohexadienodinas, es decir, compuestos que contienen dos grupos carbonilos cetónicos y de dos enlaces dobles en un ciclo de seis eslabones. Las quinonas más simples son la o-Benzoquinona y la p-Benzoquinona. Con mucho, los colorantes quinónicos más importantes son las antraquinonas, más concretamente la 9,10-antraquinonas (Ver **Figura 1**). Estos pueden dar un rango amplio de matices completo. Sin embargo en la gran mayoría de aplicaciones, son frecuentes los Violetas, azules y verdes. Estas Antraquinonas pueden ser solubles en la resina pero pueden también ser insolubles caso de los pigmentos orgánicos. Los colorantes antraquinonas proporcionan excelente solidez a la luz, por lo general superior a los azoicos (Christie, 2003).

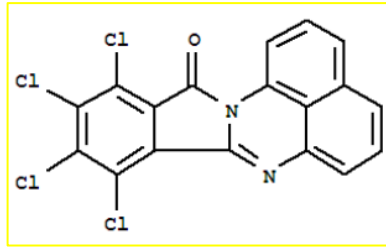
Figura 1 Estructura del colorante Antraquinona Azul y Verde



2.2.1.2. Perinona.

Hace parte al igual que las Antraquinonas de la familia de los colorantes carbonílicos. Esta familia que resulta ser la segunda en importancia por detrás de los colorantes Azoicos, se caracteriza por la presencia del grupo carbonilo (C=O), el cual puede ser considerado un cromóforo básico (Ver **Figura 2**) (Christie, 2003).

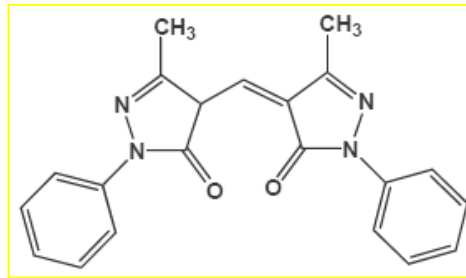
Figura 2 Estructura del colorante amarillo Perinona



2.2.1.3. Colorantes Monoazo.

Igual que las Antraquinonas pueden existir esta estructura como un colorante o como un pigmento orgánico. Un *grupo azo* es un grupo funcional del tipo $R-N=N-R'$, en donde R y R' son grupos que contienen átomos de carbono, y los átomos de nitrógeno están unidos por un enlace doble. Los compuestos que contienen el enlace $-N=N-$ se denominan azoderivados, compuestos azoicos, o azocompuestos.

Figura 3 Estructura del Colorante amarillo Monoazo



Otros.

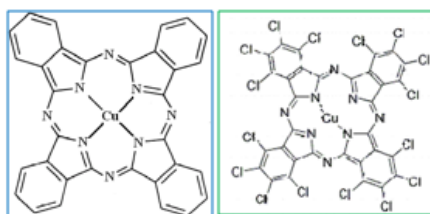
- Perileno.
- Tioxatina-Benzantrona
- Antrapiridona

2.2.2. Pigmentos Orgánicos.

2.2.2.1. Ftalocianinas.

Estas constituyen, sin lugar a dudas, el cromóforo más importante desarrollado durante el siglo XX. Históricamente, el acontecimiento más importante fue, probablemente, su descubrimiento fortuito, alrededor de 1928, por una compañía de fabricación de pigmentos en Escocia. En la actualidad se tienen la variedad α la β y la policloro como su polimorfismo, dando matices de azules verdosos, rojizos y verdes (Policloro) (Ver *Figura 4*). Estos pigmentos pueden llegar a alterar la cristalización de los materiales semicristalinos conllevando a problemas como el alabeo o contracciones no debidas (Christie, 2003).

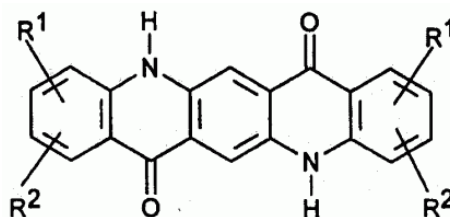
Figura 4 estructura del pigmento orgánico Ftalocianina tipo Alfa (Azul) y Policloro (Verde)



2.2.2.2. Quinacridona.

Pertenece a la familia de los pigmentos carbonílicos ya descritos anterior mente, su estructura se muestra en la *Figura 5*.

Figura 5 Estructura de la Quinacridona



2.2.3. Pigmentos Inorgánicos.

2.2.3.1. Dióxido de titanio.

Es el pigmento blanco más usado en la industria, se fabrica a partir de la asociación mineral Ilmenita, hay dos tipos de proceso vía sulfuro y vía cloruro, esta última vía es un poco más azulosa que la vía sulfuro, el dióxido puede estar en organización cristalográfica tipo Rutilo o tipo Anatasa, el tipo Rutilo es el más usado en la industria del plástico, es un poco más amarilloso y con mejor poder cubriente (Christie, 2003).

2.2.3.2. Azul Ultramar.

Es un Aluminosilicato de sodio poli sulfurado, su origen sintético partió de conocer la asociación mineralógica conocida como lapislázuli, un azul muy usado en la antigüedad por artistas y en el uso de teñido de hilos. Es un pigmento muy higroscópico y difícil de procesar a altas cargas (Christie, 2003).

2.2.3.3. Otros.

- Óxido de hierro
- Oxido de cromo
- Sulfoseleniuro de cadmio
- Óxido de hierro, zinc y titanio
- Óxido de cromo y cobre
- Mica recubierta
- Mica sintética recubierta
- Polvo de aluminio
- Polvo de Bronce
- Negro de humo [(Saron C. F. M., 2009)].

2.3. Interacción entre sustancias que dan color y los polímeros.

Los pigmentos y colorantes tienen una influencia en las propiedades de los artículos plásticos, es así como propiedades como las reológicas, de proceso, de nucleación, térmicas, de conductividad, de permeabilidad y de estabilidad o de facilitar la degradación, entre otras, pueden modificarse por la presencia de estas sustancias que dan color.

También pueden interferir positivamente o negativamente, dependiendo características de la sustancia de color, en la foto estabilidad (Saron C. F. M., 2006), (Joonseok., 2004).

En cuanto a mecanismos de degradación como la termo oxidación, la hidrolización entre otros, por la presencia de sustancias de color en resinas como el PET no existe información disponible, estando en etapa de caracterización y el presente trabajo contribuye nuevos elementos para el desarrollo de este.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Estudiar la dependencia de la naturaleza química y física de los pigmentos y colorantes en la calidad y procesabilidad de los concentrados de color basados en PET.

3.2. Objetivos específicos

- Determinar las características tecnológicas de los equipos de procesamiento y las condiciones de operación que permitan la obtención de un concentrado de color basado en PET, de buena calidad.
- Monitorear las variables críticas de proceso y producto que permitan la obtención de un buen concentrado de color basado en PET para la industria de procesamiento de polímeros.
- Establecer una metodología óptima que permita la fabricación de concentrados de color con vehículo PET.

4. EXPERIMENTACIÓN

La experimentación se desarrolló en tres fases, como sigue:

- **Fase I: Reometría de torque.** Tiene como objetivo establecer un estimado del comportamiento de las mezclas en la extrusión y lo que se espera en términos de las condiciones de proceso. De igual forma se realizó la reometría de torque para el PET en presentación polvo y grano comparativamente para elegir el más adecuado en la experimentación.
- **Fase II: Selección de la configuración de husillos.** Tiene como objetivo establecer el efecto de dos configuraciones de husillos sobre el IV y la dispersión de uno de los pigmentos orgánicos, que es generalmente de difícil dispersión. A partir de los resultados se busca seleccionar la configuración más apropiada para la experimentación en la fase III.
- **Fase III: Extrusión doble husillo.** Busca establecer la influencia de la naturaleza y la cantidad de sólidos (fase dispersa) sobre la calidad y la procesabilidad de los concentrados de color fabricados por **Extrusión Doble Husillo (EDH)**. Esta última fase se desarrolla teniendo en cuenta los resultados de las dos fases iniciales.

4.1. Equipos utilizados

4.1.1. Extrusora Doble Husillo (EDH)

Maquinaria Extrusora Doble Husillo corrotante Labtech Scientific Twin-Screw Extruder Type LTE-26-48. Las especificaciones generales se muestran en la **Tabla 1** y una foto del equipo se muestra en la **Figura 6**.

Tabla 1 Especificaciones extrusora doble husillo

Especificación	Valor
Diámetro exterior husillo OD (mm)	25
Diámetro interior husillo ID (mm)	16
Longitud /Diámetro L/D	48
Diámetro (mm)	26
Potencia del motor (kW)	22
Potencia de las bandas calefactoras (kW)	0.5
Número de bandas de calefacción	12
Velocidad rotación husillos (r.p.m.)	0-1200

Figura 6 Extrusora Labtech



Las variables que se miden en este equipo son:

- Temperatura: 12 zonas de control de temperatura en el cilindro y dado, con 6 puntos de temperatura de masa fundida a lo largo de la unidad de plastificación como resultado de la calefacción y la mecánica del proceso.
- Velocidad de rotación de los husillos y del dosificador volumétrico para la alimentación de las materias primas.

4.1.2. Husillos empleados.

4.1.2.1. Configuración Estándar (CES).

Configuración recomendada por el fabricante de extrusora Labtech para la fabricación de masterbatch (ver [Tabla 2](#)).

Tabla 2 Configuración Estándar (CES). Presentación de la ubicación secuencial de cada uno de los elementos modulares de los husillos de extrusión.

Ítem	Código Interno Sumicolor	Cantidad (Unidades)	Longitud (L/D por unidad)	Total (L/D)	L/D Acumulado	Esquema	Función de los elementos
1	TSCS-P1D-L1D	13	1.00	13.00	13.00		Transporte sólidos y construcción presión
2	IKD-0-L0.25D	1	0.25	0.25	13.25		Plastificación resina y MB
3	KB-30-4-L1D	3	1.00	3.00	16.25		
4	TSCS-P2D-L2D	2	2.00	4.00	20.25		Transporte
5	IKD-0-L0.25D	1	0.25	0.25	20.50		Plastificación e inicio dispersión
6	KB-60-4-L1D	1	1.00	1.00	21.50		
7	TSCS-P2D-L2D	2	2.00	4.00	25.50		Transporte y construcción de presión
8	TSCS-P2D-L1D	1	1.00	1.00	26.50		
9	TSCS-P1D-L1D	1	1.00	1.00	27.50		

Tabla 2 Configuración Estándar (CES). Presentación de la ubicación secuencial de cada uno de los elementos modulares de los husillos de extrusión.

Ítem	Código Interno Sumicolor	Cantidad (Unidades)	Longitud (L/D por unidad)	Total (L/D)	L/D Acumulado	Esquema	Función de los elementos
10	IKD-0-L0.25D	1	0.25	0.25	27.75		Dispersión
11	KB-60-4-L1D	4	1.00	4.00	31.75		
12	TSCS-P1D-L1D	5	1.00	5.00	36.75		Construcción de presión
13	KB-60-4-L1D	1	1.00	1.00	37.75		Dispersión y distribución, homogenización masa fundida
14	KB-90-5-L1.25D	1	1.25	1.25	39.00		
15	TSCS-P1D-L1D	7	1.00	7.00	46.00		Trasporte y construcción presión
16	TSCS-P1D-L0.5D	1	0.50	0.50	46.50		
17	TSDS-P0.5D-L1.5D	1	1.50	1.50	48.00		

4.1.2.2. Configuración Alto aMasado (CAM).

Configuración con L/D de amasado superior al de los husillos de configuración estándar (CES). Esta configuración, en principio, debe mejorar la dispersión pero incrementa la probabilidad de degradación del polímero (ver *Tabla 3*).

Tabla 3 Configuración alto amasado (CAM). Presentación de la ubicación secuencial de cada uno de los elementos modulares de los husillos de extrusión.

Ítem	Código Interno Sumicolor	Cantidad (Unidades)	Longitud (L/D por unidad)	Total (L/D)	L/D Acumulado	Esquema	Función de los elementos
1	TSCS-P2D-L2D	2	2.00	4.00	4.00		Transporte y construcción de presión
2	TSCS-P1D-L1D	8	1.00	8.00	12.00		
3	KB-30-4-L1D	1	1.00	1.00	13.00		Plastificación y dispersión
4	IKD-0-L0.25D	1	0.25	0.25	13.25		
5	KB-30-4-L1D	1	1.00	1.00	14.25		
6	KB-60-4-L1D	1	1.00	1.00	15.25		
7	KB-90-5-L1.25D	1	1.25	1.25	16.50		

Tabla 3 Configuración alto amasado (CAM). Presentación de la ubicación secuencial de cada uno de los elementos modulares de los husillos de extrusión.

Ítem	Código Interno Sumicolor	Cantidad (Unidades)	Longitud (L/D por unidad)	Total (L/D)	L/D Acumulado	Esquema	Función de los elementos
8	TSCS-P2D-L2D	4	2.00	8.00	24.50		Transporte y construcción de presión
9	TSCS-P1D-L1D	3	1.00	3.00	27.50		
10	IKD-0-L0.25D	1	0.25	0.25	27.75		Dispersión y homogenización masa fundida
11	KB-30-4-L1D	1	1.00	1.00	28.75		
12	KB-60-4-L1D	3	1.00	3.00	31.75		
13	KB-90-5-L1.25D	1	1.25	1.25	33.00		
14	IKD-0-L0.25D	1	0.25	0.25	33.25		
15	KB-90-5-L1.25D	1	1.25	1.25	34.5		Transporte y construcción de presión
16	TSCS-P1D-L1D	2	1.00	2.00	36.50		

Tabla 3 Configuración alto amasado (CAM). Presentación de la ubicación secuencial de cada uno de los elementos modulares de los husillos de extrusión.

Ítem	Código Interno Sumicolor	Cantidad (Unidades)	Longitud (L/D por unidad)	Total (L/D)	L/D Acumulado	Esquema	Función de los elementos
17	TSCS-P1D-L0.5D	1	0.50	0.5	37.00		
18	TME	1	0.50	0.50	37.50		Distribución
19	KB-30-6-L0.75D	2	0.75	1.50	39.00		Dispersión y distribución
20	TSCS-P1D-L1D	7	1.00	7.00	46.00		Transporte y construcción de presión
21	TSCS-P1D-L0.5D	1	0.50	0.50	46.50		
22	TSDS-P0.5D-L1.5D	1	1.50	1.50	48.00		

4.1.3. Reómetro de torque.

Se usó el equipo con referencia PolyLab OS de 7 kW que actúa como controlador del módulo de reometría de torque del Haake Rheomix 600 OS, de la marca Thermo Scientific con las siguientes características (Ver **Tabla 4**).

Tabla 4 Especificaciones Reómetro

Especificación	Valor
Volumen total de la cámara Cm^3	120
Rotores tipo Roller con volumen Cm^3	51
Volumen neto de la cámara Cm^3	69
Velocidad máxima del equipo (r.p.m.)	250
Torque máximo del equipo (Nm)	160
Temperatura máxima ($^{\circ}C$)	400

Figura 7 Reómetro



4.1.4. Plastómetro LMFI Serie 5000 Dynisco.

Con especificaciones que dan cumplimiento a la norma ASTM D 1238 “Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer” [36]. Este equipo tiene incluido en su software la correlación del IV con el MFI descrita en el estado del arte del presente trabajo. Esto permite establecer un valor de IV del material de forma directa de acuerdo al método estandarizado según su guía del usuario [(DYNISCO, 2012)].

4.1.5. Microscopio óptico 500X.

Microscopio óptico digital estándar de 50X a 500X.

4.1.6. Deshumidificador.

Se usó el deshumidificador para la resina PET con el fin de eliminar la humedad presente en el PET y dejar fija esta variable que puede llegar a hidrolizarlo según lo discutido en el estado del arte. El equipo usado tiene las especificaciones según *Tabla 5*.

Tabla 5 Especificaciones Deshumidificador

Especificación	Unidades	Valor
Flujo de aire	m^3/h	100
Potencia de soplo	kW	0.85
Calentamiento en proceso	kW	3.5
Regeneración soplo	kW	0.2
Calentamiento en regeneración	kW	3.5
Temperatura máxima en proceso	°C	150

Figura 8 Deshumidificador



4.2. Materias primas empleadas.

Esta elección de materias primas, está basada en la experiencia en formulación de concentrados de color para artículos en PET.

4.2.1. Poliéster.

Material PET C04-300 de la empresa Enka de Colombia. Para las pruebas de extrusión de las muestras el PET fue deshumidificado a 160°C durante 8 horas en el deshumidificador (ver *Tabla 6*).

Tabla 6 Especificaciones resina PET usada en la experimentación

Especificación	Unidades	Valor
Viscosidad Intrínseca (IV)	dl/g	0.82±0.02
Punto de fusión	°C	248
Peso de 50 gránulos	g	0.67±1.5
Cristalización	%	Min. 50
Contenido de Dietilenglicol (DEG)	%	Max. 1.5
Grupos Carboxilos	meq/Kg	Max. 25
Grupos Metílico	meq/Kg	Max. 12
Densidad Aparente	g/cc	Aprox. 0.9

4.2.2. Pigmentos orgánicos.

Los pigmentos orgánicos usados en la experimentación se eligieron según los más usados en la fabricación de concentrados de color con vehículo PET. (Ver *Tabla 7*)

Tabla 7 Especificaciones pigmentos orgánicos usados en la experimentación

Color Índice	Naturaleza	No°. CAS	Tono	Fabricante	Referencia	Resistencia térmica °C
P.Y 147	Antraquinona	4118-16-5	Amarillo	Keystone	Yellow RNB	300
P.R 177	Antraquinona	4051-63-2	Rojo	Keystone	Vat Red V	300
P.G 7	Ftalocianina de cobre policloro	1328-53-6	Verde	Meghmani	Green 787	280
P.B 15:3	Ftalocianina de cobre tipo alfa	147-14-8	Azul	Meghmani	Blue bd 909	280

4.2.3. Pigmentos inorgánicos.

Los pigmentos inorgánicos se eligieron según los más usados en la fabricación de concentrados de color con vehículo PET. (Ver *Tabla 8*)

Tabla 8 Especificaciones Pigmentos inorgánicos usados en la experimentación

Color Índice	Naturaleza	No°. CAS	Tono	Fabricante	Referencia	Resistencia térmica °C
P.Y 35	Sulfuro de cadmio y zinc	2245699	Amarillo	Multicel	Y-14124	600
P.R 108	Sulfuro y seleniuro de cadmio	58339-34-7	Rojo	Multicel	R-35152	600
P.G 17	Oxido de cromo	1308-38-9	Verde	Ferro	G-105M	800
P.B 29	Alumino silicato de sodio polisulfurado	57455-37-5/101357-30-6	Azul	Ferro	E-25	350

4.2.4. Colorantes.

Los colorantes usados fueron elegidos según los más usados en la fabricación de concentrados de color con vehículo PET. (Ver *Tabla 9*)

Tabla 9 Especificaciones colorantes usados en la experimentación

Color Índice	Naturaleza	No°. CAS	Tono	Fabricante	Referencia	Resistencia térmica °C
S.Y 93	Monoazo	4702-90-3	Amarillo	Keystone	Yellow 3G	300
S.R 135	Perinona	20749-68-2	Rojo	Keystone	Red AG	300
S.G 28	Antraquinona	71839-01-5	Verde	Keystone	Green GH	300
S.B 36	Antraquinona	14233-37-5	Azul	Devarsons	Blue BB	300

4.3. Procedimientos de ensayos empleados.

4.3.1. Viscosidad intrínseca.

La viscosidad Intrínseca se obtuvo por dos métodos. Algunas muestras fueron evaluadas en las instalaciones de la empresa Enka de Colombia bajo el instructivo interno IL-32-S02.02 y está basado en la norma ASTM D 4603 "Standard Test

Method for Determining Inherent Viscosity of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) by Glass Capillary Viscometer” [(NORMA ASTM D 4603)].

El segundo se realizó mediante correlación del IV a través del MFI [33]. Bajo este método se secan las muestras durante 5 horas a 150°C y se chequean a 285°C y 2.16Kg en el Plastómetro LMFI Serie 5000 bajo el método B, según la ASTM D 1238 “Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer” [36]. El Equipo integra el método y entrega el valor de IV directamente. Igualmente, el método se encuentra documentado en la guía del usuario del equipo [(DYNISCO, 2012)].

4.3.2. Índice de fluidez

El Índice de Fluidez se midió con las muestras previamente secadas a 150°C durante 5 horas, en el Plastómetro LMFI Serie 5000 bajo el método B según la norma ASTM D 1238 “Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer” Con una carga de 2.16Kg y a una temperatura de 285°C. [(NORMA ASTM D 1238-13)].

4.3.3. Dispersión

Esta prueba se realizó según procedimiento interno de Sumicolor que consiste en un análisis comparativo de dispersión basado en el conteo de aglomerados y el reporte del tamaño de los mismos empleando microscopía óptica con el microscopio digital 500X. Esta inspección se hace sobre placas fabricadas por el proceso de inyección bajo el método interno de Sumicolor que consiste en inyectar una mezcla de resina virgen con el masterbatch bajo condiciones establecidas para cada material en específico (en esta caso PET). Los procedimientos internos utilizados se presentan en el anexo I.

4.3.4. Reometría de torque

Las mezclas que se estudian se realizaron en un reómetro de torque con la finalidad de realizar un análisis comparativo entre los componentes de color y las mezclas de estos en los efectos que tendrían en el proceso.

4.4. Diseño de experimentos.

La experimentación se desarrolla en tres fases como sigue:

4.4.1. En la Fase I

Se estableció un diseño de experimentos con dos niveles y tres variables, que tienen influencia directa en las propiedades de las mezclas con PET. Este tipo de ejecución experimental es denominado diseño factorial modelo 2^k . Los niveles son la concentración del sólido de color mínima (0%) y máxima (10%), que tienen una influencia en las propiedades de la mezcla y mientras que las tres variables fueron el origen del sólido de color: Pigmento orgánico, inorgánico y los colorantes, tal como se muestra en la **Tabla 10**. Se monitorea las variables de torque y temperatura vs tiempo. No se realizan replicas, por lo que en esta fase se evalúan 29 muestras, ya que la muestra Natural se evalúa sólo una vez y sirve como referencia comparativa para todas las formulaciones de color.

Tabla 10 Nomenclatura empleada para las mezclas evaluadas por reometría de torque y por extrusión doblehusillo

Descripción	Tipo de mezcla	Color B=Azul G=Verde R=Rojo Y=Amarillo	Replica Si=r
Natural	1		+ r si es una réplica
Natural 90% + 10% orgánico	2	+ B, G, R o Y	+ r si es una réplica
Natural 90% + 10% inorgánico	3	+ B, G, R o Y	+ r si es una réplica
Natural 80% + 10% orgánico+10% inorgánico	4	+ B, G, R o Y	+ r si es una réplica
Natural 90% + 10% colorante	5	+ B, G, R o Y	+ r si es una réplica
Natural 80% +10% colorante + 10% orgánico	6	+ B, G, R o Y	+ r si es una réplica
Natural 80% + 10% Colorante 10% inorgánico	7	+ B, G, R o Y	+ r si es una réplica
Natural 70% + 10% Colorante 10% inorgánico+10% orgánico	8	+ B, G, R o Y	+ r si es una réplica
Ejemplo 1: La muestra 8Br indica: Mezcla de PET natural al 70% + 10% de Colorante Azul + 10% de inorgánico Azul + 10% de orgánico Azul y se trata de una réplica.			

Dado que es una práctica común emplear PET pulverizado, la muestra natural se evalúa en la presentación de polvo y en la presentación de grano. Las mezclas con los sólidos de color utilizan sólo PET granulado. Con esta muestra adicional, en esta fase se evalúan un total de 30 muestras. Las variables que se monitorearon fueron el torque y temperatura versus el tiempo de mezcla.

En este método se disponen de cada una de las mezclas el 75% del volumen neto de la cámara (51.75Cm^3) de cada una de las muestras, con velocidad de rotación de los rotores de 50 r.p.m. a una temperatura de 230°C y durante un tiempo de 5 minutos. Los rotores usados son tipo Roller. El material no fue secado para estas reometrías y la adición a la cámara fue la mezcla de los componentes en una sola etapa al inicio. Bajo el método interno de los laboratorios del Sena ASTIN Cali.

4.4.2. En la Fase II

Se realizó un diseño de experimentos, sin un modelo establecido, donde se evalúa la variable cambio de configuración de tornillo CES y CAM (ver **Tabla 2** y **Tabla 3**) versus el resultado de la viscosidad intrínseca del extruido en PET natural granulado y de la dispersión de uno de los pigmentos orgánicos (ftalocianina) que son habitualmente de difícil dispersión y ampliamente utilizados en la fabricación de compuestos de color.

La viscosidad intrínseca para los extruidos del PET natural usando las dos configuraciones de husillo, fue medida en las instalaciones de Enka siguiendo el método interno basado en la ASTM D 4603 “Standard Test Method for Determining Inherent Viscosity of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) by Glass Capillary Viscometer” [(NORMA ASTM D 4603)].

Para la evaluación de la dispersión, se realizaron ensayos en la maquina LTE-26-48 para la fabricación de un masterbatch de PET Natural C 04-300 de Enka al 90% y Verde Fatalocianina Color Índice PG 7 al 10%. Estos masterbatches se dosificaron al 2% en resina PET de natural y se inyectaron placas para luego ser inspeccionadas por el microscopio óptico. Esto según método interno Sumicolor presentado en el anexo I.

Las condiciones de operación de la extrusión, se presentan más adelante, en el numeral **4.4.4.**

4.4.3. En la Fase III

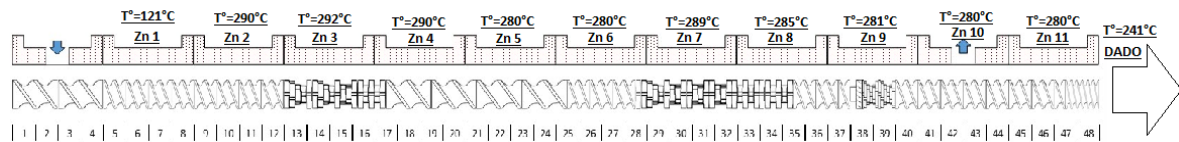
El diseño de experimentos para esta fase es igual al desarrollado *En la Fase I*, pero las mezclas se preparan mediante extrusión doblehusillo (ver **Tabla 10**) y la variable respuesta fue la viscosidad intrínseca. En primera instancia se realiza la extrusión de los compuestos azules con una réplica por mezcla. Esto implica un total de 16 mezclas. En este caso se busca evaluar cualitativamente la repetividad del

procedimiento utilizado. Después de encontrar que la repetitividad es satisfactoria, se realiza la preparación de los compuestos con los otros tres colores, pero sin repeticiones, lo que significa que se preparan 21 muestras adicionales (no se repiten los naturales). Todas las mezclas se preparan empleando el mejor husillo identificado en la fase II, con las condiciones de operación que se presentan en el numeral 4.4.4. La variable respuesta para este diseño fue la viscosidad intrínseca medida en el Plastómetro Dynisco según guía del usuario [(DYNISCO, 2012)].

4.4.4. Condiciones de operación empleadas en la extrusión

Las condiciones usadas son las habituales en Sumicolor para la fabricación de concentrados de color en resina vehículo PET.

Figura 9 Perfil de temperatura utilizado en las pruebas de extrusión

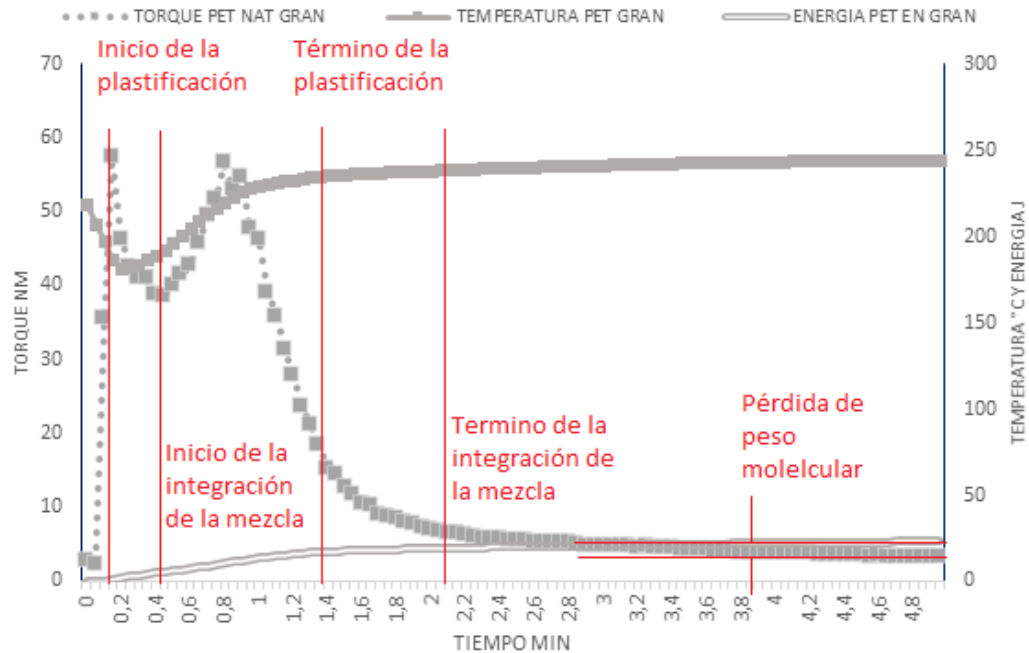


El perfil de temperatura utilizado se presenta en la **Figura 9**. La velocidad de rotación de husillos se mantiene fija en 500 r.p.m., mientras que la velocidad de rotación del alimentador se ajusta en 19 r.p.m. El flujo másico en la extrusora es directamente proporcional a la velocidad de rotación del alimentador. El diseño de experimentos requería mantener constantes las condiciones de operación para todos los experimentos programados con la finalidad que las respuestas obtenidas ofrecieran explicaciones sobre el efecto de la naturaleza de los pigmentos y la concentración de los mismos en el masterbatch. Esto no siempre fue posible debido a la dificultad para obtener el producto en un proceso medianamente estable. Por esta razón, se mantuvo el perfil de temperaturas y la velocidad de rotación constante de los husillos, pero en algunos casos que serán descritos más adelante, la condición de velocidad de dosificación debió ser modificada. A pesar de ello, la experimentación fue exitosa en mostrar la influencia que se buscaba.

5. ANALISIS DE RESULTADOS

5.1. Determinación del comportamiento de las mezclas en reometría de torque

Gráfico 2 Grafico típico de la reometría de Torque del PET en grano



La reometría de torque es una técnica de gran interés debido a que da información sobre el comportamiento durante la plastificación y la mezcla de la fase dispersa en la fase continua.

Los resultados del reómetro de torque muestran el torque asociado a los esfuerzos que debe realizar el conjunto de rotores para plastificar y homogenizar la mezcla como función de la geometría y velocidad de rotación de los rotores, el tiempo de residencia, la temperatura de la prueba y las características reológicas y tribológicas de los materiales que intervienen en la mezcla.

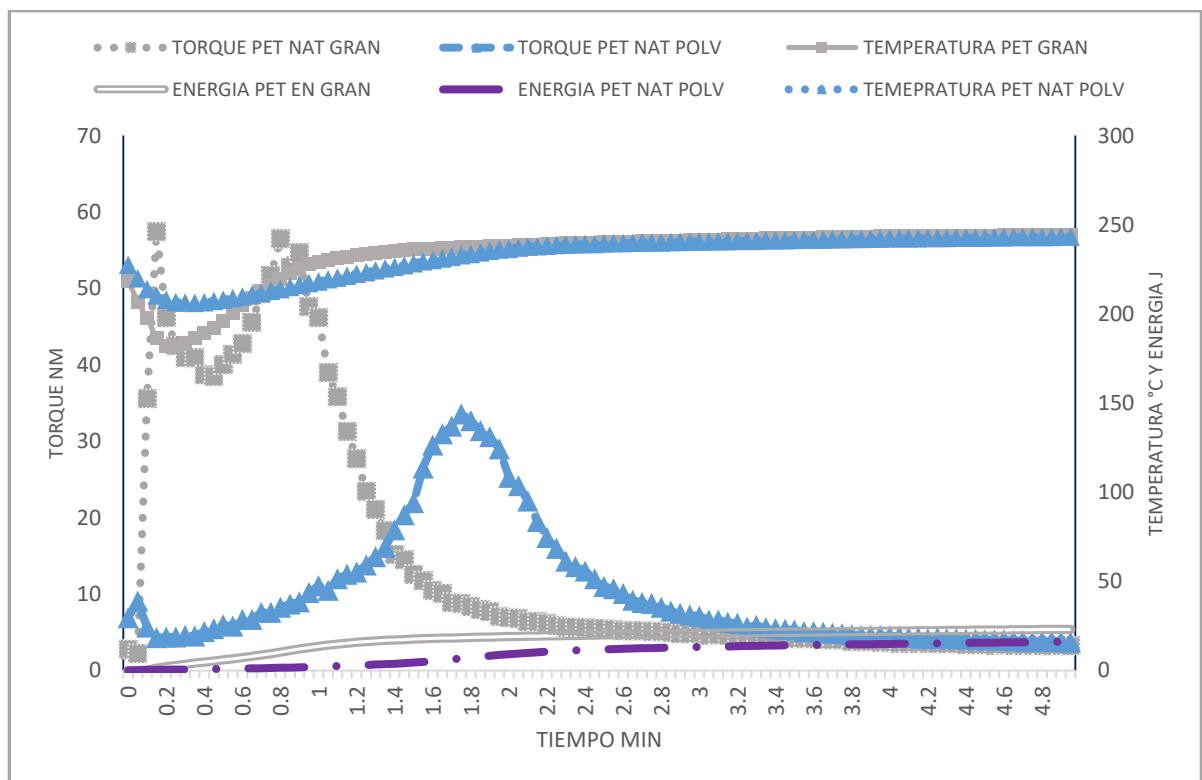
Como se observa en el **Gráfico 2**, cuando entra la mezcla sólida a la cámara, sube rápidamente el torque hasta que se da inicio al proceso de plastificación. En este intervalo de tiempo, la temperatura de la cámara baja debido a la gran cantidad de calor que absorbe la muestra y se incrementa el consumo de energía. Cuando el material empieza a plastificar, se reduce el torque requerido hasta que se da inicio a la integración de los pigmentos sólidos en la masa en proceso de plastificación o se da la cohesión de los gránulos y los polvos. El torque sube y comienza a bajar en la medida en que una mayor cantidad de polímero se funde y la temperatura de la cámara comienza a subir. Llega un momento en que el polímero se encuentra completamente plastificado pero la carga de sólidos no se encuentra completamente integrada y homogeneizada, por lo que sigue reduciéndose el torque en la medida en que mejora la incorporación de la fase dispersa en la fase continua. Cuando el torque se hace prácticamente asintótico, la mezcla ha alcanzado la máxima homogenización. La temperatura se sigue incrementando como resultado de la disipación viscosa y la demanda de energía se incrementa muy lentamente como producto de la reducción considerable del torque requerido por los rotores para mover el compuesto. A partir de este punto, el torque puede empezar a subir o bajar dependiendo del mecanismo de degradación que se presente en la mezcla (ver **capítulo 2.1**). En un gráfico de reometría de torque, la escisión de cadena que produce una reducción del peso molecular se observa como una reducción paulatina y gradual del torque. Cuando, por el contrario, se presenta la reticulación o el entrecruzamiento de cadena o “Entanglement”, el incremento de la viscosidad da como resultado un incremento paulatino del torque. La masa fundida alcanza una temperatura, habitualmente superior a la prefijada como resultado de la conversión de la energía eléctrica del motor en energía térmica.

Mientras más dificultad ofrezca la mezcla para su transporte, plastificación e integración, mayor torque requerirá. Esta dificultad puede estar asociada a la

viscosidad, la granulometría, el porcentaje de sólidos, el tipo de sólidos empleados en la fabricación del compuesto, la degradación de la mezcla, entre otros.

Con dicha información se puede llegar a realizar análisis comparativos acerca de los requerimientos de potencia del proceso, los perfiles de temperatura que deben ser usados, la velocidad de plastificación, la velocidad de rotación requerida, la facilidad para lograr la dispersión de la mezcla, el tiempo de residencia requerido para un procesamiento adecuado y la pérdida o ganancia de peso molecular que se puede presentar como resultado de los fenómenos de degradación. Además, se tendrá un indicio de los requerimientos del proceso durante la fabricación del compuesto por extrusión.

Gráfico 3 Reometría de Torque del PET Natural en polvo y en grano. Resultados comparativos.



En el **Gráfico 3** se muestra comparativamente los requerimientos de torque, el comportamiento de la temperatura de la masa y el consumo de energía para la plastificación del PET natural en gránulos y el PET natural en polvo (Natural significa que no tiene sólidos de color) usando el 75% de material en el volumen neto de la cámara. Esta prueba es interesante debido a que existe la creencia que el uso de polímeros en polvo facilita la incorporación de sólidos de color, que habitualmente se dosifican también en polvo. En esta se observa que el PET en grano tiene un inicio de plastificación más temprano que la del PET en polvo (0.2 minutos para el PET en grano contra 1.2 minutos para el PET en polvo) y una terminación más temprana de la plastificación para el PET en grano de 1.8 minutos contra 3 minutos del PET en polvo. La plastificación más rápida beneficia la homogeneidad de la fase dispersa y la productividad. La homogeneidad debido a que la resina tiene más oportunidad para la humectación de las partículas sólidas de color generando mejoras notables en la dispersión. La productividad aumenta como resultado de la mayor cantidad de masa que es posible procesar en el mismo tiempo de residencia. Esto hace que trabajar con gránulos resulte más beneficioso que trabajar con polvo, en contraposición a la creencia generalizada de la industria. Como la plastificación del PET en polvo es más lenta, le roba calor más despacio a la cámara y la temperatura de la cámara se mantiene más alta durante las etapas iniciales del proceso. En cuanto a la energía requerida para mezclar el PET en polvo, es menor 16,18 kJ versus 23,16 kJ requerida por el PET en grano (Ver Anexo III). Esta es la única desventaja en el uso del PET granulado, pero es posible que la tendencia se revierta en un proceso continuo, donde la mayor productividad esperada puede reducir el consumo de energía específico, el cual resulta de dividir el consumo por la producción.

En un trabajo previo desarrollado entre SUMICOLOR y el ICIPC (Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y del Caucho), llamado *“Incremento de competitividad de SUMICOLOR S.A., a través del mejoramiento de la eficiencia*

*energética de los procesos productivos y el incremento de las competencias del personal de la compañía”, se realizaron medidas de IV del PET con presentación de grano y en polvo. Este último proviene de la pulverización del PET en grano. Estas mediciones mostraron una reducción considerable de la viscosidad intrínseca del PET en polvo comparativamente contra el PET en grano, como se ve en la **Tabla 11**. La reducción significativa de la viscosidad intrínseca del PET pulverizado puede ser consecuencia de los altos esfuerzos y velocidades de cizalladura a las que se someten los granos durante el proceso de pulverización. Esta reducción indica igualmente una reducción significativa del peso molecular del PET, lo cual reduce también la viscosidad en estado fundido, lo que explica los menores requerimientos de torque observados en el **Gráfico 3**. Un vehículo de muy bajo peso molecular como parte del masterbatch puede llegar a tener una influencia negativa sobre el procesamiento y las propiedades de los productos que se fabrican con él.*

Tabla 11 Resultado comparativo del IV del PET natural Polvo y Grano

Descripción	IV, dl/g	Descripción	IV, dl/g
PET Grano	0.871	PET polvo	0.262

Es importante aclarar en este punto que la evaluación del IV se realizó a la muestra sin haber pasado por el proceso de extrusión. Esto implica que se espera una mayor reducción de peso molecular del PET cuando sea sometido a los esfuerzos y cargas térmicas propias del proceso de extrusión para la producción del Masterbatch.

Por los resultados presentados, la experimentación con los diferentes pigmentos se realiza empleando solo PET granulado, por lo que en adelante, cada que se haga referencia al PET, se debe entender la utilización de PET en forma de grano.

La **Tabla 12** presenta los gráficos que muestran el comportamiento de las reometrías de torque para las muestras 2 (— 10% de pigmento orgánico), 3 (— 10% de pigmento inorgánico) y 5 (— 10% de colorante).

Tabla 12 *Compilación de las reometrías de Torque para las muestras con el 10% de sólidos de color y el 90% de PET y la del 100% PET. La reometría de torque del 100% PET se usa como referencia.*

Gráfico 4 Reometría de Torque de las muestras Rojo 2R-3R-5R y la del PET.

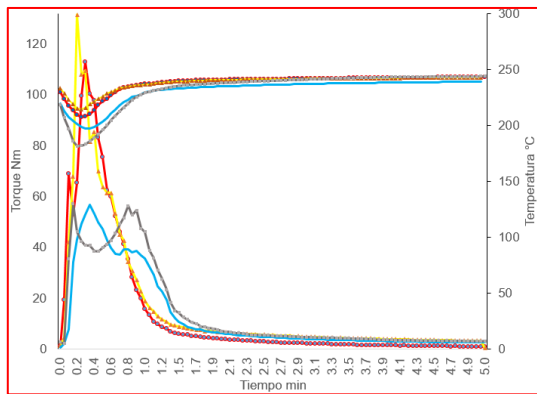


Gráfico 5 Reometría de Torque de las muestras Amarillo 2Y-3Y-5Y y la del PET.

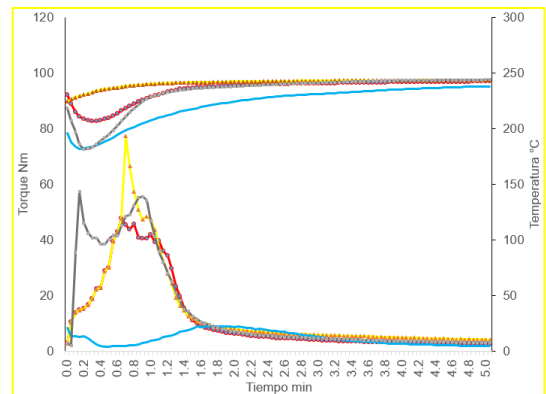


Gráfico 6 Reometría de Torque de las muestras Verde 2G-3G-5G y la del PET.

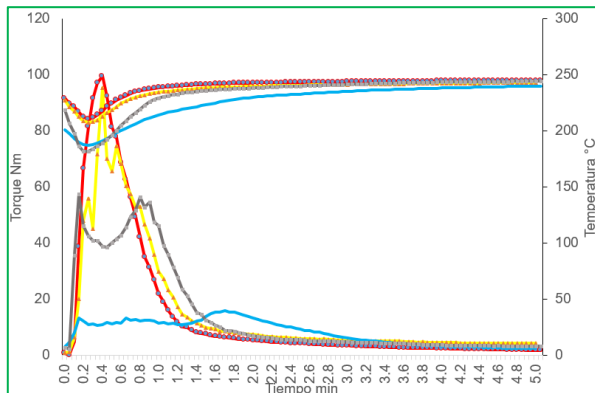
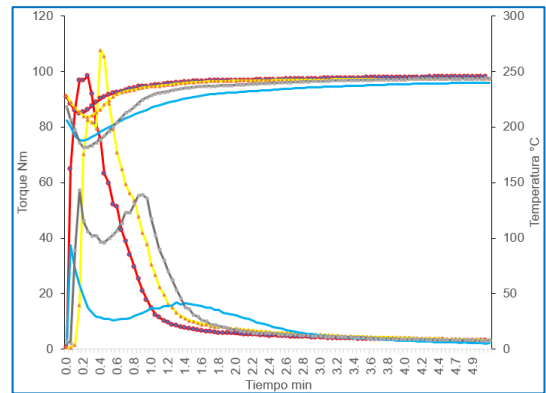


Gráfico 7 Reometría de Torque de las muestras Azul 2B-3B-5B y la del PET.



En esta tabla, el **Gráfico 4** son las mezclas de color rojo, el **Gráfico 5** las mezclas de color amarillo, el **Gráfico 6** las mezclas de color verde y el **Gráfico 7** las mezclas



de color azul. La reometría del PET puro (—) se coloca en todos los diagramas como referencia. Las siguientes observaciones más relevantes:

- Las mezclas con pigmento inorgánico (3R, 3Y, 3G y 3B) exhiben el mayor pico de torque (Ver Anexo III) y casi siempre, el pico más angosto, lo que indica que inicia y termina más rápidamente el proceso de plastificación y mezcla. Eso indica que los sólidos inorgánicos ofrecen un coeficiente de fricción más alto. Como se observa, el pico de torque es mucho más grande que el requerido para la plastificación del PET natural, lo que muestra que la diferencia es el efecto del tipo y contenido de sólidos.
- Esta observación se confirma cuando se observa el comportamiento de la temperatura de la cámara. Al ingresar la mezcla sólida fría, esta absorbe mucho calor haciendo que la temperatura de la cámara descienda considerablemente. El sistema de control comienza el proceso de control de la temperatura tratando de incrementarla. En el caso de los pigmentos inorgánicos, la cámara recupera la temperatura mucho más rápidamente pasando de unos 0.6-0.8 minutos a 3 minutos que le toma por ejemplo a las mezclas de los colorantes recuperar esta temperatura de cámara. Esto muy seguramente producto del calor que genera la fricción de los pigmentos inorgánicos cuando el material no ha plastificado y producto de la disipación viscosa cuando la mezcla ya plastificó.
- En contraposición, las mezclas que emplean colorantes tienen un requerimiento de torque sustancialmente menor (Ver anexo III). El más alto lo muestra el color rojo, con un comportamiento similar al del PET natural. Los demás sólidos de color tienen picos de torque bastante más pequeños (Ver Anexo III). Adicionalmente, el inicio de la plastificación e integración de la mezcla se retrasa mucho en el tiempo. Esta se observa en el incremento del torque entre 1 y 2 minutos después del ingreso de la

mezcla a la cámara del reómetro. La plastificación e integración de la mezcla termina mucho más tarde cuando se emplean sólidos de color con origen colorante. Aparentemente se debe a algún efecto lubricante del colorante sobre la resina que no facilita el proceso de plastificación.

- Esta observación es consistente con el comportamiento de la temperatura de la cámara. Cuando se emplean colorantes, la temperatura de la cámara desciende y demora mucho más en recuperarse. La baja temperatura de la cámara tampoco ayuda a acelerar la plastificación. La recuperación muy lenta de esta temperatura indica que la fricción en la cámara es muy baja, lo que apoya la hipótesis del efecto lubricante del colorante.

El comportamiento observado tiene profundas implicaciones en el procesamiento. Una plastificación rápida permite tener procesos más productivos y la oportunidad de lograr mejores dispersiones de la fase dispersa en la fase continua ya que se mejora la interacción entre ambas fases. Aun así, en estos ensayos no se separó la plastificación del polímero del ingreso de las sustancias de color, esta práctica en la extrusión de concentrados de color se realiza bajo el esquema denominado alimentación principal donde se contempla un solo ingreso de todos los componentes desde el inicio. Este comportamiento observado de forma comparativa deja conclusiones que pueden dar información de un efecto sobre la plastificación del PET de las sustancias de color.

En la **Tabla 13** se presenta los gráficos que muestran comparativamente la respuesta del torque y temperatura de masa en el tiempo para las mezclas con formulación de sólidos de color con combinaciones entre los tres orígenes: Orgánica, inorgánica y colorante, mezclados con el PET. Se muestra el comportamiento de las reometrías de torque para las muestras 4 ( 10% de pigmento orgánico y 10% del inorgánico), 6 ( 10% de pigmento orgánico y

10% del colorante) , 7 (— 10% de colorante y 10% del pigmento inorgánico) y 8 (— la mezcla del 10% de cada origen del solido de color), en donde, el **Gráfico 8** son las mezclas de color rojo, el **Gráfico 9** las mezclas de color amarillo, el **Gráfico 10** las mezclas de color verde y el **Gráfico 11** las mezclas de color azul. La reometría del PET puro se coloca en todos los diagramas como referencia —.

Estos hallazgos son importantes para conocer el efecto predominante en los casos donde se mezclen diferentes orígenes de color y poder establecer cómo será su comportamiento en la mezcla durante el proceso.

Tabla 13 *Compilación de las reometrías de Torque para las mezclas de las combinaciones los tres orígenes del solido de color en el PET.* La reometría de torque del 100% PET se usa como referencia.

Gráfico 8 Reometría de Torque de las muestras de Rojo (4R-6R-7R-8R).

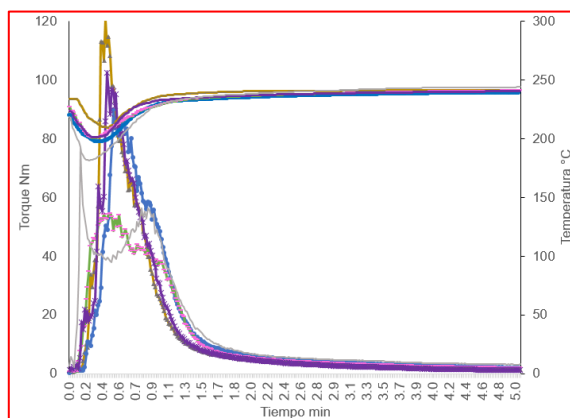


Gráfico 9 Reometría de Torque de las muestras de Amarillo (4Y-6Y-7Y-8Y).

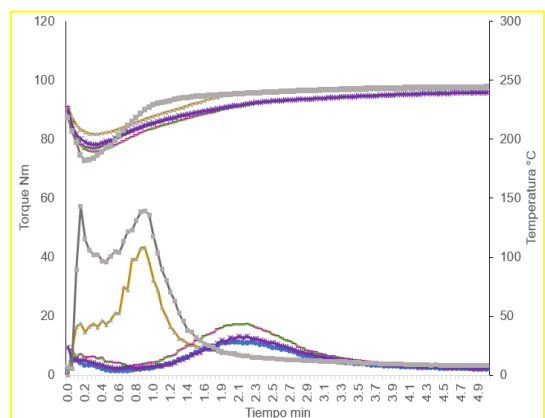
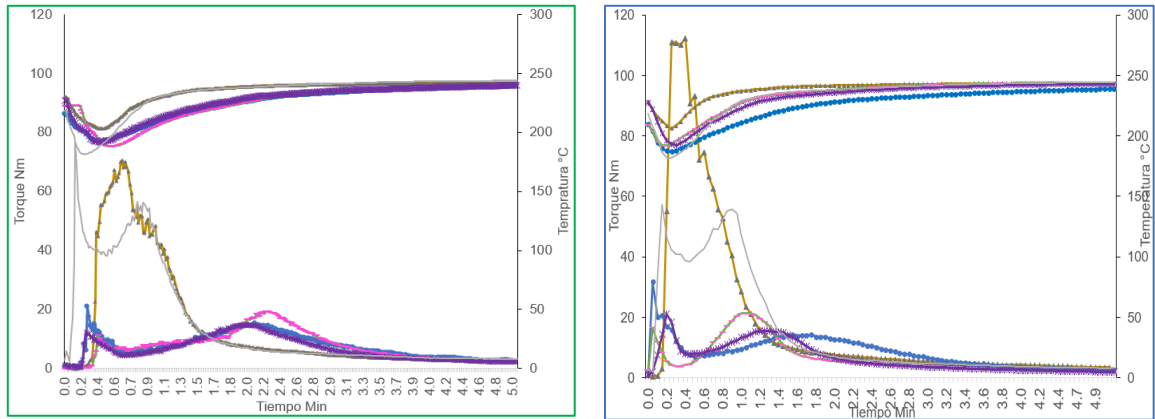


Gráfico 10 Reometría de torque muestras Verde 4G-6G-7G-8G.

Gráfico 11 Reometría de Torque muestras Azul 4B-6B-7B-8B.



De la **Tabla 13** se desprenden las siguientes observaciones:

- El colorante es el componente que predomina el desempeño de las mezclas que lo contienen. Se observa claramente un comportamiento muy similar de las mezclas 6, 7 y 8, con el comportamiento de la mezcla 5 en la **Tabla 12**. Esto es: bajos torques, tardío inicio de la plastificación y tiempo prolongado para alcanzar el equilibrio de la mezcla.
- No es tan clara la preponderancia de las otras naturalezas. La mezcla 4 en algunos casos es más parecida al comportamiento de los pigmentos inorgánicos, como por ejemplo en el rojo y el azul y en otros, más parecido al comportamiento de los pigmentos orgánicos (para el amarillo y el verde). Esto indica que depende de la estructura química y las propiedades físicas específicas de los pigmentos involucrados.

La **Tabla 14** presenta los gráficos que muestran comparativamente la respuesta al torque de todas las mezclas desde un punto cercano al equilibrio de muchas de las mezclas (aproximadamente 1.2 minutos) y el tiempo total de la prueba de reometría (5 minutos). Se conserva la misma forma de identificación esquemática usada para la **Tabla 12** y la **Tabla 13**. Se evalúa el cambio del torque después de alcanzar el equilibrio, con el fin de establecer posibles cambios del

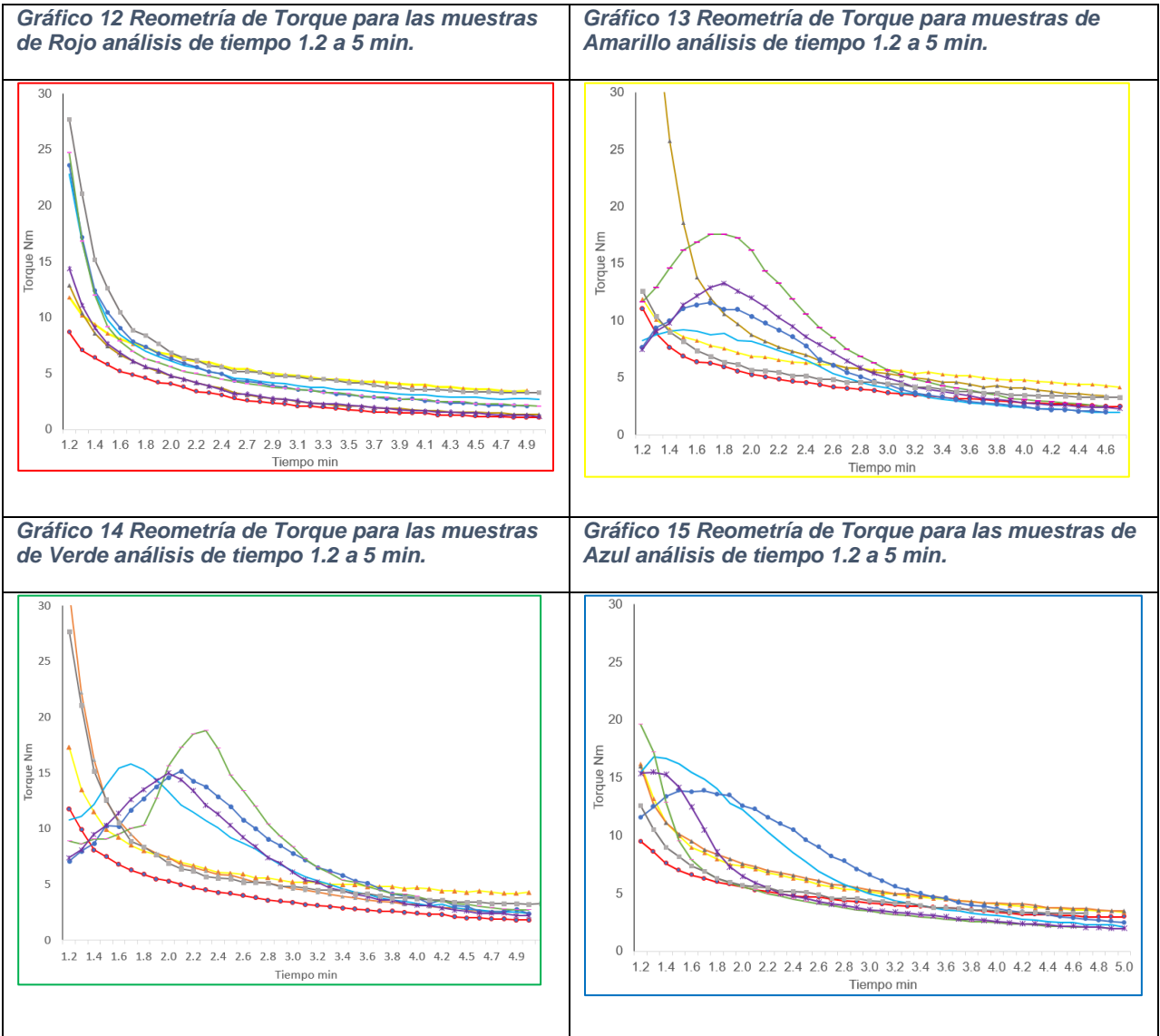
peso molecular del PET por la presencia del sólido de color. De estas reometrías se pueden sacar las siguientes observaciones:

- El componente de origen orgánico como componente en las mezclas 2R, 2Y y 2G muestran al final una caída en la respuesta del torque más alta que en las otras mezclas, como se observa en el **Gráfico 12**, **Gráfico 13**, y el **Gráfico 14**. Este comportamiento puede explicarse por una posible escisión de cadena generada por el componente orgánico en su etapa de degradación generando radicales libres que a su vez hidrolizaran el PET y haciendo que su peso molecular caiga y por tanto la respuesta al torque.
- En el caso de los componentes orgánicos del 2R y 2Y su naturaleza Antraquinona con grupos cromóforos $C=O$ y NH_2 pueden generar radicales libres en su estructura y se presume que iniciarían un proceso de hidrólisis u oxidación del PET. Por su parte el componente del 2G es de naturaleza Ftalocianina policloro con grupos cromóforos en su estructura $C-Cl$. Se presume que en la etapa de degradación de este pigmento se puede llegar a general HCl que iniciaría una hidrólisis en el PET. En contraposición, en el **Gráfico 15** se observa el comportamiento de otra Ftalocianina de cobre no policloro donde el comportamiento a la respuesta del torque es mejor en el tiempo.
- Las mezclas con componente inorgánico (3R-3Y-3G-3B, 4R-4Y-4G-4B) son las que muestran mayor estabilidad del torque. La pequeña reducción del torque se puede deber a reducción del peso molecular por historia térmica y no se ha encontrado una influencia de la estructura del pigmento que pueda afectar el peso molecular del PET. Esta afirmación se puede corroborar en la **Tabla 14** donde se puede apreciar que en todas las curvas de torque poseen valores más altos al cabo del tiempo de realización de la prueba.

- En el caso de las mezclas con el colorante con naturaleza Monoazo (muestra 5Y) presentada en el **Gráfico 13**, tiene una respuesta al torque al final de la reometría muy por debajo de las demás mezclas. Este comportamiento es posiblemente generado por los grupos cromóforos (CH_3 y $C = O$) que hidrolizarían el PET haciendo que su peso molecular caiga por escisión de cadena. Se establece esto como hipótesis ya que no solo un torque bajo significa una caída del peso molecular, también puede ser un efecto plastificante o un efecto lubricante. Este comportamiento predomina en las muestras 6-7-8 que lo contienen.
- La Naturaleza Perinona con grupo funcional $C - Cl$ presentes en la mezcla del 5R también genera una caída del peso molecular del PET por hidrolización (ver **Gráfico 12**).
- El comportamiento observado tiene implicaciones importantes desde la preservación de las propiedades de los concentrados de color por su posible degradación del vehículo PET. La presencia de una pérdida significativa del peso molecular tiene efectos sobre las propiedades finales y sobre la procesabilidad del producto en el cual es empleado el concentrado de color.

Tabla 14 Compilación gráficos de las reometrías de torque para las mezclas, análisis del tiempo de 1.2 a 5 min.

Para las muestras 2 (—●— 10% de pigmento orgánico), 3 (—▲— 10% de pigmento inorgánico), 5 (—■— 10% de colorante). 4 (—◆— 10% de pigmento orgánico y 10% del inorgánico), 6 (—●— 10% de pigmento orgánico y 10% del colorante), 7 (—■— 10% de colorante y 10% del pigmento inorgánico) y 8 (—*— la mezcla del 10% de cada origen del solido de color), el PET puro se coloca en todos los diagramas como referencia (—□—).



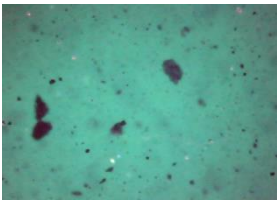
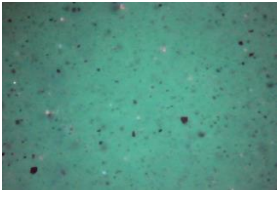
Las explicaciones presentadas son hipótesis basadas en los grupos funcionales existentes en los diferentes sólidos de color y su posible interacción con la cadena

macromolecular del PET y algunos mecanismos conocidos de degradación polimérica. Sin embargo, no se encontraron estudios que pudieran soportar las hipótesis planteadas y el propósito del presente trabajo tampoco era ofrecer evidencia científica de este comportamiento. Por este motivo, se recomienda que futuros trabajos retomen estas hipótesis y ofrezcan una explicación de este comportamiento.

5.2. Determinación del impacto de la configuración de husillos sobre el IV del PET natural y la dispersión de la mezcla con 10% de verde P.G. 7

En la **Tabla 15** se muestra los resultados comparativos en dispersión y en IV de las configuraciones estándar CES y de alto amasado CAM.

Tabla 15 Resultados del efecto de la configuración en el IV del PET natural y la dispersión de una mezcla de PET y verde al 10%

VISCOSIDAD INTRÍNSECA (Medido al PET Natural extruido según configuración)		DISPERSIÓN		Imagen al microscopio óptico 500x
		Conteo agregados mayores a 10 μ	Tamaño del máximo agregado visto	
Configuración CES	0.732 dl/g	34	72 μ	
Configuración CAM	0.726 dl/g	21	15 μ	

De los resultados reportados en la **Tabla 15** se puede concluir que la configuración denominada CES da como resultado una mezcla con mayor número de agregados superiores a 10 μ (34 del CES versus 21 del CAM), y el agregado de mayor tamaño del CES (72 μ) supera al de la configuración denominada CAM (15 μ). Los resultados

muestran una dispersión significativamente mejor cuando se emplea la configuración CAM.

En términos del cambio en IV del PET, la configuración CES pasa de 0.82dl/g del material virgen a 0.732dl/g del material extruido. Con la configuración CAM, el IV cae hasta 0.726dl/g. Sin embargo, la diferencia no es significativa, a pesar de disponer de mayor número y más exigentes elementos de amasado y mezcla.

De estos resultados, se desprende que es recomendable emplear la configuración CAM, la cual ofrece una mejor dispersión sin una pérdida significativa de peso molecular de la resina.

5.3. Resultado de los ensayos para determinar efecto de la concentración de color, de los tres orígenes, en las propiedades del PET.

5.3.1. Viscosidad intrínseca muestras Azul

En la **Tabla 16** se muestra la medición del IV por el método de correlación con el MFI de las muestras extruidas de color azul. Cada muestra es medida tres veces para establecer la desviación estándar de las mediciones y se realiza una réplica con el fin de comparar los resultados y evaluar si hay desviaciones significativas que puedan indicar variaciones en la obtención de la muestra o en el mismo método de medición.

Tabla 16 *Compilación de Resultado de la medición de la Viscosidad Intrínseca para las muestras de azul desde la 1B a la 8B y sus réplicas 1Br a 8Br.*

Descripción	MUESTRA	IV1	IV2	IV3	IV promedio	Desviación estándar
Natural	1B	0.607	0.553	0.611	0.590	0.026
Replica 1B	1Br	0.613	0.598	0.603	0.605	0.006
Natural 90% + 10% orgánico	2B	0.486	0.479	0.506	0.490	0.011
Replica 2B	2Br	0.498	0.501	0.492	0.497	0.004

Descripción	MUESTRA	IV1	IV2	IV3	IV promedio	Desviación estándar
Natural 90% + 10% inorgánico	3B	0.544	0.555	0.524	0.541	0.013
Replica 3B	3Br	0.542	0.532	0.538	0.537	0.004
Natural 80% + 10% orgánico+10% inorgánico	4B	0.495	0.503	0.48	0.493	0.010
Replica 4B	4Br	0.5	0.493	0.497	0.497	0.003
Natural 90% + 10% colorante	5B	0.441	0.432	0.434	0.436	0.004
Replica 5B	5Br	0.476	0.452	0.444	0.457	0.014
Natural 80% +10% colorante + 10% orgánico	6B	0.461	0.503	0.449	0.471	0.023
Replica 6B	6Br	0.468	0.456	0.472	0.465	0.007
Natural 80% + 10% Colorante 10% inorgánico	7B	0.448	0.475	0.438	0.454	0.016
Replica 7B	7Br	0.497	0.461	0.477	0.478	0.015
Natural 70% + 10% Colorante 10% inorgánico+10% orgánico	8B	0.402	0.406	0.403	0.404	0.002
Replica 8B	8Br	0.406	0.402	0.41	0.406	0.003

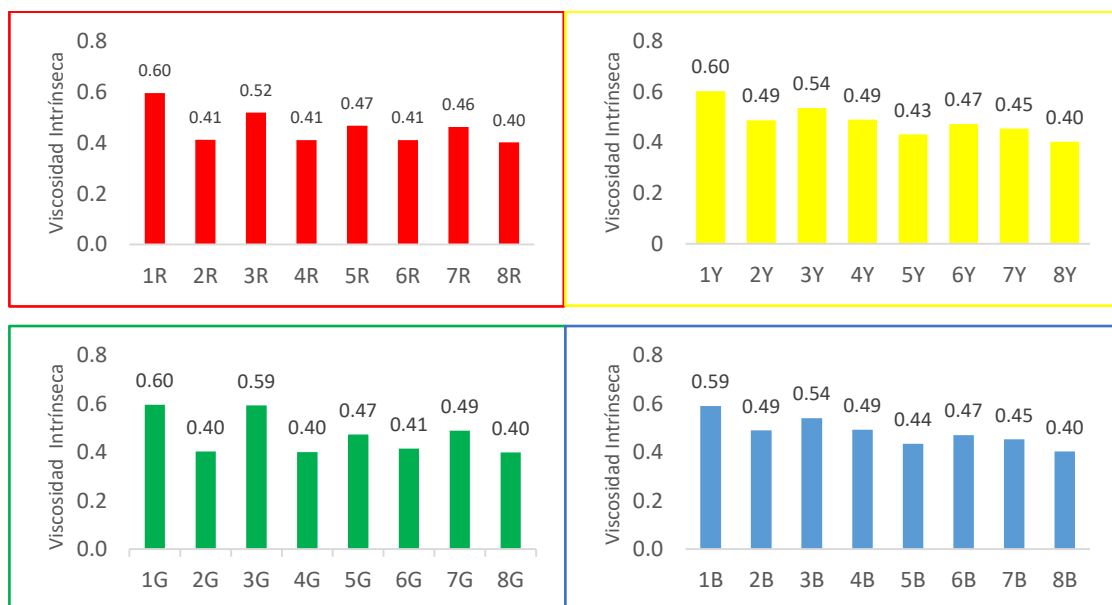
Los resultados contemplados en la **Tabla 16** muestran una buena repetitividad de los valores de IV durante la experimentación (muestras 1Br a 8Br comparativamente contra las 1B a 8B). Además, la desviación estándar es baja, lo que indica que las muestras son homogéneas y el método es reproducible. Por tal motivo para la siguiente experimentación con otros tonos, no se tendrán en cuenta las réplicas. Esta decisión se toma, ya que las réplicas tienen un costo muy elevado de evaluación.

5.3.2. Comportamiento del IV según la formulación o muestra y la tendencia en procesabilidad.

Las mezclas fueron realizadas en la extrusora doblehusillo presentada en el numeral **4.1.1** y acorde a las condiciones establecidas en el numeral **4.4.4** El **Gráfico 16** muestra el comportamiento del IV con el tipo de mezcla realizado con las diferentes naturalezas de sólidos de color y colores empleados. Es importante anotar que los valores de IV determinados no representan estrictamente el peso molecular promedio del PET, ya que la cantidad de sólidos dispersos o disueltos afectan la

lectura. No obstante, como se mostrará más adelante, los valores de IV obtenidos guardan una correlación con las características de procesabilidad que evidenciaron durante la extrusión cada una de las muestras. Adicionalmente, muestran relación con la pérdida de peso molecular del PET durante el procesamiento. En este sentido, la determinación del “IV” resulta útil para el presente estudio.

Gráfico 16 Comportamiento del IV en dl/g de todos los tonos vs la fórmula o muestra y tono



Las observaciones que se desprenden de los resultados presentados en el **Gráfico 16**, son las siguientes:

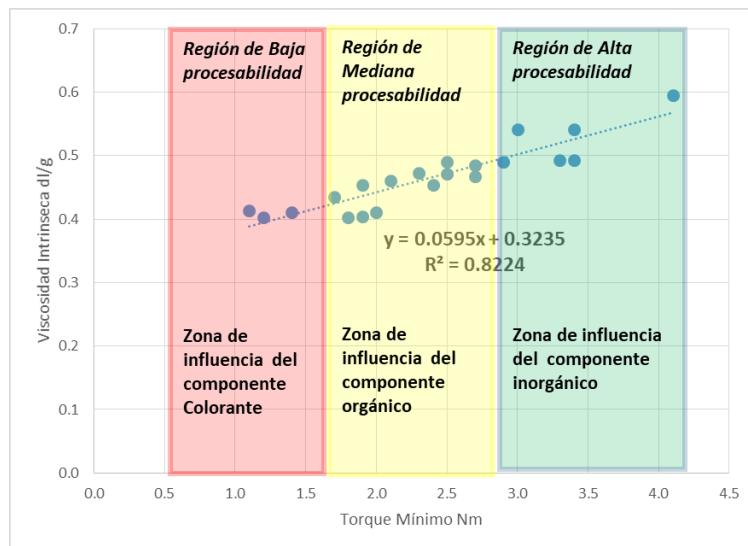
- Todas las muestras que contienen en su mezcla la combinación de los tres orígenes de sólidos de color arrojan el menor valor de IV. Estas mismas muestras son las que presentan el menor valor de torque final durante las pruebas de reometría.
- Las mezclas con el componente inorgánico puro (muestras 3B-3Y-3R-3G) presentan el mayor valor de IV. Es igualmente coherente con lo visto en la

reometría de torque, dónde se obtienen los valores más altos de torque final (Ver **Capítulo 5.1**), por lo que los pigmentos inorgánicos preservan mejor el peso molecular y por ende, las propiedades y la procesabilidad del PET.

- Hay una evidencia que los colorantes y los pigmentos orgánicos son las naturalezas de sólidos de color que más afectan el PET durante el procesamiento. Por ejemplo, los colores Rojo y Verde se ven más influenciados por la naturaleza de los pigmentos orgánicos (las muestras 2, 4, 6 y 8 que poseen este tipo de sólidos de color, son las de más bajo IV). Por su parte, en los colores amarillo y azul, el IV se ve más afectado por los colorantes utilizados (experimentos 5, 6, 7, 8).

Las observaciones previas realizadas parecen indicar que puede existir una relación entre el IV y el torque mínimo final. El **Gráfico 17** muestra esta tendencia, que tiene un coeficiente de correlación bueno, si tenemos en cuenta que los valores de torque también se ven afectados por la temperatura final de la cámara y esta no fue igual en todos los casos, ya que la cámara se equilibra a una temperatura como producto de la disipación viscosa y la fricción existente en el proceso.

Gráfico 17 Relación del IV con el Torque Mínimo y zonas de procesabilidad según tendencia del origen del sólido de color.



El **Gráfico 17** se construyó con los datos de IV de las muestras extruidas y del valor mínimo de torque reportado en la reometría. Este muestra una tendencia importante que permite sacar las siguientes observaciones:

- Se observa en el **Gráfico 17** que a mayor dato medido de IV corresponde el mayor valor reportado en torque mínimo de la reometría mostrado en la parte final de la curva. Esta zona del **Gráfico 17** identificada con coloración verde-azul contiene en su mayor número los puntos, en la línea de tendencia del **Gráfico 17**, de las mezclas que tiene influencia el pigmento de origen inorgánico. Estas mezclas fueron las que en la etapa de la reometría para la plastificación fueron las más eficientes, así como fueron las que en la asíntota de equilibrio de mezcla mostraron menor cambio, estableciendo no afectación al peso molecular del PET. Esta observación se sustenta en las reometrías realizadas y en el hecho práctico en la fabricación de concentrados de color con vehículo PET donde la extrusión de este tipo de mezclas son consideradas de fácil procesabilidad y de alta productividad. Este hecho también fue evidenciado en la experimentación del presente trabajo donde estas muestras fueron de fácil procesabilidad, alta productividad, estabilidad del hilo extruido y calidad de producto y no fue necesario mover la velocidad de alimentación establecida.
- En la zona establecida como de mediana productividad identificada con la coloración amarilla, aparecen los puntos de las mediciones de las muestras que pueden tener origen orgánico principalmente pero también aparecen puntos para mezclas de los colorantes. Los puntos en esta zona corresponden a las mezclas que predomina el pigmento orgánico en los tonos amarillo y azul, por otro lado también aparecen puntos donde el colorante es el predominante y son las mezclas de los tonos rojo y verde. Esta observación tiene sustento en las reometrías de estas mezclas, las

mediciones de IV y en lo práctico, los de origen orgánico son de mediana procesabilidad.

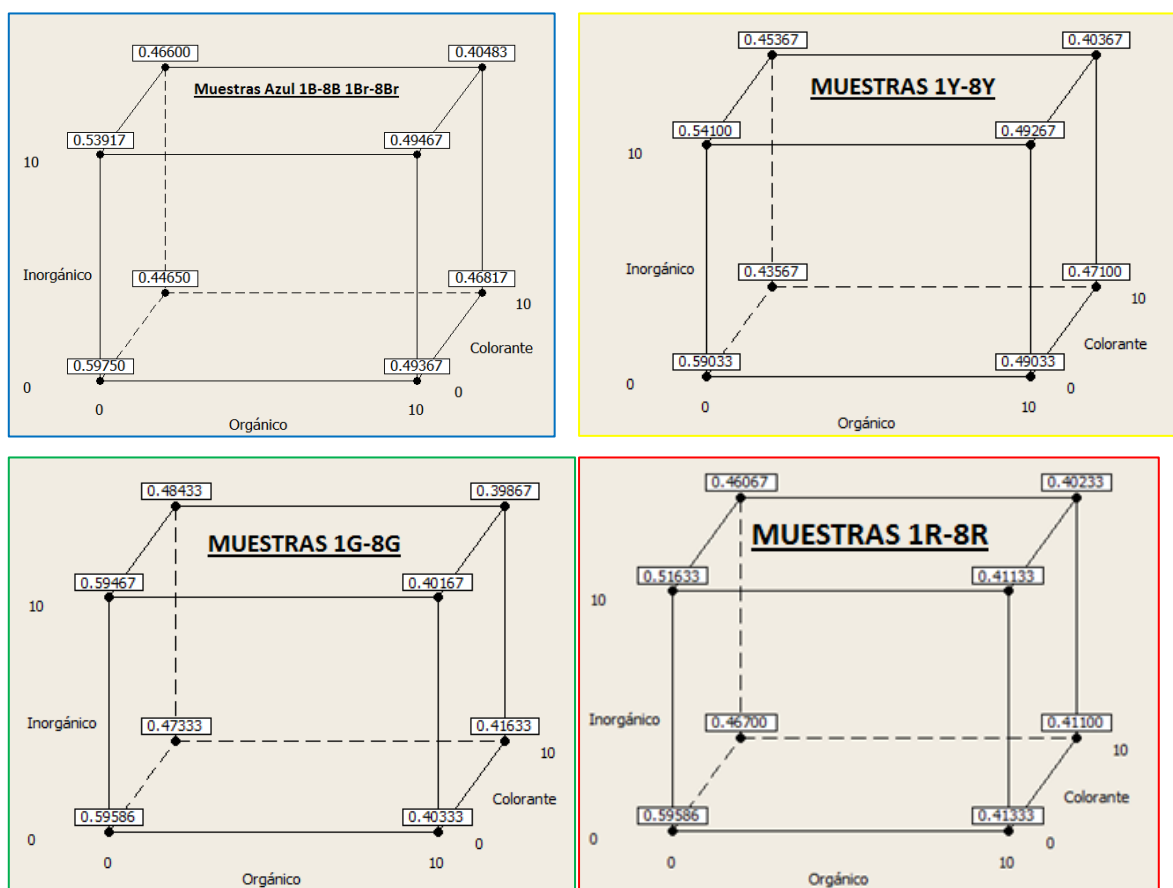
- Para el caso de la zona identificada con el rojo aparecen las mediciones para las mezclas que contienen en su formulación los componentes predominantemente de origen colorante para los tonos Azul y Amarillo. También aparecen mediciones para las mezclas con componente orgánico para el Verde y Rojo. Este comportamiento se vio en la experimentación (Ver **5.3.2**) donde se pretendió mantener las condiciones de velocidad en la alimentación estables, pero para las muestras con solido de color origen colorante en el azul y amarillo y con orgánico en el Rojo y Verde fueron los que se debieron ajustar en maquina disminuyendo el flujo másico para poder estabilizar el proceso y poder obtener un hilo o extruido estable y con la calidad esperada, pero disminuyendo la productividad.

6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

En el análisis estadístico según el diseño de experimentos, ver **capítulo 4.4**, donde se establecen dos niveles y 3 factores, diseño 2^k , como variable respuesta el IV promedio obtenido de la experimentación. Para el caso del azul se tomó una réplica, para el resto de tonos no se tiene en cuenta por la reproducibilidad que se encontró y para facilidad en la experimentación.

La viscosidad Intrínseca es de gran importancia monitorearla para determinar características del PET y por tanto sus propiedades, tanto en el compuesto como en el artículo, este indicaría el estado de las cadenas macromoleculares y según la caída del este IV se presume una posible interacción ya sea por hidrolisis o por sobre lubricidad de los componentes de color sobre el PET.

Gráfico 18 Grafico de cubo de la Media del IV de la experimentación



En el **Gráfico 18** se observa como los cambios más altos del IV están en las muestras que contienen el colorante y el orgánico y para el Inorgánico no se dan tan altos, esto corrobora lo visto en las reometrías de torque.

Para establecer si el efecto de los factores o las interacciones entre ellos son estadísticamente significativos y tienen influencia en la variable respuesta, se definió el nivel de significación del test en 95% ($\alpha=0,05$). De este modo, los efectos e interacciones con un *p-value* menor que 0,05 serán considerados significativos. En la **Tabla 17** se muestran los resultados.

Se establece un modelo de regresión multidimensional no lineal que predice el valor del IV de esta forma:

Tabla 17 Modelo de regresión lineal para las muestras de Azul con sus réplicas, amarillo, verde y rojo sin réplicas.

MUESTRAS AZUL Y REPLICAS	
Término	Coef
Constante	0.597500
Orgánico	-0.0103833
Inorgánico	-0.00583333
Colorante	-0.0151000
Orgánico*Inorgánico	0.000593333
Orgánico*Colorante	0.00125500
Inorgánico*Colorante	0.000778333
Orgánico*Inorgánico*Colorante	-1.42167E-04

R-cuad. = 98.58%

$$IV = 0.5975 + [(-0.0104 * C_{pig\ org}) + (-0.0058 * C_{pig\ inorg}) + (-0.0151 * C_{colorante})] + [(0.0006 * C_{pig\ org} * C_{pig\ inorg}) + (0.0012 * C_{pig\ org} * C_{colorante}) + (0.0008 * C_{pig\ inorg} * C_{colorante})] + [(-1.4217E - 04 * C_{pig\ org} * C_{pig\ inorg} * C_{colorante})]$$

MUESTRAS AMARILLO	
Término	Coef
Constante	0.590333
Orgánico	-0.0100000
Inorgánico	-0.00493333
Colorante	-0.0154667
Orgánico*Inorgánico	0.000516667
Orgánico*Colorante	0.00135333
Inorgánico*Colorante	0.000673333
Orgánico*Inorgánico*Colorante	-1.37000E-04

$$IV = 0.5903 + [(-0.0100 * C_{pig\ org}) + (-0.0049 * C_{pig\ inorg}) + (-0.0155 * C_{colorante})] + [(0.0005 * C_{pig\ org} * C_{pig\ inorg}) + (0.0014 * C_{pig\ org} * C_{colorante}) + (0.0007 * C_{pig\ inorg} * C_{colorante})] + [(-1.3700E - 04 * C_{pig\ org} * C_{pig\ inorg} * C_{colorante})]$$

MUESTRAS VERDE	
Término	Coef
Constante	0.595855
Orgánico	-0.0192522
Inorgánico	-1.18857E-04
Colorante	-0.0122522
Orgánico*Inorgánico	-4.78097E-06
Orgánico*Colorante	0.00135522
Inorgánico*Colorante	0.000121886
Orgánico*Inorgánico*Colorante	-2.81886E-05

$$IV = 0.5958 + [(-0.0193 * C_{pig\ org}) + (-1.1886E - 04 * C_{pig\ inorg}) + (-0.0123 * C_{colorante})] + [(-4.7810E - 06 * C_{pig\ org} * C_{pig\ inorg}) + (0.0014 * C_{pig\ org} * C_{colorante}) + (0.0001 * C_{pig\ inorg} * C_{colorante})] + [(-2.8189E - 05 * C_{pig\ org} * C_{pig\ inorg} * C_{colorante})]$$

MUESTRAS ROJO

Término	Coef
Constante	0.595855
Orgánico	-0.0182522
Inorgánico	-0.00795219
Colorante	-0.0128855
Orgánico*Inorgánico	0.000775219
Orgánico*Colorante	0.00126522
Inorgánico*Colorante	0.000731886
Orgánico*Inorgánico*Colorante	-7.98552E-05

$$IV = 0.5958 + [(-0.0183 * C_{pig\ org}) + (-0.0079 * C_{pig\ inorg}) + (-0.0129 * C_{colorante})] + [(7.32E - 04 * C_{pig\ org} * C_{pig\ inorg}) + (0.0013 * C_{pig\ org} * C_{colorante}) + (0.0007 * C_{pig\ inorg} * C_{colorante})] + [(-7.9855E - 05 * C_{pig\ org} * C_{pig\ inorg} * C_{colorante})]$$

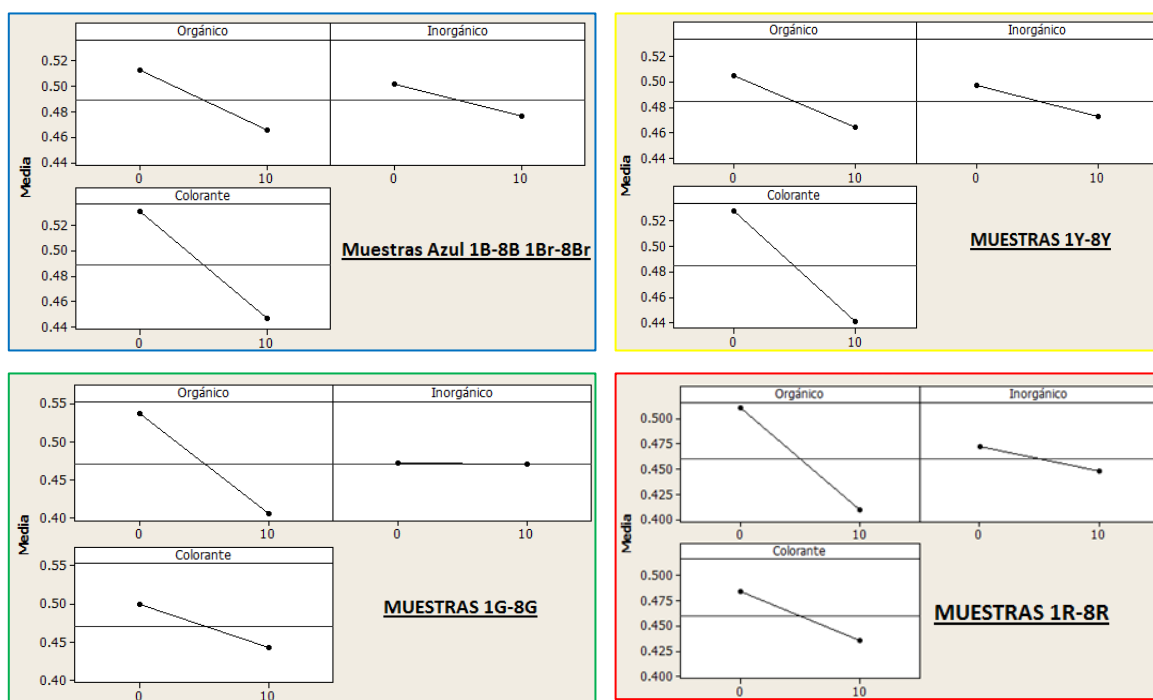
Para la **Tabla 17** el IV es la viscosidad intrínseca. $C_{colorante}$, $C_{pig\ org}$ y $C_{pig\ inorg}$ son las concentraciones en %w/w de las sustancias de color.

En el primer corchete estarían los efectos principales por cada concentración, en el segundo las interacciones dobles y en el último la triple.

Se espera un ajuste al modelo muy satisfactorio según el R^2 del 98.58% encontrado en las muestras del azul con las réplicas.

Estos modelos son importantes para dar una idea teórica a los fabricantes de masterbatch de cómo será su posible IV según los componentes en formula y que cantidad de estos están presentes. También con esta información y según los resultados obtenidos de la reometría y las mediciones de IV se puede llegar a predecir cómo será su comportamiento en máquina.

Gráfico 19 Efectos principales para IV promedio



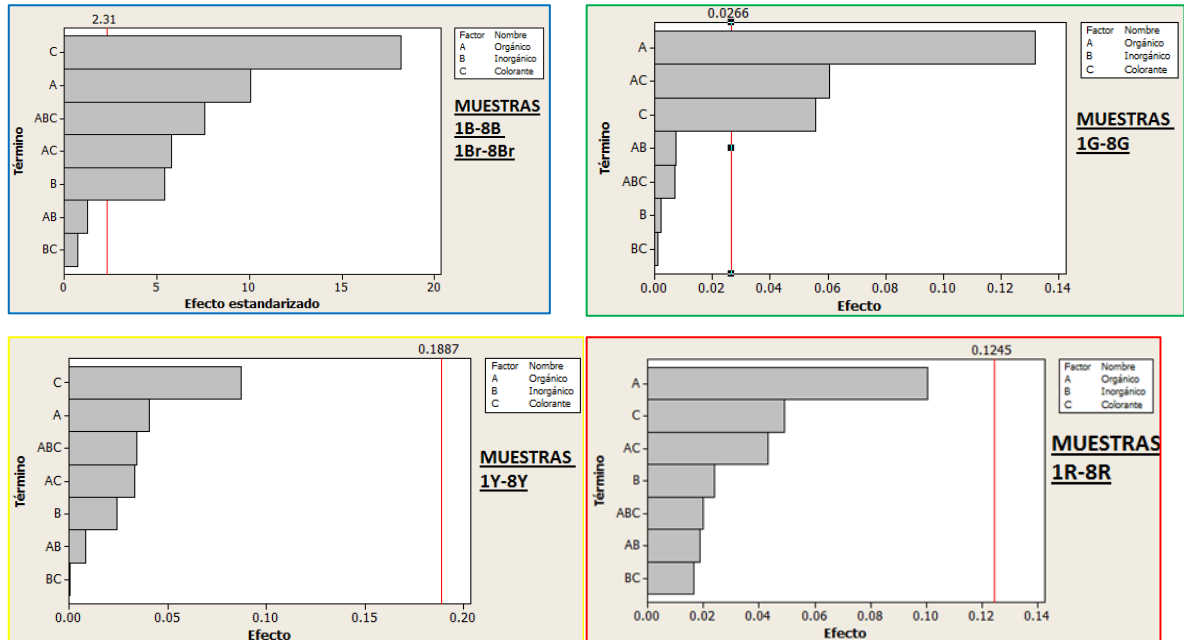
Para comparar el efecto de cada factor y del peso de cada nivel se construye la gráfica de efectos principales, donde el valor absoluto de la pendiente indica su importancia.

La línea horizontal es la media total en la respuesta para todas las observaciones, así que entre más alejado esté un nivel de la media, mayor será su influencia en la variable respuesta.

Como se puede ver en el **Gráfico 19** de forma general los colorantes en las formulaciones con azul y amarillo tienen el mayor efecto en el cambio del IV de la mezcla con PET. Para el caso de las muestras del rojo y verde el cambio más grande está en los de origen orgánico. Se presume esto que es por una hidrólisis fomentada por este tipo de sustancias de color. Para el caso del inorgánico en todas las gráficas es el de menor impacto en el IV cosa que se ha venido discutiendo en

el resto de este documento y este análisis revela que para el caso del verde inorgánico no hay cambio significativo en el IV por su presencia en el PET. Estos resultados del análisis estadístico son muy coherentes con los resultados de la reometría de cada muestra.

Gráfico 20 Pareto de efectos principales para IV promedio



El **Gráfico 20** sirve para comparar la magnitud relativa y la significancia estadística de los efectos principales y las interacciones entre factores. La línea roja indica dónde estarían distribuidos los efectos e interacciones si todos los factores se fijaran en cero, además indica aquellos factores o interacciones que tienen incidencia en la propiedad medida (IV) cuando estos se cruzan con esta. Así, entre más alejado se esté de la línea roja, mayor importancia tendrá el efecto principal o la interacción en la variable respuesta.

Para el caso de las muestras de azul y verde se observa que los factores y sus interacciones tienen gran influencia en la medida del IV, para el caso de las demás

muestras los factores o combinaciones muy pequeños dejan la línea roja sin cortar ninguno de los factores y combinaciones, aun así se observa que predomina con mayor efecto el factor con naturaleza orgánica y colorante.

En el **Gráfico 20** se corrobora los efectos principales en el colorante para las mezclas de azul y amarillo y el efecto del orgánico más alto para las muestras de las formulaciones de rojo y verde. Confirma además el efecto más bajo en todas las formulaciones para la mezcla con inorgánico como solido disperso en la matriz de PET.

Este análisis da fundamento estadístico a las observaciones realizadas en la experimentación.

7. METODOLOGIA PROPUESTA PARA LA FABRICACIÓN DE CONCENTRADOS DE COLOR CON ESPECIFICACIONES ACORDE A LO ESPERADO EN EL PROCESAMIENTO Y CALIDAD DEL PRODUCTO

Con la realización y análisis de la experimentación en el presente trabajo se propone un método que puede ofrecer ventajas importantes en la fabricación de concentrados de color con vehículo PET, y que puede ser adaptado a otros vehículos. Entre las ventajas se encuentra: inducir a través de la metodología el comportamiento de la formulación en proceso, optimizar la formulación para maximizar el desempeño del compuesto de color en el proceso, estimar el consumo de energía del compuesto en el proceso para tener una aproximación más cercana al costo de producción, disponer de una muestra funcional de masterbatch que pueda ser evaluada en parámetros de calidad previamente a la extrusión, entre otros.

El método tiene los siguientes cuidados:

- El PET para las pruebas de reometría de torque y la preparación del compuesto en extrusión doblehusillo debe ser deshumidificado de acuerdo a las recomendaciones establecidas por el fabricante del material, que son normalmente, secados con aire entre 140°C y 160°C y una temperatura de rocío igual o inferior a -40°C, por un lapso entre 4 y 6 horas.
- Utilizar PET granulado. El proceso de pulverización aporta a una reducción significativa del IV y por ende del peso molecular que conduce a un masterbatch de pobres propiedades físicas, mecánicas, reológicas y ópticas, que puede afectar los productos y los procesos en los cuales es utilizado.
- Cuando se pueden emplear en la formulación naturalezas puras de los sólidos de color, esto es, emplear pigmentos inorgánicos, orgánicos o colorantes, dando prioridad al cumplimiento de los requerimientos del uso del artículo y aspectos de diseño, debe darse prioridad al uso de pigmentos inorgánicos toda vez que estos han demostrado que preservan mucho mejor el IV así como las propiedades y procesabilidad del PET. Esta recomendación está fundamentada en las reometrías de torque, las pruebas de extrusión doblehusillo y las mediciones de IV realizadas en el presente trabajo a las mezclas, donde se encontró una plastificación y una integración más eficiente y rápida de los sólidos de color, favoreciendo además de la productividad, cuando se emplearon pigmentos inorgánicos puros.
- Cuando se deban realizar formulaciones que necesariamente requieran el uso de colorantes, minimizar al máximo la concentración de este tipo de sólidos de color, ya que tienen un efecto predominante sobre la plastificación y la integración de la mezcla. Como se observa en el presente estudio, los colorantes afectan significativamente el IV de la mezcla, extienden el tiempo requerido para el inicio de la plastificación y retrasan el término de la plastificación y la dispersión de los sólidos de color. Por este motivo, afectan negativamente la productividad de la planta.

- Se recomienda la utilización de una configuración de alto amasado para la producción del masterbatch o concentrado de color. Mientras no se emplean velocidades de rotación de los husillos excesivas, no se produzca con un bajo flujo másico que incrementa sustancialmente los tiempos de residencia, se deshumidifique el polímero y se utilice un perfil de temperaturas moderado, la mayor cizalladura no tendrá efectos significativos sobre la pérdida de peso molecular, pero sí tendrá una fuerte influencia en la dispersión de los sólidos de color.

Los pasos del método son los siguientes:

- Diseñar la fórmula
- Realizar pruebas de mezcla en reometría de torque a una velocidad de rotación de los rotores del equipo de 50rpm y una temperatura de la cámara de 230°C. Con el 75% de uso del volumen neto (69cm^3) de la cámara, rotores tipo Roller y la adición de todos los componentes desde el inicio de la reometría.
- Realizar la prueba con una duración de 5 minutos
- Analizar los diagramas de reometría de torque para determinar el tiempo de inicio de la plastificación y el tiempo para que la integración de los sólidos de color alcance el equilibrio.
- Determinar el torque último al cabo de los 5 minutos de prueba, y medir el IV de la mezcla de manera indirecta usando el MFI
- Graficar en un diagrama cartesiano el punto IV v.s. Torque mínimo e identificar el área en el cual se encuentra ubicado el punto. Si se encuentra en el área de baja productividad, reformular y repetir el proceso para obtener mejoras en el compuesto que se reflejen en un mejor aprovechamiento de la tecnología de extrusión y por ende, una mayor competitividad de la planta.

- Es probable que nuevas correlaciones deban ser obtenidas, para lo cual se sugieren diseños experimentales similares a los utilizados en el presente trabajo, pero con otras concentraciones y otros sólidos de color.
- Tal como se realizó en el presente trabajo se debe realizar, tanto en la etapa de desarrollo de un concentrado de color en PET como en el monitoreo lote a lote, la medición del MFI con su respectiva correlación con el IV. De esta manera se controla aspectos de la calidad y procesabilidad de los masterbatch.

Cuando se dispone de varias configuraciones de husillo para la producción, es importante la evaluación de dichas configuraciones para seleccionar el conjunto que menor reducción del peso molecular y mayor dispersión produzca. En estos casos es recomendable realizar una prueba de extrusión, empleado las configuraciones de husillo a evaluar, con las siguientes condiciones:

- Extrusión de PET puro
 - % de la velocidad de rotación máxima disponible de los husillos: 40%
 - Perfil de temperaturas aproximado: 250°C – 290°C
 - Factor de llenado: 20%
 - Variable de control: Viscosidad intrínseca mediante correlación con MFI
- Extrusión de PET + Verde orgánico (puede reemplazarse por cualquier pigmento de naturaleza orgánica o inorgánica de difícil dispersión. La evaluación siempre debe hacerse con el mismo pigmento).
 - % de la velocidad de rotación máxima disponible de los husillos: 40%
 - Perfil de temperaturas aproximado: 250°C – 290°C
 - Factor de llenado: 20%
 - Variable de control: Dispersión mediante microscopía según método interno SUMICOLOR GC-M-001

8. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

8.1. Conclusiones

- Acorde con los objetivos planteados y a partir de los resultados de este trabajo se estableció un nuevo método para la fabricación de concentrados de color sólidos con matriz o vehículo PET que permite desarrollar fórmulas con enfoque en la calidad del concentrado de color y la procesabilidad en extrusión doblehusillo. En la actualidad, las metodologías de desarrollo de concentrados de color, no tiene en cuenta el desempeño de la fórmula en planta.
- Se validó que la caída en viscosidad intrínseca del PET por configuración de tornillo, entre las configuraciones empleadas en el presente trabajo, no es significativa, pero es significativa la diferencia en la calidad de la dispersión. La presente tesis, permitió establecer una metodología para la evaluación de la configuración de los husillos y determinar su idoneidad para la fabricación de masterbatch en PET.
- Se estableció que el PET en presentación polvo no debe ser usado en la fabricación de concentrados de color.
- Se determinó la importancia de conocer la naturaleza del sólido de color en el PET con el fin de saber o prever cómo será la procesabilidad del concentrado de color y cómo afectará las propiedades este.
- Se determinó con validez estadística que la sustancia de color que tiene menos efecto en la viscosidad intrínseca de la mezcla es el de origen Inorgánico. En el caso de las sustancias como los colorantes y los pigmentos Orgánicos tendrán en general una influencia marcada tanto en el cambio de IV como en la procesabilidad de los concentrados de color en PET, siendo muy evidente la predominancia del colorante cuando está presente con otros sólidos de color de otras naturalezas.

- Con las reometrías de torque se corrobora la influencia que tiene la naturaleza de las sustancia de color en la caída de la respuesta al torque. Siendo los resultados coherentes con los obtenidos midiendo el IV. Es entonces esta técnica de gran interés para determinar la procesabilidad y estabilidad de un concentrado de color y es posible hallar una correlación entre las mediciones de reometría de torque y la procesabilidad en planta.

8.2. Trabajos futuros

Con la información recolectada y los resultados preliminares obtenidos se pueden establecer bases para estudios futuros como:

- Establecer los mecanismos y la cinética de la degradación del PET por la posible hidrólisis y/o oxidación propiciada por las sustancias de color.
- Correlacionar el IV del concentrado de color con la pérdida de propiedades físicas, mecánicas y ópticas del artículo que lo usa.
- Realizar estudios de combinación no sólo de naturalezas, sino también de color de los pigmentos y colorantes.
- Evaluar el cambio que producen los diferentes tipos de sólidos de color sobre las propiedades térmicas, las temperaturas de transición y la cristalinidad que pueden afectar el desempeño del masterbatch en la aplicación final.

REFERENCIAS

- Abdelaal Magdy Y., S. T. (2007). Chemical Degradation of Poly(Ethylene Terephthalate). *Taylor & Francis*, 73-80.
- Allen Norman S., E. M. (1994). Physicochemical aspects of the environmental degradation of poly (ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, 43, 229-237.
- Assadi R., C. X. (2004). Irreversible structural changes during PET recycling by extrusion. *Elsevier. Polymer*, 45, 4403-4412.
- Badía J.D., V. F.-G. (2009). Thermal analysis as a quality tool for assessing the influence of thermo-mechanical degradation on recycled poly (ethylene terephthalate). *Elsevier. Polymer Testing*, 28, 169-175.
- Bimestre Breno H., S. C. (2012). Chain Extensión of Poly (Ethylene Terephthalate) by Reactive Extrusión With Secondary Satabilizer. *Materials Research*, 467-472.
- Christie, M. R. (2003). *La Química del Color*. Zaragoza, España: Acribia.
- Clubdarwin.net. (s.f.). Obtenido de www.clubdarwin.net/seccion/packaging/la-demanda-mundial-de-pet-alcanzara-los-76700-millones-de-toneladas-en-2016
- De Leon Alicia, R. M. (s.f.). Desarrollo de la Depolimerización de Polietilentereftalato. 1-11.
- DYNISCO. (2012). Guia del Usuario Analizador del indice de fluidez LMF1 5000.
- Fashandi H., Z. A. (2008). Effect of Orientation and Crystallinity on the Photodegradation of Poly(ethylene terephthalate) Fibers. *Wiley InterScience*, 949-956.
- I., S. C. (2006). Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros. *Quim Nova*, 28(1), 124-128.
- Joonseok., K. (2004). Alkali-hydrolysis kinetics of alkali-clearable azo disperse dyes containing a fluorosulphonyl group and their fastness properties on PET/cotton blends. *Elsevier. Dyes and Pigments* 64, 17-23.
- Lijuan Zhao, Z. S.-k. (2010). Ultrasonic diagnoses of melting and degradation of poly(ethylene terephthalate). *Transactions of the Institute of Measurement and Control* 32, 756–766.

- Lirong, Z. (2014). Kinetics of hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) wastes catalyzed by dual functional phase transfer catalyst: A mechanism of chain-end scission. *Elsevier European Polymer Journal*, 1-5.
- Liu Yongjun, Z. L. (2009). Effect of Dispersion of Carbon Black on Electrical and Thermal Properties of Poly (Ethylene Terephthalate)/Carbon Black Composites. *Taylor & Francis Group*, 146-156.
- M., S. C. (2006). Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros. *Quim Nova*, 124-128.
- Mancini Sandro D., M. I. (2004). Determinação da Variação da Viscosidade Intrínseca do Poli (Tereftalato de Etileno) de embalagens. *Polímeros: Ciência e tecnologia*, 14(2), 69-73.
- Mancini Sandro D., M. I. (2004). Determinação da Variação da Viscosidade Intrínseca do Poli (Tereftalato de Etileno) de embalagens. *Polímeros: Ciência e tecnologia*, 14(2), 69-73.
- NORMA ASTM D 1238-13. (s.f.). Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer.
- NORMA ASTM D 4603. (s.f.). Standard Test Method for Determining Inherent Viscosity of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) by Glass Capillary Viscometer.
- NORMAS ASTM D 3835-02. (s.f.). Standard Test Method for Determination of Properties of Polymeric Materials by Means of a Capillary Rheometer.
- Ogasahara Minoru, S. M. (2010). Improvement of intrinsic viscosity of recycled PET by radio frequency heating. *ANTEC*, 1698-1701.
- Percorini Thomas J., R. A. (2002). *ESTADOS UNIDOS Patente nº US 2002/0143090 A1.5P. 6.*
- Peter Klein, W., Bernd Dewald, I., & Wolfgang Teige, K. a. (1988). *ESTADOS UNIDOS Patente nº 4,782,111.*
- Rahman Mashiur, E. G. (2009). Titanium Dioxide Particle-induced Alkaline Degradation of Poly(ethylene Terephthalate): Application to Medical Textiles. *Textile Research Journal*, 79, 728–736.
- Ramírez Aurelio, N. L. (2010). Degradación química del Poli(etileno tereftalato). *Revista Colombiana de Química*, 39(3), 1-14.

- Reilly J., L. P. (s.f.). Correlating Melt Rheology of PET to Solution Intrinsic Viscosity. 1-18.
- Romão Wanderson, S. M. (2009). Poli (Tereftalato de etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem. *Polimeros: Ciencia e Tecnologia*, 19(2), 121-132.
- Sánchez Maria G., R. A. (s.f.). Estudio de catalizadores en la degradación de PET reciclado. *Ciencia UANI*, XIV(1), 39-45.
- Sanli Oya, O. N. (1978). Degradation Studies of Poly (Ethylene Terephthalate) Yarns. *Commun. Fac. Sci. Univ. Ank. Serie B*, 34, 177-184.
- Saron C., F. M. (2006). Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros. *Quim Nova*, 124-128.
- Saron C., F. M. (2009). Influencia de colorantes na degradação e estabilização Termo-oxidativa do Policarbonato. *Revista Matéria*, 14(3), 1028-1038.
- Tracy L. Phillips, R. M. (1997). *ESTADOS UNIDOS Patente nº 5,686,57*.
- V.E., G. (2009). Chemistry and technology of chemical fibres, process aspects of production of polyester textile fibres. *Fibre Chemistry*, 41(2), 110-118.
- Vásquez Alejandro, C. E. (2013). Degradacion hidrolítica del Polietileno-tereftalato(PET). *Revista Colombiana de Materiales N°5*, 100-105.
- Venkatachalam S., N. S. (2012). Degradation and Recyclability of Poly (Ethylene Terephthalate). *INTECH*, 75-98.
- Wright Shamar, G. M. (2006). De-polimerizacion hidrolítica de Polietileno Tereftálico. *LACCET'2006*, 1-6.
- X., V. R. (2000). *ESPAÑA Patente nº 2141004*.
- Xavier Colin, J. V. (2006). Polymer degradation during processing. *Elsevier*, 1380-1395.

ANEXO I

APARTES DEL MANUAL DE CHEQUEO PROPIEDADES PRODUCTO TERMINADO SUMICOLOR

Código: GC-M-001 Versión: 8 Página: 1 de 28	MANUAL CHEQUEO PROPIEDADES PRODUCTO TERMINADO PLASTICO	
---	---	---

Código: GC-M-001 Versión: 8 Página: 4 de 27	MANUAL CHEQUEO PROPIEDADES PRODUCTO TERMINADO PLASTICO	
---	---	---

SISTEMA GESTION DE CALIDAD

MANUAL

CHEQUEO PROPIEDADES PRODUCTO

TERMINADO PLASTICO

2. CHEQUEO DEL COLOR

2.1 Chequeo de color visual

El chequeo de color se hace sobre una pieza plástica según la intención de uso del producto: Inyección (Placas); Extrusión soplado (Envases); Extrusión película (Película).
Para las condiciones de proceso y los métodos de trabajo en la elaboración de las muestras que serán evaluadas se debe remitir a los manuales de las maquina LD-M-001 parte 1, 2 y 3.

Es importante siempre observar el color de las placas inyectadas, envases o película contra el estándar para determinar si el color es visualmente aceptable usando la cabina de luz y sus diferentes iluminantes. Esta es una medida subjetiva, ya que el color es una sensación que puede variar para cada observador pero es una herramienta fundamental para la evaluación de colores traslucidos, fluorescentes, perlados y en general colores de difícil reproducibilidad.

Una vez que se aprueba el color, se procede a hacer una medición de color en la que se almacena en el equipo las lecturas espectrofotométricas obtenidas y se dejan consignadas en el certificado de calidad.

2.2 Chequeo de color con espectrofotómetro

A continuación se ilustra el manual de operación del espectrofotómetro:

Para abrir el software de Data color TOOLS en el PC, se debe dar doble clic en el icono de este software localizado en el escritorio del computador del espectrofotómetro.

Código: GC-M-001 Versión: 8 Página: 21 de 28	MANUAL CHEQUEO PROPIEDADES PRODUCTO TERMINADO PLASTICO	
--	---	---

del cliente, el uso final del producto y al proceso empleado para la fabricación del artículo fina.

En general los clientes siempre evalúan una muestra inicial entregada por el área de Desarrollo que será el punto de comparación para el primer lote. La dispersión de este debe ser similar a la de la muestra evaluada por el cliente. Si la dispersión de la muestra, es deficiente teniendo en cuenta el cliente y la aplicación, se debe revisar esta situación con el Jefe de Calidad y Desarrollo y/o con los miembros del Comité Técnico para definir claramente cuál debe ser el criterio de aceptación para el producto evaluado.

Luego de la evaluación visual y si es necesario se pasa a una evaluación al microscopio óptico donde se define un área y se hace un conteo de los agregados vistos y se hace una medición del mayor agregado con ayuda de la regleta del microscopio. Esta evaluación es comparativa entre el estándar y el lote.

4. OPACIDAD:

Se conoce como opacidad o poder cubriente, la habilidad que tiene un pigmento dispersado en una resina, para evitar el paso de la luz a través de dicha resina pigmentada. La opacidad de un pigmento depende de las siguientes variables:

- **Índice de Refracción:**

Es la capacidad que tiene un pigmento para desviar los rayos de luz, en relación con el aire. Si su índice de refracción es diferente al de la resina, habrá mayor opacidad. Si su índice de refracción es similar al de la resina su opacidad será menor.

ANEXO II

RESULTADO DE LA VISCOSIDAD INTRÍNSECA EN LAS MUESTRAS ROJAS, AZULES, VERDES Y AMARILLO.

MUESTRA NUMERO	IV1	IV2	IV3	IV promedio	Desviación estándar
1Y	0.607	0.553	0.611	0.590	0.026
2Y	0.486	0.479	0.506	0.490	0.011
3Y	0.544	0.555	0.524	0.541	0.013
4Y	0.495	0.503	0.48	0.493	0.010
5Y	0.441	0.432	0.434	0.436	0.004
6Y	0.461	0.503	0.449	0.471	0.023
7Y	0.448	0.475	0.438	0.454	0.016
8Y	0.402	0.406	0.403	0.404	0.002

MUESTRA NUMERO	IV1	IV2	IV3	IV promedio	Desviación estándar
1G	0.596	0.596	0.596	0.596	0.000
2G	0.411	0.400	0.399	0.403	0.005
3G	0.625	0.583	0.576	0.595	0.022
4G	0.404	0.403	0.398	0.402	0.003
5G	0.462	0.486	0.472	0.473	0.010
6G	0.426	0.415	0.408	0.416	0.007
7G	0.485	0.487	0.481	0.484	0.002
8G	0.400	0.400	0.396	0.399	0.002

MUESTRA NUMERO	IV1	IV2	IV3	IV promedio	Desviación estándar
1R	0.596	0.596	0.596	0.596	0.000
2R	0.411	0.432	0.397	0.413	0.014
3R	0.503	0.521	0.525	0.516	0.010
4R	0.399	0.424	0.411	0.411	0.010
5R	0.469	0.468	0.464	0.467	0.002
6R	0.404	0.417	0.412	0.411	0.005
7R	0.467	0.462	0.453	0.461	0.006
8R	0.397	0.409	0.401	0.402	0.005

MUESTRA NUMERO	IV1	IV2	IV3	IV promedio	Desviación estándar
1B	0.607	0.553	0.611	0.590	0.026
2B	0.486	0.479	0.506	0.490	0.011
3B	0.544	0.555	0.524	0.541	0.013
4B	0.495	0.503	0.48	0.493	0.010
5B	0.441	0.432	0.434	0.436	0.004
6B	0.461	0.503	0.449	0.471	0.023
7B	0.448	0.475	0.438	0.454	0.016
8B	0.402	0.406	0.403	0.404	0.002

ANEXO III

RESULTADO REOMETRIA DE TORQUE. TORQUE MÁXIMO, MÍNIMO, TEMPERATURA FINAL CAMARA Y ENERGÍA

Muestra\Medida	2	3	4	5	6	7	8	Tono
Torque Máximo (Nm)	47.90	80.70	45.10	9.30	11.60	18.00	13.30	Y
Torque Mínimo (Nm)	2.50	3.00	2.00	1.70	1.20	0.40	2.20	Y
Temperatura final (°C)	242.50	244.10	243.00	238.30	240.10	240.10	239.80	Y
Energía (kJ)	18.58	17.58	17.71	7.54	7.84	11.69	8.93	Y
Torque Máximo (Nm)	117.20	132.10	120.60	57.90	89.80	54.70	102.60	R
Torque Mínimo (Nm)	1.10	0.50	1.20	2.70	2.00	2.10	1.20	R
Temperatura final (°C)	240.60	243.10	241.50	240.40	239.30	241.20	240.60	R
Energía (kJ)	22.20	25.34	21.38	19.91	22.61	19.70	20.93	R
Torque Máximo (Nm)	102.40	108.10	70.60	16.10	21.00	19.40	15.00	G
Torque Mínimo (Nm)	1.80	4.10	2.40	2.30	2.10	2.70	2.10	G
Temperatura final (°C)	244.90	243.10	242.00	239.90	239.20	240.10	239.90	G
Energía (kJ)	23.06	24.19	21.71	12.92	11.55	12.02	10.35	G
Torque Máximo (Nm)	99.10	118.90	119.50	37.50	31.80	21.60	21.40	B
Torque Mínimo (Nm)	2.90	3.40	0.70	2.10	2.50	1.90	1.90	B
Temperatura final (°C)	245.20	243.70	243.90	240.20	238.80	244.10	242.70	B
Energía (kJ)	23.95	26.46	27.29	13.83	13.05	19.87	20.50	B

Muestra\Medida	PET nat Grano	PET nat Polvo
Torque Máximo (Nm)	76.90	33.60
Torque Mínimo (Nm)	2.20	3.60
Temperatura final	244.20	243.30
Energía (kJ)	23.16	16.18