

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “Obtención de fibras de policarboxilato a partir de politereftalato de etilenglicol, PET post-industrial, mediante un proceso en una sola etapa” realizada por el Ing. José de Jesús Infante Rivera sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El comité de tesis

Asesor

Dr. Carlos Alberto Guerrero Salazar

Revisor

Dr. Virgilio Ángel González González

Revisor

Dr. Antonio Hinojosa Martínez

Vo. Bo

Dr. Alan Guadalupe Castillo Rodriguez
División de Estudios de Postgrado

Ciudad Universitaria, a Diciembre del 2007

A mi madre Lucia Rivera de Infante quien siempre me apoya en todas mis decisiones, a mi padre Jesús Infante Molina ^(†) quien ahora me acompaña siempre, a mis hermanos Carlos Rigoberto Infante Rivera y Luis Alfonso Infante Rivera por estar presentes en todo momento en mi vida, a mi familia les dedico esta tesis.

Agradecimientos y reconocimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, y la Universidad Autónoma de Nuevo León por permitirme continuar con mis estudios.

Al Dr. Carlos Guerrero Salazar, por su apoyo en la realización de la presente tesis.

A Grupo Simplex S.A. de C.V. en especial al Ing. Gonzalo Mitre Garza y al Dr. Gonzalo Mitre Salazar por permitirme presentar un proyecto de la compañía así como el uso de equipo e instalaciones de la compañía para elaborar la tesis.

Al Lic. Luis Carlos Elizondo Leal por creer en mí, brindarme su conocimiento y amistad desde el día que me conoció.

A mis compañeros de generación por brindarme su amistad y permitirme aprender de ellos, en especial a Laura Ortiz por ser una estupenda amiga, compañera de viaje y excelente persona.

A mis grandes amigos.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



Obtención de fibras de policarboxilato a partir de politereftalato de etilenglicol, PET post-industrial, mediante un proceso en una sola etapa.

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

PRESENTA:
ING. JOSÉ DE JESÚS INFANTE RIVERA

CD. UNIVERSITARIA

DICIEMBRE DEL 2007

Resumen

El trabajo que se presenta en esta tesis gira en torno a definir las variables que rigen la formación y crecimiento de las fibras de policarboxilato de calcio. El objetivo consistió en determinar la factibilidad de un proceso en un solo paso para la formación y crecimiento de las fibras ya mencionadas a partir de PET post-industrial.

El PET se llevó a molienda y se sometió a diversas condiciones de reacción establecidas mediante un diseño de experimentos de tipo factorial, los resultados fueron analizados con el método de Análisis de la Varianza (ANOVA). Se empleó microscopía óptica para la medición del tamaño de las fibras. Se encontró que las variables principales, tiempo y temperatura, que rigen al sistema presentan interacciones entre ellas, de manera que se necesita establecer al menos dos de ellas para definir correctamente el sistema. La adición de catalizador ayuda a la reacción de hidrólisis del PET, por lo que valdría la pena hacer una cinética de reacción considerando el catalizador para establecer cantidades y tiempos adecuados. Por otro lado las variables exceso de cal y adición de aditivos pueden no considerarse para el desarrollo de las fibras. Se encontró que la velocidad de agitación debe establecerla en un nivel alto (1300 rpm) para la reacción de hidrólisis y en un nivel bajo (700rpm) para el crecimiento de las fibras. En cuanto al objetivo principal de manejar el proceso en un solo paso se vio que esto no es adecuado para el crecimiento de fibras, principalmente porque el crecimiento de la fibra se ve limitado por la baja temperatura en la etapa de hidrólisis del PET y por la alta agitación requerida para esta misma etapa. Se establece que un proceso en dos etapas es lo más adecuado para fomentar el crecimiento de las fibras, siendo la primera una etapa de reacción y la segunda una etapa de crecimiento. Por otro lado si el objetivo principal es la disminución del tamaño de fibra, un proceso en una sola etapa sería suficiente (la reacción y crecimiento juntos), lo anterior se menciona dado que puede servir para futuros desarrollos.

Índice

Capítulo 1	8
Introducción	8
Objetivo e Hipótesis	11
Capítulo 2	12
Antecedentes	12
2.1. Descripción del poliéster	12
2.2. Hidrólisis Esteárica	13
2.3. Patentes y otros medios de publicación	14
2.4. Experimentación exploratoria previa	17
2.5. Metodología para el análisis de resultados	18
2.5.1. Análisis de la varianza (ANOVA) aplicando 2f	18
2.5.2. Análisis (ANOVA) aplicando 2f-q fraccionado	29
2.5.3. Obtención del tamaño de fibra	30
Capítulo 3	31
Desarrollo experimental	31
3.1 Breve descripción del proceso	31
3.2 Materia prima	32
3.3 Equipo empleado para reacción y crecimiento	33
3.3.1 Reactor	33
3.3.2 Horno de secado	33
3.4 Equipo empleado para análisis de imágenes	33

<u>3.5</u>	<u>Obtención de fibras de entre 100 y 200 micras</u>	34
<u>3.6</u>	<u>VARIABLES DE OPERACIÓN</u>	34
<u>3.7</u>	<u>DISEÑO DE EXPERIMENTOS</u>	35
<u>3.7.1</u>	<u>Diseño de experimentos 2^6</u>	35
<u>3.7.2</u>	<u>Diseño de experimentos 2^{6-2}</u>	36
<u>3.7.3</u>	<u>Diseño de experimentos 2^2, Optimización</u>	38
<u>3.7.4</u>	<u>Último diseño de experimentos 2^3, Rediseño</u>	39
<u>Capítulo 4</u>		40
<u>Resultados</u>		40
<u>4</u>	<u>Diseño de experimentos 2^{6-2}</u>	40
<u>4.1</u>	<u>Análisis ANOVA del diseño 16 experimentos 2^4</u>	51
<u>4.2</u>	<u>Diseño de experimentos 2^2</u>	63
<u>4.2.1</u>	<u>Análisis del diseño de experimentos 2^2(optimización)</u>	63
<u>4.3</u>	<u>Diseño de experimentos 2^3</u>	65
<u>4.3.1</u>	<u>Análisis del diseño de experimentos 2^3, (rediseño)</u>	65
<u>Capítulo 5</u>		67
<u>Conclusiones</u>		67
<u>Bibliografía</u>		67
<u>Índice de tablas</u>		72
<u>Índice de figuras</u>		73
<u>Apéndice 1</u>		74

Capítulo 1

Introducción

El desarrollo de los materiales poliméricos en las últimas décadas trajo como consecuencia enormes beneficios en todas las áreas, ya que estos materiales se emplean directa o indirectamente en prácticamente todas las actividades en el mundo; tales beneficios no son gratuitos, acompañando a este auge de materiales plásticos se ha generado un problema ecológico muy fuerte, la contaminación del suelo, aire y agua. Los materiales plásticos presentan un comportamiento muy estable ante las condiciones de oxidación del planeta se les ha calculado tiempos de vida de hasta 500 años o más, lo cual genera una pregunta ¿Qué hacer con estos materiales?

Como posible respuesta a la pregunta anterior surge la posibilidad de quemarlos, confinarlos y/o reutilizar estos materiales, alternativa que se plantea en el desarrollo de este trabajo, el cual se concentra en la reutilización de un solo producto el politereftalato de etilenglicol, PET.

El consumo de PET es elevado a nivel mundial; en México se consume aproximadamente 630,000 toneladas por año de PET virgen, principalmente usado para el envase de bebidas carbonatadas, estudio realizado por ECOCE ⁽¹⁾. Este mismo estudio indica que actualmente se está acopiando alrededor del 15% del PET, es decir, el 85% del PET de post-consumo no se recicla y se desecha de manera que contamina el ambiente y pierde su valor intrínseco en materias primas y contenido energético.

Por otro lado la elección del PET como material de estudio de la presente tesis se debe a su relativa facilidad para transformarlo, mediante reacciones químicas, en

otros productos de gran consumo reduciendo así los problemas que se generan debido a la disposición de este material en los basureros.

Las reacciones químicas que pueden involucran al PET como materia prima son la transesterificación, la alcoholólisis y la glicólisis así como las reacciones de depolimerización y posterior hidrólisis etc., siendo esta última la que se llevará a cabo en la presente tesis. Básicamente se someterá a reacción el PET de un determinado tamaño de partícula con un Hidróxido de los elementos alcalinos y alcalinotérreos como el de calcio, se establecerán las condiciones de reacción de manera tal que la reacción de formación del policarboxilato y de crecimiento de fibras de escala micro se vean favorecidas. Se plantea lo anterior primeramente porque la elección del medio y condiciones de reacción deben tomar en cuenta que la estructura polimerizada del material (PET) dificulta la reacción de hidrólisis, por otro lado, las fibras y productos comerciales comúnmente empleadas en la industria (plástica, cerámica, metales) presentan tamaños de partícula que van desde 20 micras (CaCO_3)⁽²⁾ hasta 600 micras (wollastonite)⁽³⁾, con diversas formas, esféricas, fibrosas, planas, etc.

Las fibras que se obtengan con nuestro proceso serán comparadas con fibras comerciales: Wollastonite, fibras de poliéster y fibras de nylon, en el caso de la wollastonite producida por NYCO⁽³⁾, bajo el nombre comercial NYGLOS12, tiene un tamaño de fibra promedio de 160 micras con una relación de aspecto ancho/largo de 1/13, y para el caso de las fibras de Nylon y poliéster producidas por Akrochem Corporation⁽⁴⁾, bajo el nombre comercial AKROFLOCKS, ambas fibras tienen el mismo nombre las identifican mediante un número adicional, presentan un tamaño promedio de 100 micras. Ésta línea maneja fibras de algodón, madera, nylon y poliéster, siendo éstas dos últimas las que se utilizarán en la presente tesis.

Ambas compañías mencionan que para la industria del procesado de plásticos los tamaños recomendados ⁽³⁾⁽⁴⁾ de las fibras varían desde 149micras para el empleo en productos elastoméricos como el hule de las señales de tráfico, en empaques, sellos, pinturas a base de aceite y agua, etc., hasta 20 micras en productos plásticos como

manijas de carro, porta filtros, aditivo para pinturas, en la fabricación de adhesivos etc.. El uso de fibras como refuerzo de materiales plásticos puede mejorar las propiedades mecánicas (empaques), resistencia a la abrasión (rodillos), resistencia al impacto (piezas automotrices), resistencia al fuego, etc. Por otro lado el factor económico puede llegar a ser el principal motivo por el que se emplean éstas y otras fibras.

Un último material el cual no se considero en la presente tesis es el asbesto dado que presenta un problema asociado a la salud de las personas, muchas compañías comienzan a retirarlo de sus áreas de trabajo, ya sea por causas de control interno o por normatividad en su país, ejemplo México ⁽⁵⁾.

Las fibras que se pretenden desarrollar en este trabajo pueden llegar a remplazar a las fibras comerciales orgánicas e inorgánicas empleadas en la actualidad, si se desarrollan procesos económicos para la producción en masa de éstas. Por supuesto el efecto que presentan estas fibras sobre las propiedades mecánicas de la matriz serán un factor muy importante a considerar al efectuar esta sustitución. Por último las consecuencias en la mejora ecológica serán un factor más a considerar.

Objetivo e Hipótesis

La hipótesis del presente trabajo es “La obtención y el crecimiento de fibras de policarboxilato calcio mediante un proceso en una sola etapa es factible”, es decir, la reacción de depolimerización del PET seguido de la reacción de hidrólisis alcalina bajo ciertas condiciones de operación es factible, el resultado es una fibra con un tamaño específico el cual debe oscilar entre las 100 y 200 micras, otros factores de respuesta como relación de aspecto y el diámetro no se considerarán para el presente trabajo, esto no debe demeritar su importancia, en trabajos futuros se deben considerar.

El objetivo que se desprende de la hipótesis es “formación de las fibras de policarboxilato de calcio con una longitud oscilando entre 100 y 200 micras, su formación debe ser a partir de un proceso de depolimerización e hidrólisis alcalina del PET partiendo de materia prima post-industrial y/o de post-consumo, el proceso debe ser en una sola etapa”.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Descripción del poliéster

El poliéster es un polímero muy versátil que se puede procesar mediante el empleo de solventes para obtener fibra y confeccionar ropa, tapetes, etc., se puede manipular su forma dadas sus propiedades térmicas y elaborar botellas plásticas para contener líquidos como los refrescos, agua, y algunos otros productos.⁽⁶⁾

Los poliésteres tienen cadenas hidrocarbonadas que contienen uniones éster, de ahí su nombre, la estructura de la Figura 1., que se muestra a continuación se denomina politereftalato de etilenglicol o PET para abreviar, porque se compone de grupos etileno y grupos tereftalato.

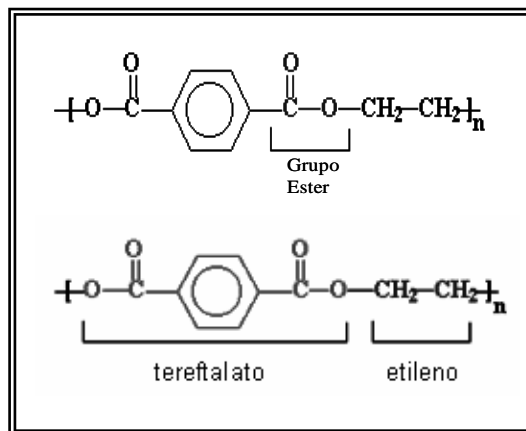


Figura 1. Estructura química del PET.

2.2. Hidrólisis Esteárica

El grupo éster del PET puede participar en la hidrólisis esteárica. La cual consiste en la ruptura de un grupo éster por agua. Los ésteres también pueden ser descompuestos por ácidos o bases fuertes. Como resultado, se descomponen en un alcohol y un ácido carboxílico o una sal de un ácido carboxílico, en la siguiente figura 2 se muestra la reacción de la ruptura de un éster por agua, específicamente en el PET por cuestiones de transferencia de masa al estar en estado sólido y polimerizado se dificultaría esta reacción.⁽⁷⁾

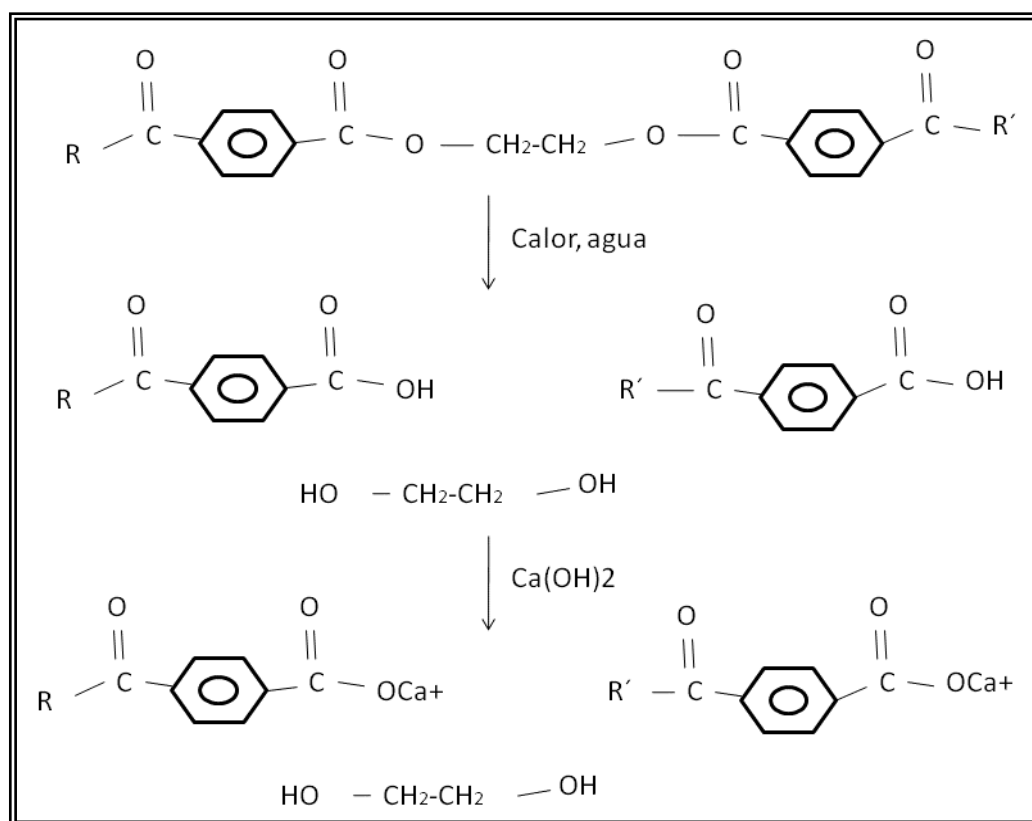


Figura 2. Hidrólisis Esteárica, depolimerización.

Como se observa en la figura 2 el proceso de hidrólisis produce moléculas de diferentes tamaños, R representa la cadena restante después de la ruptura, dichos tamaños pueden ser n combinaciones que al final resultarán en la sustitución total del glicol en el PET, el crecimiento de la fibra se puede dar dado que el calcio puede

continuar su reacción y enlazarse a otra molécula de tereftalato, este crecimiento generaría las fibras de tereftalato, propósito de la tesis.

2.3. Patentes y otros medios de publicación

Se ha encontrado que el desarrollo de este policarboxilatos de calcio, ya sea como intermediario materia prima o producto terminado, se viene realizando desde la década de los sesentas, partiendo de productos puros como lo marca la patente de Kenji⁽¹²⁾ en donde se obtiene el policarboxilato de calcio como intermediario, por otro lado las patentes de Wohrer^(13,14,15) nos presentan un estudio sobre la modificación de propiedades mecánicas y térmicas de diferentes materiales plásticos, ya para la década de los setentas se presentan patentes más detalladas que mencionan modificaciones en propiedades de deslizamiento como la presentada por Watanabe⁽¹⁶⁻²⁸⁾ y Nobuyaki⁽²⁹⁾., Watanabe presenta toda una serie de patentes en donde involucra a la sal del policarboxilato de calcio como materia prima para producir el poliéster dado que como se menciono las propiedades mecánicas como el deslizamiento, abrasión, coeficiente de fricción, resistencia a la deformación, etc., propiedades ópticas, etc., se ven mejoradas con esta materia prima. Por otro lado este mismo investigador ya comienza a presentar patentes que hablan de los métodos y medios de preparación de dichas sales, y la estabilidad de las mismas, además de imágenes de microscopia óptica, ver figura3.

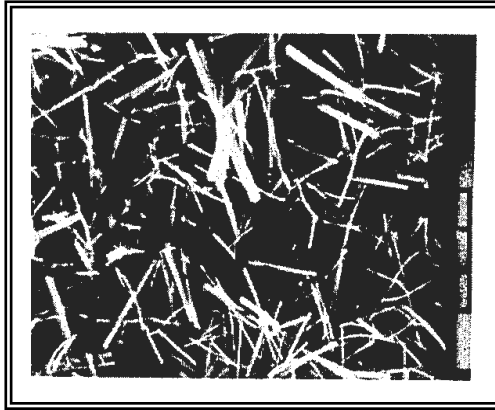


Figura 3. Imagen de Tereftalato de calcio anhidro, Watanabe⁽¹⁸⁾

En la década de los ochentas se continúa con los estudios para determinar las aplicaciones a las sales de policarboxilato, Morley⁽³⁰⁾ presenta cómo este material mejora el acabado piezas hechas en moldes de arena, Hasegawa^(31,32) presenta en sus trabajos el efecto de la adición de este material sobre las cintas magnéticas.

Fue hasta los noventas cuando el investigador Jennings⁽³³⁻³⁵⁾ reprodujo los policarboxilatos metálicos, los menciona como fibras a escala micro, pueden ser de calcio, bario, magnesio y zinc, se menciona que su uso principal es como aditivos en plástico en los llamados polímeros líquidos cristalinos (LCP) ya sea como refuerzo o extendedor o para modifica las propiedades térmicas entre otras. Se hace un amplio análisis teórico de los materiales de refuerzo comunes en los plásticos como afectan en costo y propiedades mecánicas. Las propiedades mecánicas y térmicas que mejora este producto las analiza en su siguiente patente, Jennings⁽³⁶⁾, presenta un amplio análisis de sus propiedades térmicas, como refuerzo, y presenta resultados experimentales en resumen explica a que sectores de la industria se deben enfocar estos productos. Similar a las patentes anteriores ignora el uso de PET como materia prima, emplean ácido tereftálico. Muy importante de estas patentes, mencionan el uso de microscopia óptica para el análisis del tamaño de la fibra con una relación largo y ancho máxima de 20:1 y mínimo de 5:1

Benzaria⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾, presenta los policarboxilatos metálicos a partir de PET virgen y como caso especial a partir de PET de desperdicio. La reacción propuesta se lleva a cabo con hidróxido del metal alcalino o alcalinotérreo con el PET, la reacción es libre de agua

o con la presencia de está pero solo en una cantidad de agua igual a la cantidad de politereftalato a reaccionar, el objetivo final es recuperar el PET de desperdicio, transformarlo en un policarboxilato y su posterior recuperación en ácido tereftálico. Se plantea la dificultad de reciclado del PET, debido a la gran cantidad de materiales con los que es mezclado en los rellenos sanitarios, además se explica porque la mejor forma de lograr el reciclado es a partir de reacciones químicas, y se enfoca en uno de estos productos, el ácido tereftálico.

Otros trabajos como el de Foster⁽³⁹⁾, Asia⁽⁴⁰⁾, Baker⁽⁴¹⁾ continúan en la búsqueda de aplicaciones para los policarboxilatos metálicos. En la Figura 4 se presenta un resumen de las patentes obtenidas por investigador.

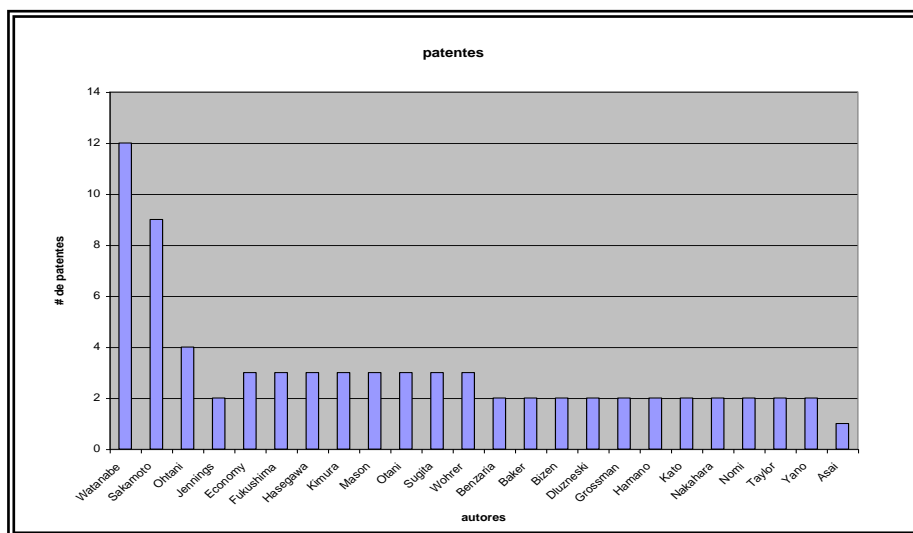


Figura 4. Principales autores que han trabajado con policarboxilatos metálicos.

En el campo de las publicaciones en revistas especializadas se han encontrado pocas referencias, Kumar⁽⁴²⁾ presenta una descomposición del PET en una solución de alta concentración de hidróxido de potasio. Goje⁽⁴³⁾ depolimeriza el PET en una solución alcalina de hidróxido de sodio, obtiene la sal de sodio y determina el tamaño de las partículas las cuales oscilan entre 50 y 512 micras seguido de una reacción en medio ácido para obtener el ácido tereftálico. Un trabajo similar es el de Wan⁽⁴⁴⁾ donde muestra la factibilidad de la reacción de hidrólisis y proporcionan datos termodinámicos. Un último trabajo es el de Kao⁽⁴⁵⁾ donde se presenta un estudio de la

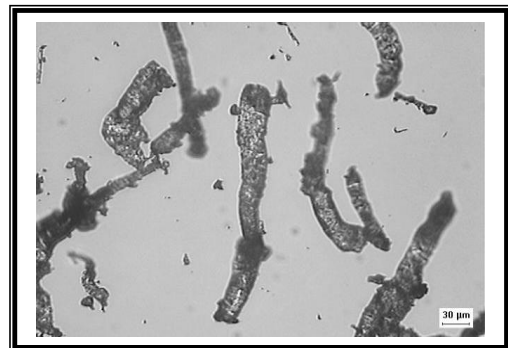
depolimerización, mediante reacción de hidrólisis con hidróxido de sodio y de potasio, del PET empleando el DSC y el TGA.

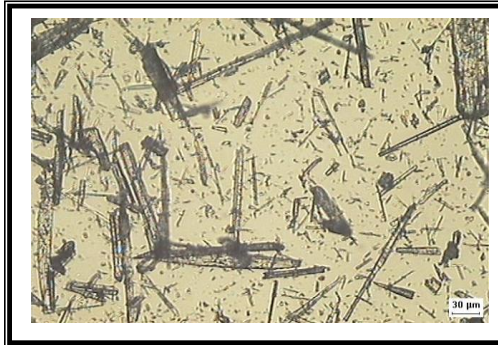
2.4. Experimentación exploratoria previa.

En este trabajo las condiciones de operación seleccionadas fueron más severas que las reportadas en la bibliografía dado que el sistema es una mezcla heterogénea y se tiene que lograr la depolimerización y formación del policarboxilato simultáneamente, en las primeras pruebas se estableció trabajar con 180 °C a presión de 120 lb/in² con exceso de hidróxido de calcio de un 20%, se obtuvo un polvo blanco. A este material se le llevo al microscopio óptico encontrándose la formación de fibras de 40 micras máximo.

Las variables de control en el diseño serán tiempo de reacción (1), catalizador (2), temperatura (3), excesos de materia prima en este caso hidróxido de calcio (4), aditivos de suspensión (5) y agitación (6). Las variables de respuesta a medir serán tamaño de fibra (1) y relación de aspecto (2), analizadas mediante microscopía óptica.

Se decide establecer el tamaño de las fibras como parámetro importante dado que el principal uso de este producto será como material reforzante y/o sustituto en otros materiales plásticos tales como el PP el PE e incluso el mismo PET, el tamaño de la fibra esperado será de 150 micras ya que los productos comerciales como las fibras de algodón, nylon, poliéster y wollastonite etc. oscilan en este valor (100 a 200 micras), ver Figura 5.





Wollastonite NyCO.

Figura 5. Fibras Comerciales empleadas en el mercado.

2.5. Metodología para el análisis de resultados

2.5.1. Análisis de la varianza (ANOVA) aplicando 2f

Como una introducción, se presenta una breve explicación sobre el análisis de la varianza, del concepto regresión lineal múltiple o sistemas multivariable, al final se presenta el apéndice 1 donde se indica con un ejemplo la teoría aquí presentada. En la mayoría de las investigaciones se presenta el hecho de que un factor o variable depende de más de una variable de control, esto viene a dar más complejidad al sistema dado que el tratar de determinar cual factor influye sobre la variable de respuesta (o cuales variables de control) requiere de técnicas especiales de diseño y análisis de resultados.

Los modelos de regresión lineal múltiple son los de mayor uso en el diseño de experimentos. Son un prolongación de la regresión lineal dado que continúan aplicando aproximaciones lineales en sus soluciones, en este se determina aditivamente el efecto de cada factor de control sobre la variable de respuesta.

$$y_c = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_kx_k \quad (\text{Ecuación. 1})$$

Donde

Y_c es la variable de respuesta calculada

b_0, b_1, \dots, b_k constantes de regresión múltiple

x_1, x_2, \dots, x_k variables de control del sistema

La solución a este modelo es, igual que en regresión lineal simple, mediante la aplicación de mínimos cuadrados para lograr reducir la matriz de diseño súper-determinada a una matriz cuadrada. En el caso anterior la forma de determinar la eficacia de modelo involucra el cálculo de una función de probabilidad la cual predice que los valores calculados sean representativos del experimento y se ajusten a este. Dicha función se calcula con todas las variables de control, esto puede dar origen a un incremento de la varianza del sistema (la varianza es función de los grados de libertad) si se definen variables de control en exceso.

En un sistema definido linealmente los grado de libertad del sistema se reducen a uno, esto reduce y simplifica el método de solución de mínimos cuadrados, el cálculo de la eficacia del modelo ahora involucra a la variable de respuesta y está en función solamente de una variable de control a la vez (ver ecuación 2 y 3), se obtienen n valores de eficacia del modelo igual al número de variables de control. La magnitud y probabilidad de cada uno determina si está es de significancia o solo proporciona ruido al sistema.

$$\text{Hipótesis } \begin{cases} \beta_{i \neq k} = 0 \\ \beta_k \neq 0 \end{cases} \quad (\text{Ecuación. 2})$$
$$\mu = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k$$

Por lo tanto al probar la hipótesis nula para cada valor se tiene:

$$f = R(\beta_k) \frac{1}{S^2} \quad (\text{Ecuación. 3})$$

Donde:

La varianza s^2 está dada por la suma de cuadrados del error de y calculado.

El valor R es el coeficiente de la regresión.

En este caso la matriz de experimentos se plantea en valores máximos y mínimos de comportamiento (comúnmente llamados valores alto y bajo) y se replantean las variables de control a valores de 1 y -1 respectivamente.

El diseño de experimentos 2^f es en esencia un método lineal, este permite la determinación de el verdadero efecto de las variables de control consideradas, para así determinar si son significativas a la respuesta obtenida, pero además permite también determinar si existe interacción entre ellas, esto es, la variable de respuesta es una función de las variables de control y sus interacciones, ver ecuación 4.

$$y_f = \mu + \alpha_f + \beta_f + \delta_f \dots + (\alpha\beta)_{f,f+1} + (\alpha\delta)_{f,f+1} + \dots + (\alpha\beta\delta)_{f,f+1} + \dots$$

(Ecuación. 4)

Donde:

μ , es la media

$\alpha, \beta, \gamma, \dots$ son el efecto producido por las variables individuales

$\alpha\beta, \alpha\gamma, \alpha\beta\gamma, \dots$ son el efecto de las interacciones

Con el análisis de la varianza (ANOVA) aplicado al diseño de experimentos 2^f se puede analizar simultáneamente la influencia de dos o más variables de control (variables independientes) sobre una variable respuesta continua. Esto se conoce como análisis factorial de la varianza. El efecto de una variable puede añadirse al de otra variable (modelo aditivo) o bien puede potenciarse (modelo multiplicativo). En este último caso, aparece y se analiza una nueva variable de interacción sobre la variable de respuesta, como resultado de la acción conjunta de dos o más variables.

A la variable de control, también llamada factor, se le considera como de decisión, esto es, una variable dependiente de la decisión del optimizador, pero

independiente en el sentido matemático ("causa"). Un variable es una "causa" de la eficiencia de un proceso, eficiencia que es una consecuencia de varias variables. Las variables pueden ser cada uno de los ingredientes formulados, el tipo de agitación, la temperatura, la presión, el catalizador, los inertes, la duración del proceso, etc.

El número de experimentos estará definido por la siguiente ecuación.

$$2^f = \text{numero de experimentos}$$

(Ecuación. 5)

F = número de variables de control o factores

Es decir para un diseño con 2 factores se tienen 4 experimentos, con tres factores ocho experimentos y así sucesivamente. Este tipo de diseño por lo regular se representa en forma de árbol, Figura 6, donde cada rama define una condición experimental.

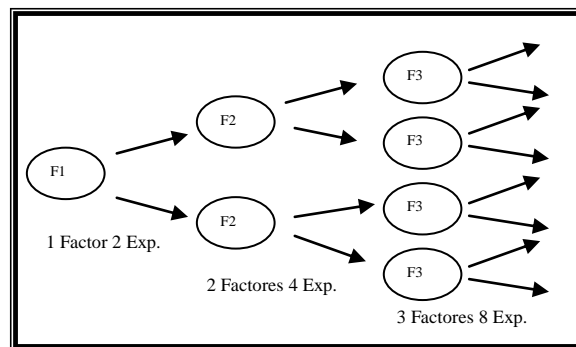


Figura 6. Diagrama de árbol para diseño de experimentos 2^f

Otra forma más práctica de representar el sistema es en forma de matriz la cual permite ver la cantidad de experimentos y colocar las variables de respuesta. Para el caso de un diseño de experimentos con 3 factores se requiere de una matriz de 3 columnas y 8 renglones, Tabla 1.

Tabla 1. Matriz de diseño para experimentos 2^3 .

	A	B	C	
(1)	-1	-1	-1	NIV.
a	+1	-1	-1	
b	-1	+1	-1	

Los valores de (+1) y (-1) representan el máximo y mínimo respectivamente que pueden tomar los factores

Para sistemas de mas variables de control se pueden aplicar diversas técnicas para establecer la matriz de experimentación, entre ellas está la desarrollada por YATES.⁽⁸⁾

Una representación muy útil en la interpretación de resultados consiste en un gráfico de dos dimensiones o tres dimensiones, Figura 7 y 8 , dependiendo del número de factores.

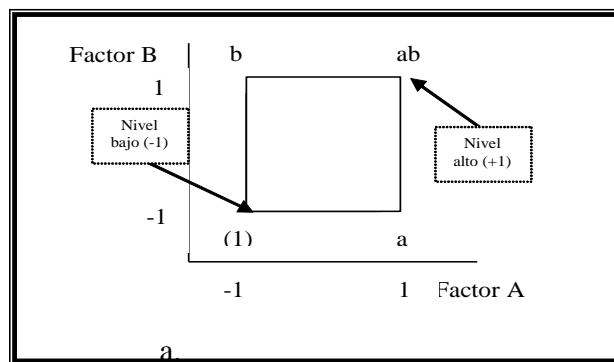
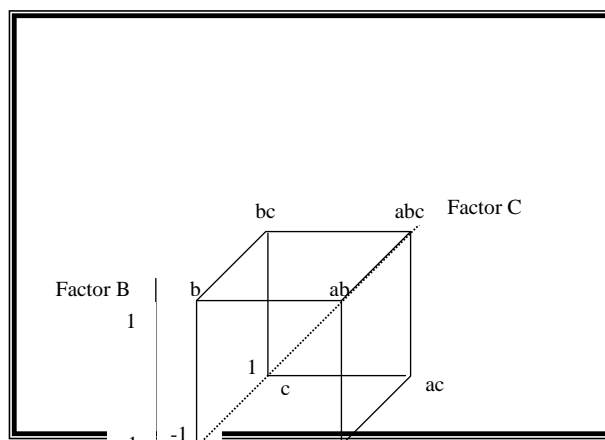


Figura 7. Diseño de



experimentos 2²

Figura 8. Diseño de experimentos 2^3

Cada vértice de la Figura 7 y Figura 8 representa una condición de operación de la prueba, la utilidad de estos gráficos se presenta más adelante.

Una vez establecidos los criterios de número de experimentos en base a los factores seleccionados se realiza un análisis de estos en conjunto con la o las variables de respuesta seleccionadas, esto último para determinar cuáles ejercen un mayor cambio en dichas variables.

Un ejemplo de lo anterior se presenta a continuación. A la matriz del sistema anterior con las columnas de factores de control, se le agrega una columna más correspondiente a la variable de respuesta (factor de respuesta), Tabla 2.

Tabla 2. Matriz de diseño para experimentos 2^3

	A	B	C	R1	
(1)	-1	-1	-1		Niveles, -1 bajo, +1 alto
a	+1	-1	-1		
b	-1	+1	-1		
ab	+1	+1	-1		
c	-1	-1	+1		
ac	+1	-1	+1		
bc	-1	+1	+1		
abc	+1	+1	+1		

En esta nueva columna se agregaran los resultados obtenidos de la experimentación. Cada renglón de la tabla anterior representa un experimento a realizar de donde se espera tener uno o varios resultados (factores de respuesta, R1, R2,..Rn). Cabe destacar que si se manejan mas factores de respuesta habrá más columnas adicionales en esta tabla, pero el efecto de las variables se analiza por separado, variables de control vs. Una variable de respuesta a la vez.

Para cada factor de respuesta se realiza un análisis en donde se determinará como influye en este los factores de control seleccionados, tanto individualmente como las interacciones posibles entre los factores de control.

Siguiendo con el ejemplo cada renglón de la Tabla 2 corresponde a una condición de operación experimental con su correspondiente resultado; si se busca la interacción con un factor de control se multiplicara el nivel de la prueba con el resultado experimental, en la Tabla 3, esto se repite para cada experimento y promediando al final.

$$Rn \times Nivel = En$$

$$\sum_1^n En = SEN/n$$

(Ecuación. 6)

Donde:

Rn es el resultado experimental para cada prueba

Nivel: Toma valores de -1 o +1 según sea la prueba y el factor seleccionado

En es el efecto que se presenta sobre dicha respuesta del factor de control

SEn es el valor promedio

n es el número de pruebas realizadas.

Tabla 3. Efectos individuales sobre la variable de respuesta

Factor	A	B	C	R1	Efecto		
					A	B	C
(1)	-1	-1	-1	z			
a	+1	-1	-1	z1			
b	-1	+1	-1	z2			
.			
n			

Para determinar los efectos mezclados de los factores de control se realiza un procedimiento similar solo que esta vez se multiplican los niveles de cada factor que se va a considerar en el efecto sobre el factor de respuesta, Tabla 4.

$$R_n \times NivelFactor_1 \times NivelFactor_2 \times \dots \times NivelFactor_f = E_n$$

$$\sum_1^n E_n = SE_n$$

(Ecuación. 7)

Donde:

R_n es la respuesta obtenida para cada prueba

Nivel toma valores de -1 o +1 según sea la prueba y el factor seleccionado,

E_n es el efecto que se presenta sobre dicha respuesta

SE_n es el valor promedio

n es el número de pruebas realizadas.

Tabla 4. Efectos combinados sobre la variable de respuesta

Factor	A	B	C	R1	Efecto			
					AB	AC	BC	ABC
(1)	-1	-1	-1	z				
a	+1	-1	-1	z1				
b	-1	+1	-1	z2				
.				
.				
n				
					SEnAB	SEnAC	SEnBC	SEnABC

Después de determinados los efectos sobre el factor de respuesta se determinara un valor teórico de dicho factor mediante la aplicación de la siguiente ecuación;

$$R_{calculada} = promedioR1 + Suma(SEN)$$

(Ecuación. 8)

La diferencia entre el valor obtenido de la ecuación anterior y el valor real para cada prueba es el error residual.

Como ya se mencionó el método lineal permite el cálculo del efecto individual y el efecto combinado de las variables de control por separado para determinar si las variables seleccionadas son significativas a la variable de respuesta, esto se hace mediante la búsqueda de un valor de probabilidad F el cual representa la probabilidad de que la variable de control supuesta afecte a la variable de control, se toma como límite de probabilidad un intervalo del 95% en la curva normal. ($f_{0.05}$)

$$f = \frac{b_f^2 \sum_{i=1}^n x_{fi}^2}{s^2}$$

(Ecuación. 9)

Donde:

f Es la sumatoria del efecto de la variable “x” (al cuadrado) en “y” dividido entre la varianza de la variable x

b Es una constante que determina el efecto de la variable

s^2 Es la varianza de x

Retomando la representación grafica mencionada anteriormente, un grafico en dos dimensiones como se muestra en la Figura 9 se presenta como afectan los factores A y B a la variable de respuesta 1.

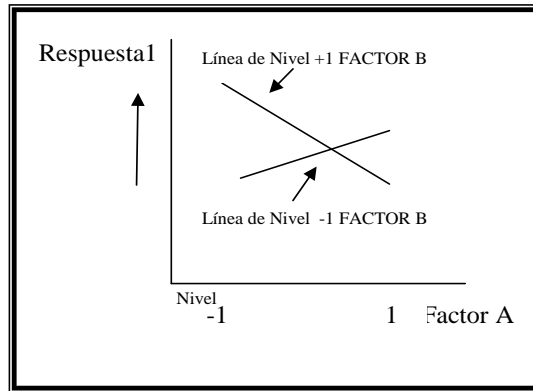
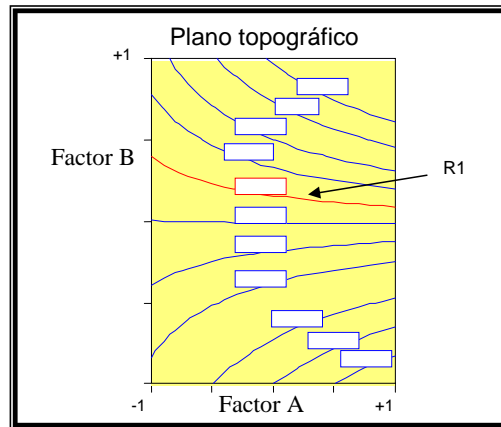


Figura 9. Efecto de el factor A y B sobre la Respuesta R1

En este caso los factores A y B presentan interacción entre ellos ya que no son líneas paralelas, si se presentara este hecho indicaría que cada variable de control actúa individualmente.

representación es determinar la interacciones entre otro tipo de gráficos topográficos, Figura en tres dimensiones, serán empleados para en la presente tesis.



Este tipo de muy útil para existencia de dos variables, existen como planos 10, y representaciones Figura 11, los cuales el análisis de resultados

Figura 10. Plano topográfico para la interacción A y B de la respuesta R1

Cada línea dentro del plano presentado en la Figura 10 representa el valor calculado con la ecuación 6 del factor de respuesta. En la presente tesis este gráfico y gran parte del análisis estadístico se realiza mediante la aplicación del software de diseño de experimentos STAT-EASY(design expert 6.0.3)⁽⁹⁾.

Para el caso de una representación en tres dimensiones (Figura 11) la situación es similar,

plano

solamente es una prolongación del topográfico.

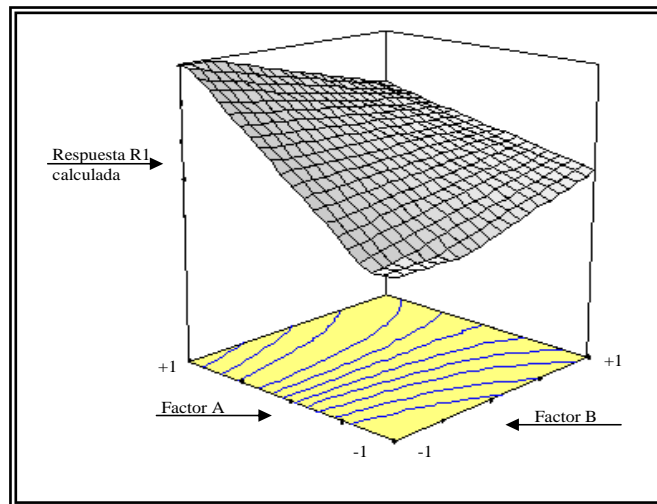


Figura 11. Representación en tres dimensiones de las variables de control.

Como una observación siempre es recomendable en estos gráficos hacer un cambio de variable para colocar en los ejes los valores originales de las variables de control, esto es, cambiar los valores de nivel -1, 1 por los valores de los factores de control alto y bajo e interpolar. Cabe mencionar que todo este método aplica solamente para interpolaciones entre datos no debe ser empleado para extrapolaciones. La forma de hacer el cambio de variables es mediante la aplicación de la ecuación de una recta tomando en cuenta que el valor alto corresponde a un máximo del factor de control original y el valor bajo a un mínimo del factor de control original, y sustituir en la ecuación 6.

2.5.2. Análisis (ANOVA) aplicando 2f-q fraccionado

Como se puede observar del procedimiento de análisis anterior el número de experimentos es exponencial, es decir para 4 factores de control se tienen 16 experimentos, para 5 serían 32, para 6 serían 64 y así sucesivamente, esto provoca una fuerte inversión de tiempo y dinero que en la mayoría de los casos no se tiene disponible.

Para estos casos lo más recomendable es efectuar una reducción del número de experimentos mediante la técnica de reducciones de mitades, cuartos, octavos, etc., empleando las tablas Plackett-Burman o Taguchi ⁽¹⁰⁾.

El procedimiento para reducir el número de experimentos es

- Se plantea la matriz de experimentos original (2^f) junto con las interacciones posibles, figura 2.
- Se determina cuál es la columna guía de esta matriz en el caso de 2^4 si se desea reducir de 16 a 8 experimentos (2^3) la columna guía es la de mayor interacción entre factores de control, para 2^3 es ABC sea A, B, C los tres primeros factores de control.
- Dicha columna representa el efecto confundido entre el cuarto factor de control (D) y la interacción de los tres primeros (ABC).
- Se determina para cada columna de la matriz de experimentos original, junto con las interacciones posibles, con que ha quedado confundida, esto es básicamente cuando por efectos de la reducción de experimentos no se puede llegar a determinar cuál es el factor de control que afecta directamente al factor resultado.

Con este tipo de planteamientos se presenta la confusión de cuál variable o conjunto de variables afecta realmente, aumentado esta confusión si se reduce demasiado el sistema. Para determinar realmente cuál es el efecto sobre la variable de respuesta sería necesario realizar experimentos complementarios, se debe seleccionar

variables que se crean no afectan en gran medida la variable de respuesta, esto es, tener un conocimiento con anterioridad del sistema a trabajar.

2.5.3. Obtención del tamaño de fibra

Existen diversos métodos para la obtención del tamaño de fibra a escala micro, la empleada en el presente proyecto se basa en la toma de imágenes mediante microscopia óptica. Se adquieren un número determinado de imágenes a un aumento seleccionado, debe ser constante en todas las imágenes, se mide el tamaño de las partículas, en este caso presentan forma de laminas o fibras por lo que el tamaño se determina mediante la medición del ancho y largo, este último es la referencia para determinar si creció o no la fibra, un parámetro adicional es la relación de aspecto la cual indica que tanto es la diferencia entre el largo y el ancho de una fibra.

Se debe tomar en cuenta que el número de imágenes tomadas debe ser tal que disminuya la variación de tamaño de fibra, cuando presente un valor con la menor variación se dice que es el número de imágenes que deben ser tomadas por experimento realizado, aproximadamente entre 9 y 10 imágenes se presenta este comportamiento.

Otro método el cual no es realizado en el presente trabajo involucra equipos de filtración con porosidad constante, el material que pasa este filtro es el tamaño de partícula que se presenta (en este se determina una distribución del tamaño de partículas), aunque este método es muy aplicado presenta la dificultad de que si, como en este caso, la relación de aspecto es muy grande (lejana a una esfera), el tamaño de partícula obtenido sería equivocado.

Por otro lado existen métodos más sofisticados que emplean equipo láser, que determinan el tamaño y forma de la partícula ⁽¹¹⁾ equipos que trabajan aplicando la ley de Stoke de diferencias de densidades ⁽¹¹⁾ etc.

Capítulo 3

Desarrollo experimental

3.1 Breve descripción del proceso

Primeramente el PET es lavado con agua y secado para retirarle cualquier suciedad visible que pudiese tener, posteriormente es llevado a un molino de cuchillas donde se fragmenta primeramente a un tamaño de 9mm y posteriormente se reprocessa en el mismo molino a un tamaño de partícula de 2mm, lo anterior para evitar un desgaste innecesario en el equipo ya que las cuchillas son una parte sensible y no están diseñadas específicamente para llegar hasta el tamaño que se requiere para esta tesis, se muele una cantidad suficiente para realizar todas las pruebas con el mismo lote de material.

Una cantidad determinada de PET molido (25gr) y agua (220ml) son cargados a un reactor donde se le adiciona la cal (93% pureza), hidróxido de sodio (al 50% concentración), y los aditivos necesarios según el número de experimento, se enciende el equipo y se fijan las condiciones de operación (ver diseño de experimento más adelante), se toma la temperatura y presión del sistema cada 10 min., después de alcanzar los 100°C, y se considera como tiempo de reacción el que transcurre una vez alcanzada la temperatura de diseño, el enfriamiento del reactor se da de forma natural. Una vez terminado el proceso de reacción se obtiene el material resultante del reactor, el cual es un polvo blanco, y es llevado a secar a un horno que es mantenido a 85° durante el tiempo necesario para obtener peso constante.

El material así obtenido se lleva a un microscopio óptico en donde se coloca una muestra para observar y tomar imágenes a 10x de el polvo obtenido, un analizador de imágenes nos proporciona el número de partículas, tamaño y forma de éstas, Figura 12.

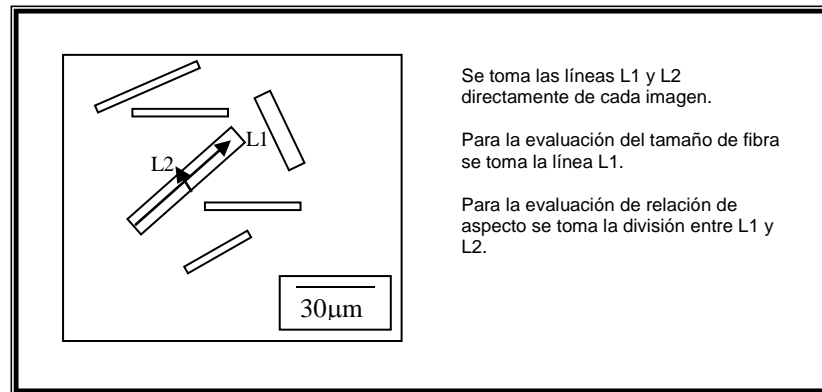


Figura 12. Método empleado para contar y medir las fibras en cada

La medición es analizada estadísticamente utilizando el programa STAT-EASY(design expert 6.0.3) para obtener el comportamiento estadístico del conjunto de pruebas realizadas. Este procedimiento es el mismo para todas las pruebas.

3.2 Materia prima

Se emplea PET post-industrial, el cual consiste en material procesado en botella que no pasó el control de calidad en su elaboración, está libre de etiqueta y taparrosca, el objetivo final del proyecto es llegar a consumir PET de post-consumo pero para eliminar por el momento factores que pudieran influir en el resultado como contenido de azúcares, colorantes, o algún otro contaminante normal en el PET se decidió comenzar el estudio con lo más cercano a dicho material el PET post-industrial claro está que una vez alcanzado el objetivo se debe experimentar con el producto de post-consumo, esta parte queda fuera de la presente tesis. El hidróxido de calcio empleado es grado industrial de la Compañía Bramex S.A. de C.V., a un 93% de pureza en polvo. El hidróxido de sodio empleado fue provisto por Industria Química del Istmo S.A. de C.V. en escamas, para su manejo se prepara solución de este material y es titulado. El aditivo es un poliglicol etilénico proporcionado por la compañía CANAMEX, su nombre comercial es canapeg 300, este producto sirve para evitar sedimentación o flujo segregado en el reactor. El agua empleada es de la red pública ya que por decisión

interna de la compañía (Grupo Simplex S.A. de C.V.), el proceso debe mantener costos bajos.

3.3 Equipo empleado para reacción y crecimiento.

3.3.1 Reactor

El reactor a utilizar debe de ser resistente a temperaturas del orden de 200°C, presiones de 180 a 250 psig, de acero inoxidable para que soporte el medio fuertemente básico en el que se da la reacción. El reactor marca FLUITRON con que se cuenta cumple con estas características teniendo una capacidad de 250 ml, con agitador magnético para aislar completamente el sistema y soportar grandes presiones, soporta máximo 5000psi, posee calentamiento eléctrico con indicadores de temperatura, pirómetro para mantener temperatura constante, propelas planas para agitación (4 hélices a 90°).

3.3.2 Horno de secado

Una vez obtenido el producto en el reactor es necesario un secador para eliminar humedad atrapada, para esto se emplea un horno de secado marca Fisher (máximo 250°C) de transferencia de calor normal, la temperatura de secado es de 85°C hasta peso constante.

3.4 Equipo empleado para análisis de imágenes

Se empleó un microscopio marca OLYMPUS OPTICAL CO, LTD MODEL BX60F5 para la toma y análisis de imágenes, todas las imágenes se toman a 10x.

3.5 Obtención de fibras de entre 100 y 200 micras

Dado los resultados de las pruebas exploratorias y bibliografía se estableció la necesidad de realizar un diseño de experimentos para evaluar la formación de las fibras de policarboxilato de calcio, considerando el crecimiento de estas como variable determinante ya que entre las aplicaciones que se manejan en bibliografía se encuentra el uso de estos materiales como fibras de refuerzo, además en investigaciones de mercado preliminares se observó que las fibras comerciales oscilan entre las 100 y 200 micras (fibras de nylon, poliéster y algodón) ⁽⁴⁾.

3.6 Variables de operación

El diseño experimental consistió en definir las variables de control y trabajarlas a dos niveles, evaluando su efecto tanto individual como en conjunto. Las variables de control usadas en el diseño son tiempo de reacción (1), catalizador (2), temperatura (3), excesos de materia prima en este caso hidróxido de calcio (4), aditivos de suspensión (5) y agitación (6). Y las variables de respuesta a medir serán tamaño de fibra (1) y relación de aspecto (2), las cuales se miden mediante microscopía óptica.

El rango para la temperatura de operación se estableció a 180 °C y 200 °C esto está en función de la temperatura de transición vítrea y de cristalización del PET y por reportes de bibliografía, el tiempo fue establecido en 30 minutos y 90 minutos, establecidas igualmente por pruebas exploratorias y por datos bibliográficos, en cuanto a la cantidad de cal se decide trabajar con 0% exceso y 5% exceso ya que para condiciones de operación futuras se tendría la necesidad de eliminar el exceso de cal con ácido tereftálico representando un costo adicional al proceso, los aditivos que se manejan en esta reacción son para mantener una buena dispersión en el sistema manejándose cantidades de 0% y 1% .

El catalizador seleccionado es hidróxido de sodio al 50% en solución (NaOH) que presenta una mayor fuerza reactiva que la cal hidratada dando una rápida reacción con el PET (ayudado por efecto de la presión y temperatura) en cantidades de 0% y 0.5%, por último se tomo la velocidad de agitación como otra variable, se manejaron dos niveles 40% (715rpm) y 60% (1223rpm) con un agitador de propela plana. Los porcentajes agregados de catalizador, aditivos y exceso de cal están en función del PET.

3.7 Diseño de experimentos

3.7.1 Diseño de experimentos 2⁶

Dado que se tienen 6 variables de control el número de experimentos queda definido por 2^6 aplicando el diseño de experimentos ANOVA, es decir, 64 experimentos. Colocando las variables de control dentro de la matriz de experimentos se generó la siguiente Tabla 5

Tabla 5. Diseño de experimentos 2^6 .

Run	Factor 1 A: Tiempo min	Factor 2 B: Temperatura °C	Factor 3 C: Cal en exceso %	Factor 4 D: Aditivos %	Factor 5 E: Catalizador %	Factor 6 F: Agitación %
1	90	180	5	1	0	40
2	30	200	0	1	0.5	60
3	90	200	0	1	0	60
4	30	200	5	1	0	40
5	30	180	0	1	0.5	60
6	90	180	5	0	0.5	60
7	30	180	5	1	0.5	60
8	30	180	0	1	0	40
9	90	200	5	1	0.5	60
10	30	180	0	0	0	60
11	90	180	0	0	0	40
12	30	200	0	0	0	60
13	90	180	5	0	0.5	40
14	90	200	5	0	0.5	60
15	90	180	5	1	0	60
16	90	180	0	0	0	60
17	90	200	0	1	0	40
18	90	200	0	0	0.5	60
19	30	180	0	0	0.5	40
20	30	200	0	1	0	40
21	90	180	5	0	0	40
22	90	200	5	0	0	60
23	30	200	5	0	0	40
24	90	200	0	1	0.5	60
25	30	180	5	0	0	60
26	90	200	5	1	0	40
27	90	200	0	0	0.5	40
28	90	180	0	1	0	60
29	90	180	5	1	0.5	40
30	30	180	5	1	0.5	40
31	30	200	5	1	0.5	60
32	90	200	0	0	0	40
33	30	180	5	0	0	40
34	30	180	5	1	0	40
35	90	180	0	1	0.5	60
36	30	180	0	0	0.5	60
37	30	200	5	1	0	60
38	90	180	0	0	0.5	40
39	30	200	0	0	0.5	40
40	90	200	0	0	0	60
41	30	180	0	0	0	40
42	90	200	5	1	0.5	40
43	90	180	5	1	0.5	60
44	90	180	0	0	0.5	60
45	90	180	0	1	0	40
46	30	180	0	1	0.5	40
47	30	200	5	0	0.5	60
48	30	200	5	0	0.5	40
49	30	180	5	0	0.5	60
50	30	200	0	0	0	40
51	90	180	5	0	0	60
52	30	180	5	1	0	60
53	90	200	5	1	0	60
54	90	200	0	1	0.5	40
55	30	200	5	0	0	60
56	30	200	0	0	0.5	60
57	30	180	5	0	0.5	40
58	30	200	5	1	0.5	40
59	30	200	0	1	0.5	40
60	90	200	5	0	0.5	40
61	30	200	0	1	0	60
62	90	180	0	1	0.5	40
63	90	200	5	0	0	40
64	30	180	0	1	0	60

3.7.2 Diseño de experimentos 2^{6-2}

Dado la cantidad de experimentos a realizar se reduce la matriz de experimentos a 16 mediante el empleo de un paquete de diseño estadístico STAT-EASY (design

expert 6.0.3), el cual maneja la relación de variables para evaluar su efecto mediante el método ANOVA en modo factorial, es decir, toma un conjunto de variables y las engloba en una sola para así reducir de seis variables con dos niveles de operación a 4 variables con dos niveles de operación, obteniéndose de esta forma el siguiente diseño, Tabla 6.

Tabla 6. Diseño final, 2^{6-2} .

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6
Std	A: Tiempo	B: Temperatura	C: Cal exceso	D: Aditivos	E: Catalizador	F: Agitación
	Min.	°C	%	%	%	%
1	30	180	0	0	0	40
2	90	180	0	0	0.5	40
3	30	200	0	0	0.5	60
4	90	200	0	0	0	60
5	30	180	5	0	0.5	60
6	90	180	5	0	0	60
7	30	200	5	0	0	40
8	90	200	5	0	0.5	40
9	30	180	0	1	0	60
10	90	180	0	1	0.5	60
11	30	200	0	1	0.5	40
12	90	200	0	1	0	40
13	30	180	5	1	0.5	40
14	90	180	5	1	0	40
15	30	200	5	1	0	60
16	90	200	5	1	0.5	60

En este caso aparentemente se continúan manejando 6 variables, la realidad es que las últimas dos variables su efecto se ve confundido con las primeras cuatro variables. Si llamamos A, B, C, D, E, F al conjunto de variables que tenemos la variable E se ve confundida con ABCDF y la F con ABCDE, esto quiere decir que la afectación sobre el tamaño de fibra puede ser por la variable de control E o por el conjunto de todas las demás variables consideradas. Esto aplica por igual a la variable de control F. la magnitud del efecto y la relación que guarden las demás variables de control pueden ayudar a definir si es la afectación de la variable de control o el conjunto de estas la que está operando en la variable de respuesta.

El software empleado para este diseño, también nos da una distribución de pruebas experimentales en forma aleatoria para evitar que variables no consideradas en

el diseño puedan influir en los resultados de estas pruebas. La variable de respuesta en el diseño será tamaño de fibra, la relación de aspecto aunque es medida y presentada no se toma como factor de decisión, en desarrollos futuros de debe considerar.

3.7.3 Diseño de experimentos 2², Optimización

Partiendo de los resultados que se presenten en la etapa anterior se sigue un procedimiento adicional el cual llamaremos de optimización, en éste se busca extrapolar las condiciones de mayor tamaño de fibra para determinar si siguiendo esta ruta de comportamiento se crece la fibra aun más de lo obtenido, más adelante se vera que este procedimiento es adicional ya que el tamaño de fibra obtenido no alcanza el objetivo planteado. En este caso se maneja un rango de temperaturas entre 170 y 180°C junto con un tiempo de reacción 90 y 120 min., las demás variables de control se fijan a un valor determinado, tabla 7.

Tabla 7. Diseño de experimentos 2², Optimización

	Factor 1	Factor 2
	Tiempo	Temperatura
	Min.	°C
TFCAPE1	90	170
TFCAPE2	120	180
TFCAPE3	120	170
TFCAPE4	90	180

Cal = no exceso, Aditivos = no, Sosa = 0.50%, Agitación = 60

3.7.4 Último diseño de experimentos 2³, Rediseño

Nuevamente de los resultados de la etapa anterior se plantea la necesidad de un rediseño de experimentos. En este nuevo diseño la premisa básica es separar el proceso de reacción del de crecimiento, se establecen tres variables de control: tiempo de crecimiento entre 110 y 130 min., temperatura de crecimiento entre 110 y 130°C, y catalizador de sodio de 0 y 0.5%. El tiempo de reacción de 30 min. y la temperatura de 200°C son fijas para este proceso en dos etapas, Tabla 8.

Tabla 8. Diseño de experimentos 2³, rediseño

	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Run	A: Temperatura	B: Tiempo	C: Catalizador
	°C	min.	%
1	130	90	0.0
2	130	120	0.0
3	130	90	0.5
4	110	120	0.0
5	110	90	0.5
6	110	120	0.5
7	130	120	0.5
8	110	90	0.0

Tiempo de 30 min., temperatura de 200°C para la reacción (primera etapa).

Capítulo 4

Resultados

4 Diseño de experimentos 2^{6-2} .

Realizado el procedimiento para el diseño de experimentos 2^4 , sección 3.7.2., se obtienen los resultados que se muestran a continuación, tabla 9.

Tabla 9. Diseño final, 2^{6-2} .

	Tamaño	R. aspecto	Reactor
prueba	fibras	Lmax/Lmin	sólidos
	μm		%
1	38.70	4.40	16.0
2	54.07	6.50	16.5
3	28.14	5.56	16.3
4	41.31	4.83	16.7
5	1.00	-	15.6
6	31.69	4.55	17.1
7	1.00	-	15.7
8	75.71	3.65	15.8
9	1.00	-	16.9
10	25.68	3.48	15.1
11	66.42	4.99	16.9
12	25.16	2.50	16.3
13	28.83	2.67	16.3
14	39.57	5.52	17.1
15	1.00	-	16.1
16	31.55	2.30	16.1

Como ya se mencionó el procedimiento de estas pruebas es básicamente molienda de PET, seguido de la reacción de hidrólisis alcalina y crecimiento de fibra simultáneamente, secado del material obtenido, toma de imágenes en microscopía óptica y medición del tamaño de fibra.

A continuación se presenta un conjunto de imágenes que se obtuvieron durante el análisis de las fibras producto de la experimentación, se presentan las más representativas donde se aprecia, la formación de fibras. El crecimiento se puede apreciar solo de forma parcial. Las imágenes de las pruebas que faltan de presentarse en esta primera parte fueron omitidas dado que no presentaban formación de fibras.



Figura 13. Prueba 1 de diseño 2^4 Aumento de 10x

Imagen correspondiente al experimento número uno dentro del diseño de experimentos Diseño final 2^{6-2} , las condiciones de operación fueron a nivel bajo en todas las variables. El resultado fue la formación de pocas fibras, dispersas, poco traslucidas.

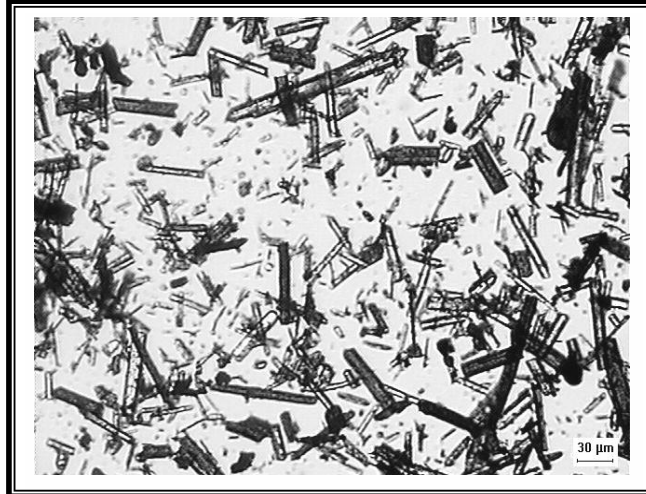


Figura 14. Prueba 2 de diseño 2^4 Aumento de 10x

Imagen correspondiente al experimento número dos dentro del diseño de experimentos Diseño final 2^{6-2} , las condiciones de operación fueron nivel alto en catalizador y las variables restantes se trabajaron a nivel bajo. El resultado fue formación de una mayor cantidad de fibras, con un tamaño regular, translucidas.

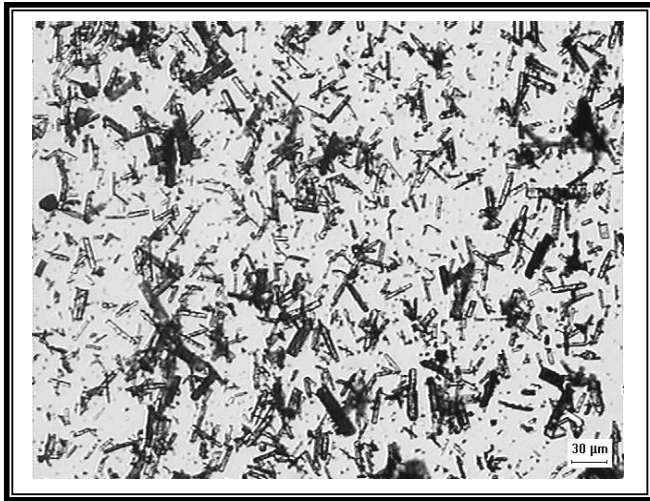


Figura 15. Prueba 3 de diseño 2^4 Aumento de 10x

Imagen correspondiente al experimento número tres dentro del diseño de experimentos Diseño final 2^{6-2} , las condiciones de operación fueron nivel alto en temperatura, catalizador y agitación, variables restantes en nivel bajo. El resultado fue la formación de fibras pequeñas, con un tamaño regular, translúcidas.

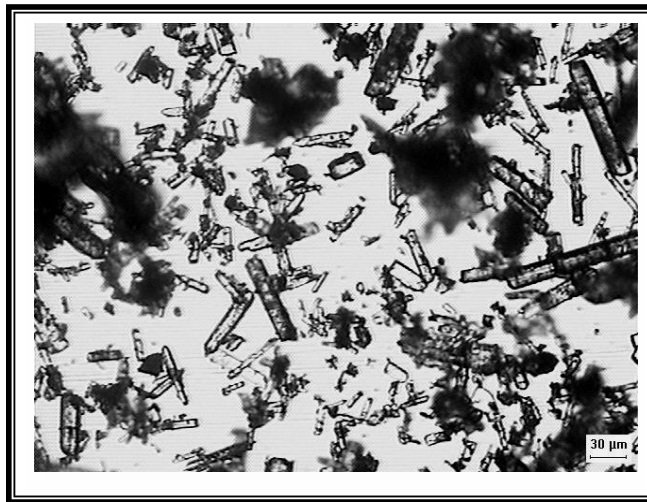


Figura 16. Prueba 4 de diseño 2^4 Aumento de 10x

Imagen correspondiente al experimento número cuatro dentro del diseño de experimentos Diseño final 2^{6-2} , las condiciones de operación fueron nivel alto en tiempo, temperatura. El resultado fue la presencia de fibras de tamaños irregulares, translúcidas.

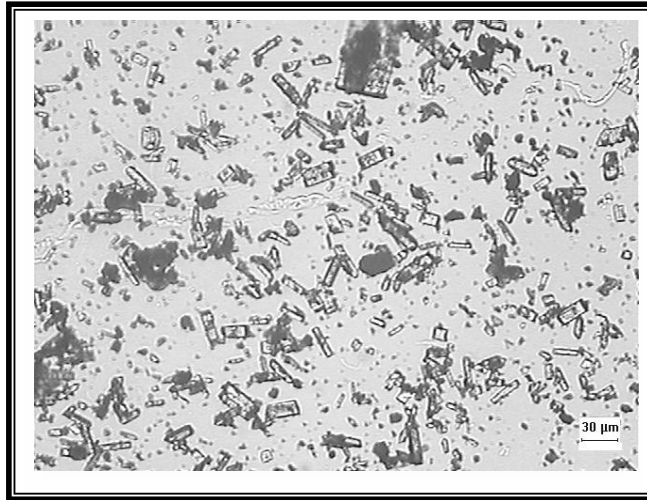


Figura 17. Prueba 10 de diseño 2⁴ Aumento de 10x

Imagen correspondiente al experimento número diez dentro del diseño de experimentos Diseño final 2⁶⁻², las condiciones de operación fueron nivel alto en tiempo, aditivos, catalizador y agitación. El resultado fue formación de fibras pequeñas, con forma irregular.

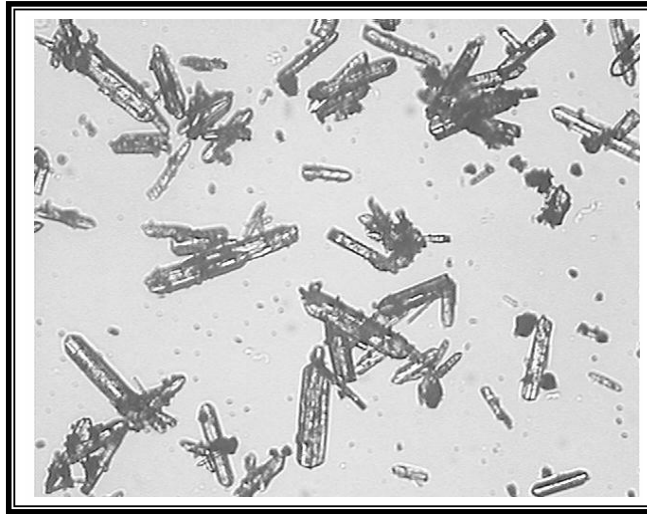


Figura 18. Prueba 11 de diseño 2^4 Aumento de 10x

Imagen correspondiente al experimento número cuatro dentro del diseño de experimentos Diseño final 2^{6-2} , las condiciones de operación fueron nivel alto en tiempo, temperatura, catalizador y agitación. El resultado fue pocas fibras de tamaño mediano.

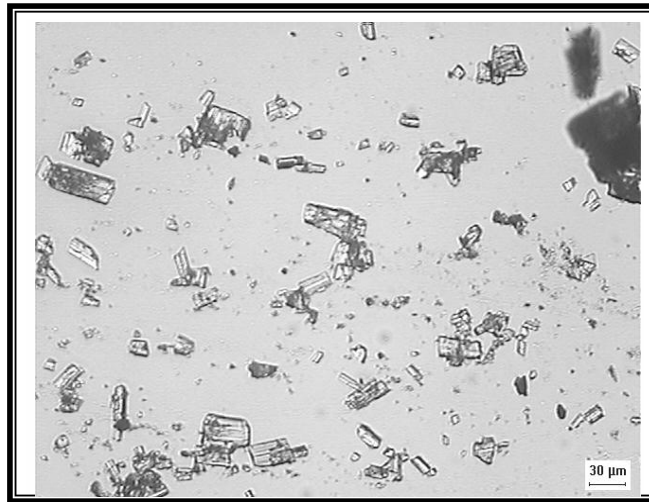


Figura 19. Prueba 11 de diseño 2^4 Aumento de 10x

Imagen correspondiente al experimento número once dentro del diseño de experimentos Diseño final 2^{6-2} , las condiciones de operación fueron nivel alto en temperatura, aditivos, y catalizador. El resultado fue una muy pobre formación de fibras, de forma irregular, con aspecto quebrado.

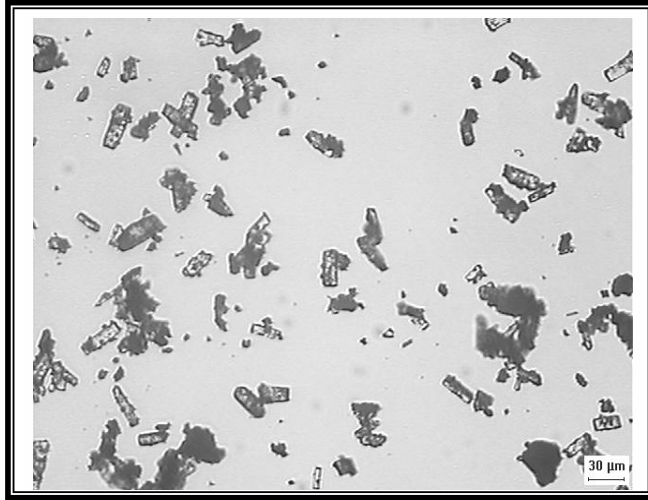


Figura 20. Prueba 13 de diseño 2^4 Aumento de 10x

Imagen correspondiente al experimento número trece dentro del diseño de experimentos Diseño final 2^{6-2} , las condiciones de operación fueron nivel alto en contenido de cal, aditivos, y catalizador. El resultado fue una muy pobre formación de fibras de forma irregular.

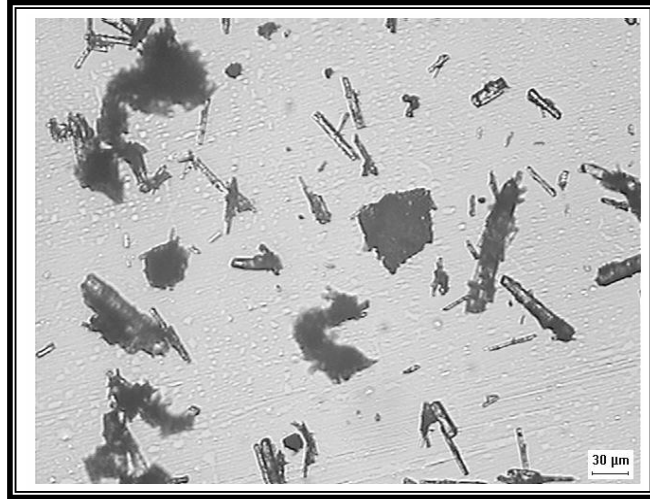


Figura 21. Prueba 14 de diseño 2⁴ Aumento de 10x

Imagen correspondiente al experimento número catorce dentro del diseño de experimentos Diseño final 2⁶⁻², las condiciones de operación fueron nivel alto en tiempo, contenido de cal, y aditivos. El resultado fue una muy pobre formación de fibras.

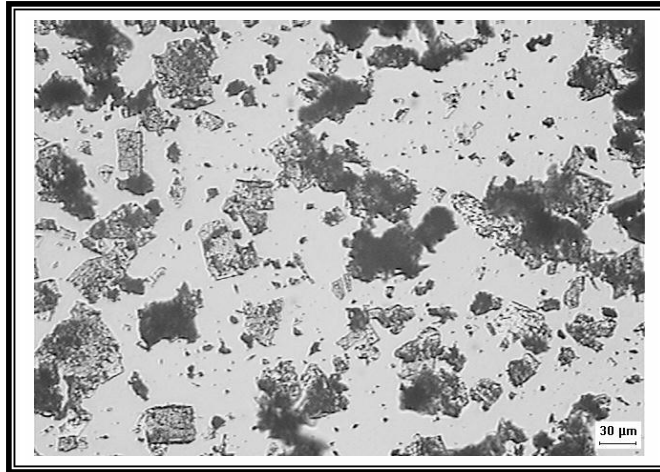


Figura 22. Prueba 16 de diseño 2^4 Aumento de 10x

Imagen correspondiente al experimento número dieciséis dentro del diseño de experimentos Diseño final 2^{6-2} , las condiciones de operación fueron nivel alto en tiempo, temperatura, contenido de cal, aditivos, catalizador y agitación. El resultado fue pocas fibras de tamaño y forma irregular.

4.1 Análisis ANOVA del diseño 16 experimentos 2⁴.

4.1.1 Obtención de la ecuación del sistema.

El análisis que se presentó en la sección anterior fue visual, y aunque ayuda a formar algún criterio se requiere de un estudio mas a detalle para determinar los factores que rigen el sistema.

Una vez tomadas las imágenes mediante microscopia óptica se procede a medir las fibras como se explicó en la parte de desarrollo experimental, los resultados de tamaño de fibra son evaluados estadísticamente con el software Stat Easy Design Expert para determinar la relación existente entre los factores de control y el resultado obtenido del análisis de imágenes.

Como una primera aproximación y con el fin de encontrar el modelo que represente al sistema de reacción y crecimiento de fibras se analiza la respuesta tamaño de fibra mediante el empleo del modelo ANOVA en función factorial, el sistema se representa por medio de la siguiente función.

$$\text{Tamaño de fibra} = f(A, B, C, D, E, F) \quad (\text{Ecuación. 10})$$

Donde:

Tiempo	A
Temperatura	B
Exceso cal	C
Aditivos	D
Catalizador de Sodio	E
Agitación	F

En todos los casos la función que representará al sistema es una sumatoria de efectos individuales e interacciones entre factores (lineal).

El tamaño de fibra se puede ver afectado por todo el conjunto de factores de diseño, por una interacción de dos o más niveles de estos factores o por solamente algún

conjunto de factores independientes y/o sus interacciones, esto se puede apreciar en la siguiente Tabla 10.

Tabla 10. factores e interacciones de factores

A	B	C	D
E	F	AB	AC
AD	AE	AF	BC
BD	BE	BF	CD
CE	CF	DE	DF
EF	ABC	ABD	ABE
ABF	ACD	ACE	ACF
ADE	ADF	AEF	BCD
BCE	BCF	BDE	BDF
BEF	CDE	CDF	CEF
DEF	ABCD	ABCE	ABCF
ABDE	ABDF	ABEF	ACDE
ACDF	ACEF	ADEF	BCDE
BCDF	BCEF	BDEF	CDEF
ABCDE	ABCDF	ABCEF	ABDEF
ACDEF	BCDEF	ABCDEF	

De la tabla anterior podemos ver el conjunto ABDE indica que el sistema podría verse afectado por el conjunto de factores tiempo, temperatura, aditivos y catalizador, es decir que los cuatro factores se relacionan en uno solo y afectan el crecimiento de la fibra.

La interacción entre factores dado el modelo planteado si no se reduce el sistema estaría completamente determinado, aplicando la reducción del sistema a 16 experimentos como se plantea en el capítulo anterior reducirá el conjunto de factores y sus interacciones a analizar, presentándose un traslape entre factores, es decir por traslape se entiende que al resolver un sistema no se puede determinar completamente si el factor individual o el conjunto de interacciones son las que afectan al sistema, estos traslapes se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. traslapes entre factores

[A] = A + BCE + DEF
[B] = B + ACE + CDF
[C] = C + ABE + BDF
[D] = D + AEF + BCF
[E] = E + ABC + ADF
[F] = F + ADE + BCD
[AB] = AB + CE
[AC] = AC + BE
[AD] = AD + EF
[AE] = AE + BC + DF
[AF] = AF + DE
[BD] = BD + CF
[BF] = BF + CD
[ABD] = ABD + ACF + BEF + CDE
[ABF] = ABF + ACD + BDE + CEF

La tabla 11 nos marca el efecto sobre los factores de respuesta el cual puede ser debido a, por ejemplo, los factores de control B o por el conjunto de factores ACE y CDF.

A continuación se hace un primer análisis considerando todos los factores posibles que pueden afectar al sistema, reducido a 16 experimentos

Tabla 12. Suma de cuadrados de interacciones y factores de control.

A	50.16181
B	3291.03
C	133.3448
D	483.4502
E	55.16776
F	171.2827
AB	1434.326
AC	183.2639
AD	58.48426
AE	630.6377
AF	103.2764
BD	336.2639
BF	63.08331
ABD	705.0353
ABF	0.412806

Como se muestra en la tabla 12 la suma de cuadrados nos da una idea aproximada de cómo afectan los factores a la variable de respuesta, en este caso el tamaño de fibra. El resultado final es una ecuación para el cálculo del tamaño de fibra.

Tamaño Fibra	=
13.26125 +	
9.167375	* Tiempo +
0.175187	* Temp. +
19.31125	* Exceso cal +
311.65	* Aditivos +
-42.7975	* Catal. Na +
-4.564	* Agitación +
-0.05101	* Tiempo * Temp. +
-0.22563	* Tiempo * Exceso cal +
-8.28083	* Tiempo * Aditivos +
0.837083	* Tiempo * Catal. Na +
0.018642	* Tiempo * Agitación +
-1.73838	* Temp. * Aditivos +
0.023069	* Temp. * Agitación

(Ecuación. 11)

De la ecuación anterior se observa que algunos factores individuales e interacciones entre ellos afectan poco a la ecuación y por ende al tamaño de partícula final.

Se realizó un diagnostico del sistema para determinar el error de aplicar la ecuación 13 en el cálculo del tamaño de fibra, encontrándose cero variación del valor real contra el predicho por la ecuación, lo anterior se muestra en la tabla 13.

Tabla 13. Error, valor real vs estimado.

prueba	valor actual	estimado
	T fibra	T fibra
1	38.7	38.7
2	75.71	75.71
3	25.68	25.68
4	1.00	1.00
5	39.57	39.57
6	66.42	66.42
7	41.31	41.31
8	1.00	1.00
9	25.16	25.16
10	54.07	54.07
11	1.00	1.00
12	1.00	1.00
13	31.69	31.69
14	28.83	28.83
15	28.14	28.14
16	31.55	31.55

Estrictamente ablando esta ecuación es la que debe representar mejor a el sistema de reacción y crecimiento de la fibra, con el fin de determinar cuáles factores son los verdaderamente influyentes en el sistema se hace un ajuste al modelo eliminando de la ecuación aquellos factores que solo afectan en menos de un 3% al modelo de ecuación, se hacen diferentes modificaciones del 1 al 3% este ultimo valor es el que nos arroja valores de factores verdaderamente influyentes en el modelo(figura 13).

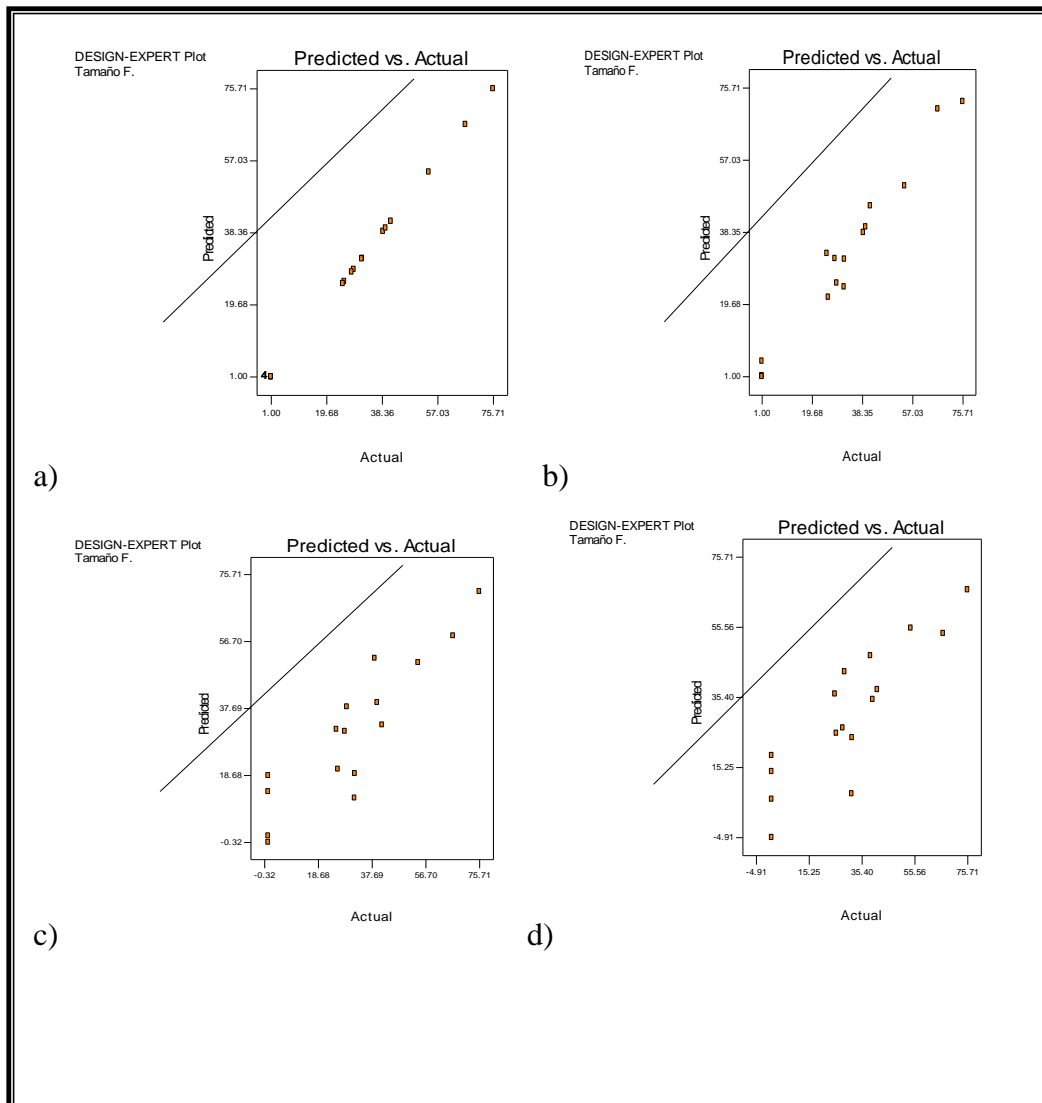


Figura 23. Figura 10. Error, valor real vs estimado

Como se puede apreciar en la figura 13 conforme se eliminan de la ecuación factores que afectan en un porcentaje bajo al resultado del tamaño de fibra se va acrecentando el error en la predicción.

Los factores que afectan al sistema de crecimiento de fibra en gran medida son temperatura y aditivos, así como la interacción con el tiempo de la temperatura y el catalizador, una ecuación que puede representar al sistema en alguna media se presenta a continuación.

Tamaño F.	=
30.67688	
-14.3419	* B
-5.49688	* D
-9.46813	* A * B
6.278125	* A * E

(Ecuación.12)

A continuación se presenta un análisis gráfico del sistema, el presentar un análisis gráfico nos brinda la oportunidad de determinar que variables podremos extrapolar para obtener un crecimiento mayor de las fibras, en dicho análisis se presentan las interacciones del tiempo con los diferentes factores que afectan al sistema, solo interacciones de dos factores son presentados, AB, AC, AD, AE, (se incluyen interacciones adicionales que no se presentan en la ecuación para determinar si el análisis numérico fue correcto).

4.1.1.1 Efecto de las factores de control tiempo/temperatura (AB)

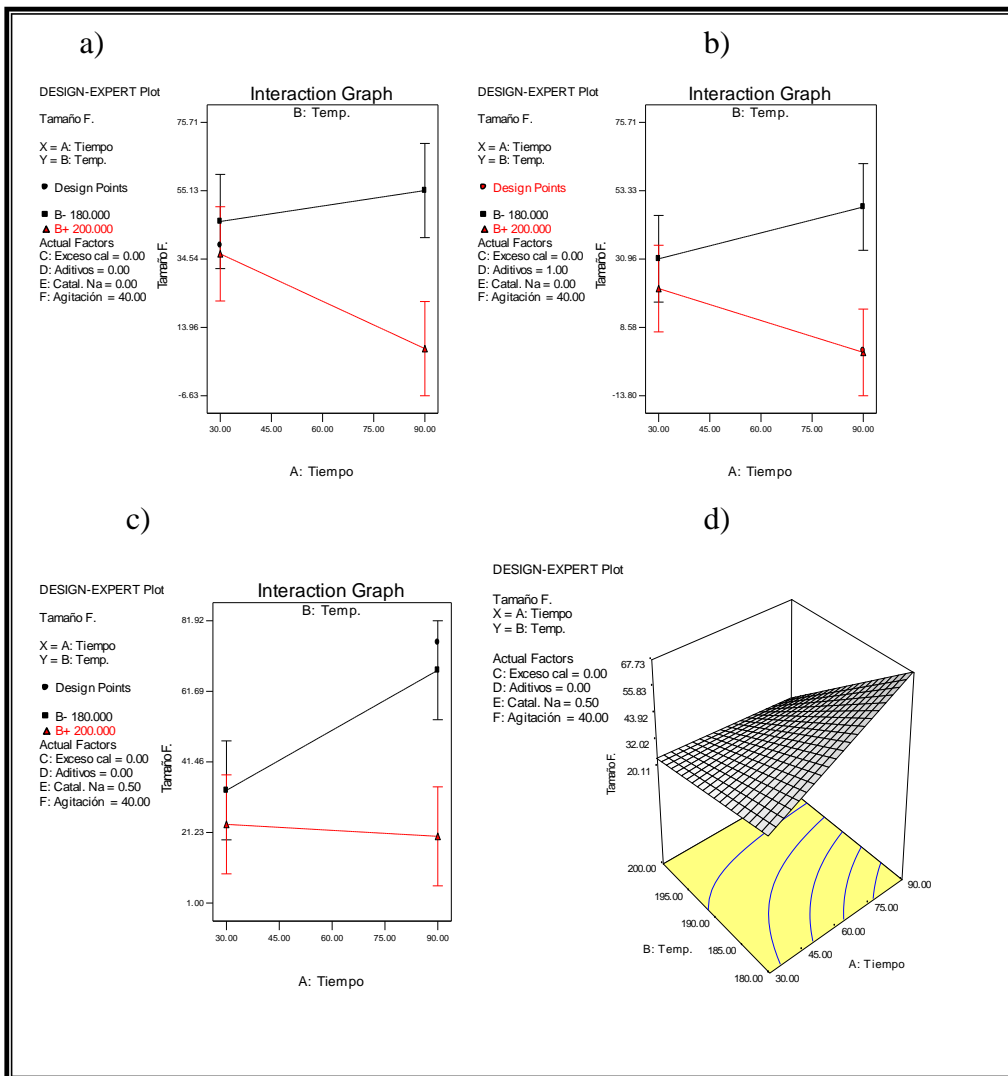


Figura 24. Efecto de las factores de control tiempo/temperatura

Como se puede observar en la figura anterior, el aumento del tamaño de fibra se da a tiempos largos de reacción (90min.) y temperaturas de reacción baja (180°C).

4.1.1.2 Interacción tiempo/catalizador (AE)

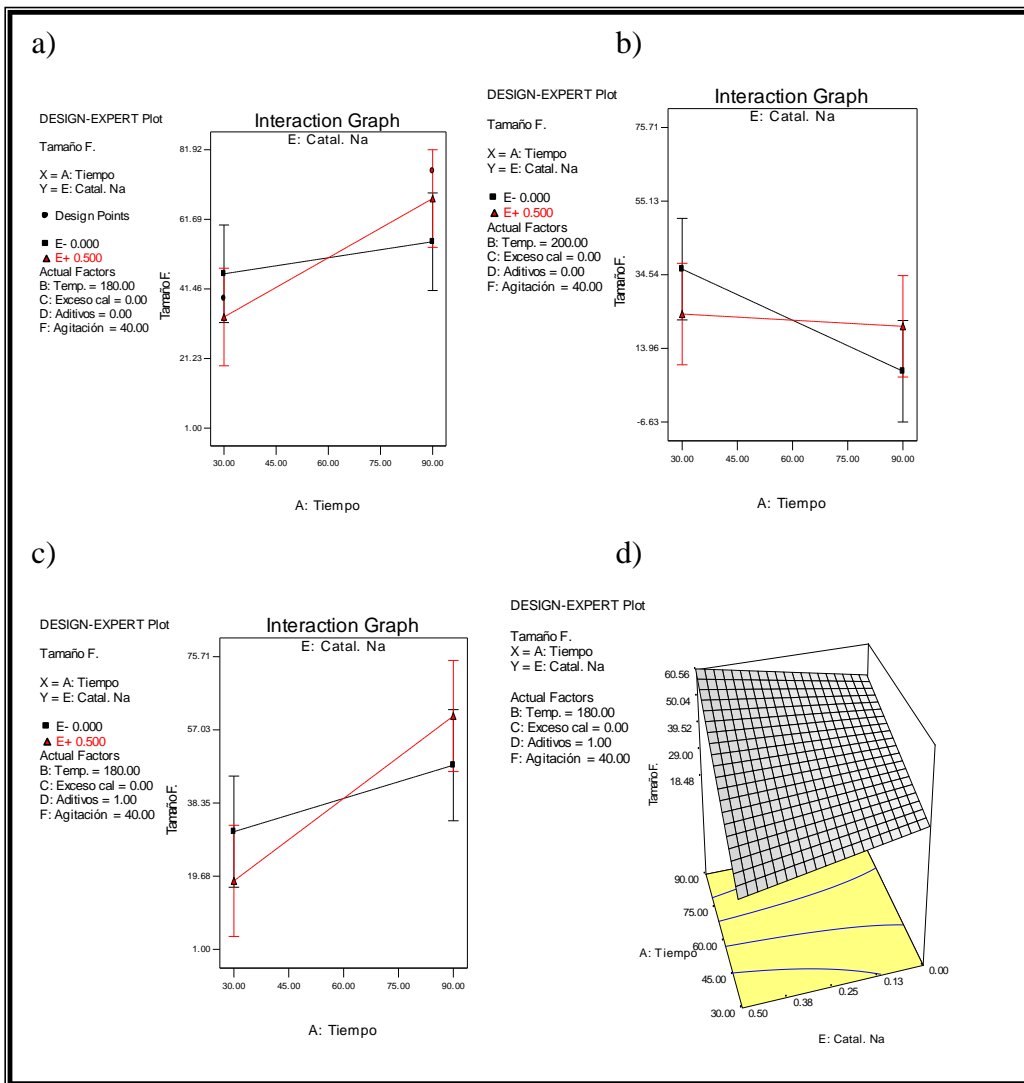


Figura 25. Efecto de las factores de control tiempo/catalizador.

El catalizador presenta una fuerte interacción en conjunto con el tiempo, permite un crecimiento acelerado a 180°C como se muestra en la figura 25 adicionalmente a 200°C mantiene un tamaño estable.

4.1.1.3 Interacción Tiempo/Exceso de cal (AC)

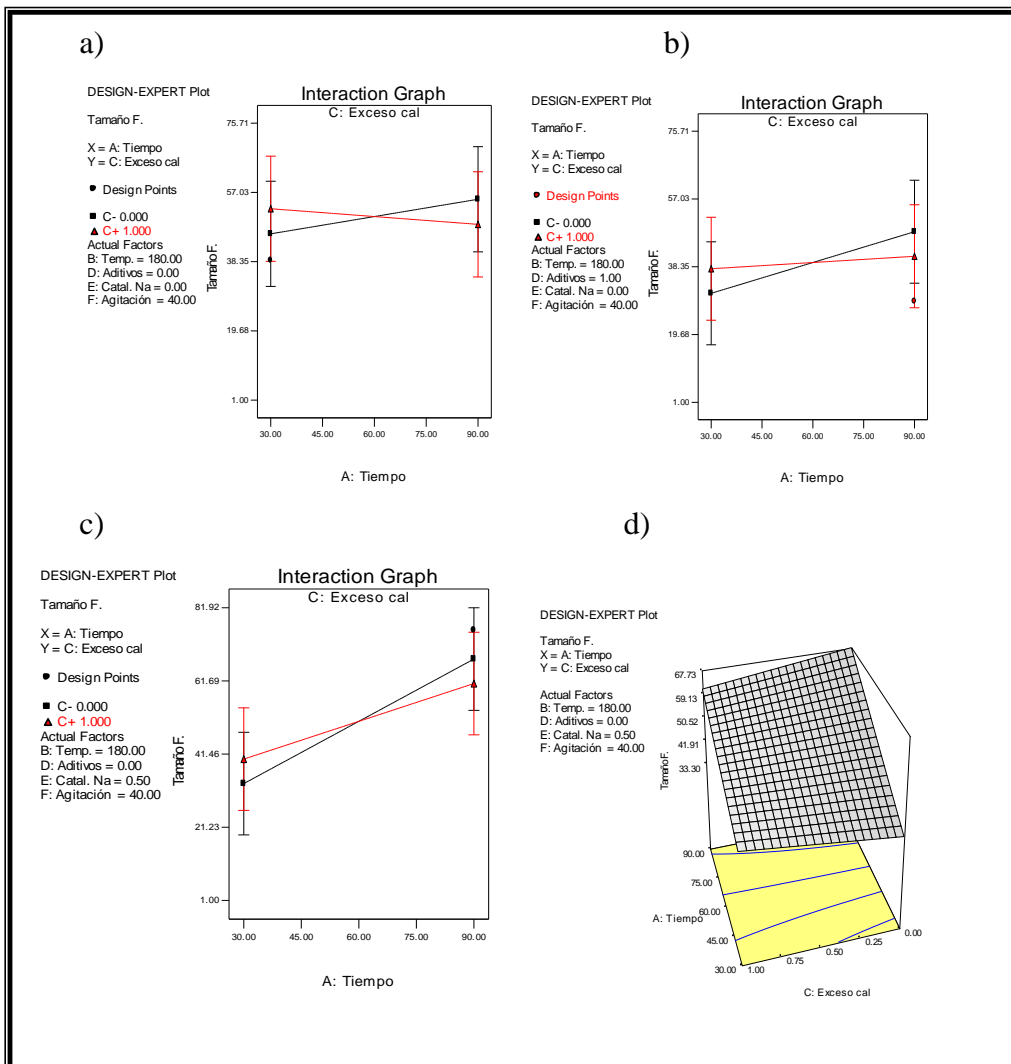


Figura 26. Efecto de las factores de control tiempo/exceso de cal

Como se muestra en la figura 26 el exceso de cal no es un factor que determine el crecimiento del tamaño de fibra, incluso es un impedimento para que se de el crecimiento, el efecto del catalizador es más representativo.

4.1.1.4 Interacción tiempo/aditivos (AD)

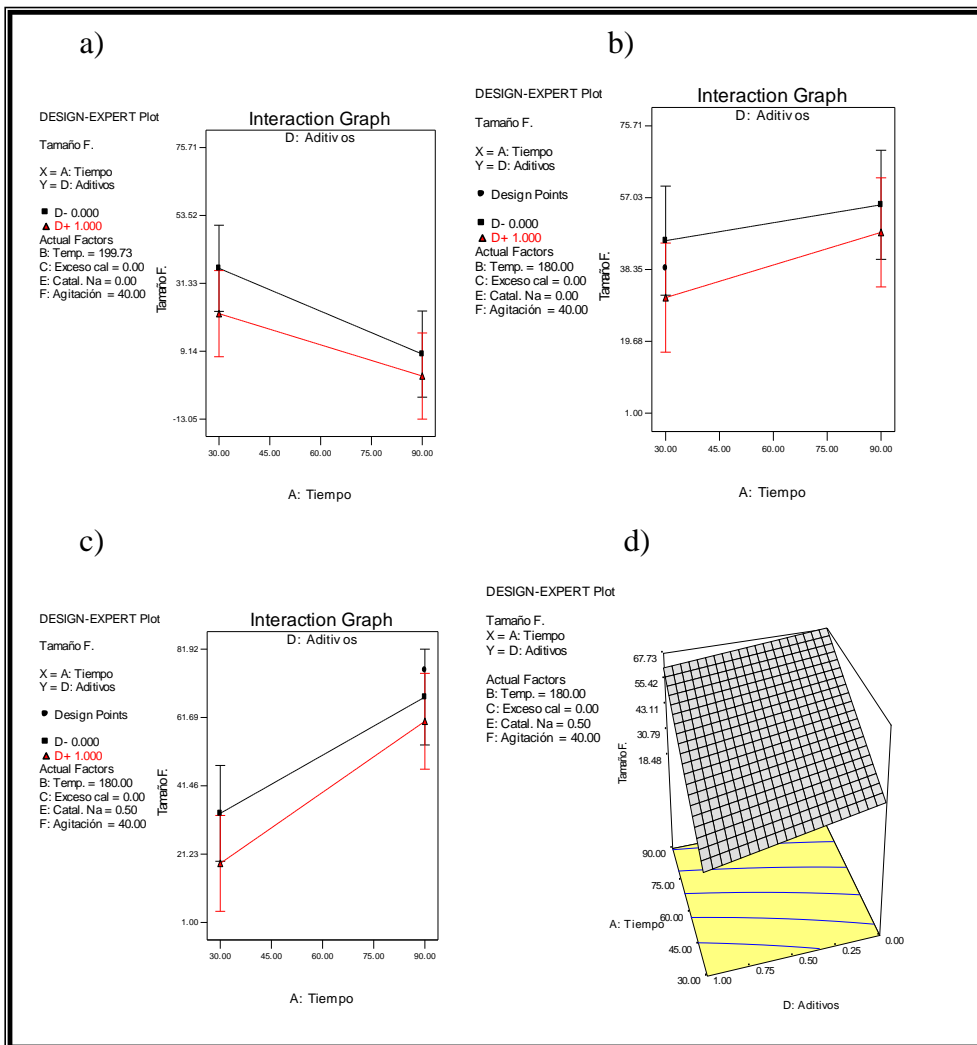


Figura 27. Efecto de las factores de control tiempo/aditivos

Como se muestra en la figura 27 El agregar aditivos de suspensión para buscar un crecimiento podría darnos un crecimiento de fibra si éste es llevado a cabo a bajas temperaturas (180C), pero realmente el efecto que tiene el catalizador sobre el tamaño de fibra es mayor.

4.1.1.5 Optimización (determinación gráfica)

Una vez alimentado toda la información al sistema, se puede hacer un análisis para determinar el tamaño de fibra máximo que se puede obtener mediante las condiciones experimentales realizadas.

Tomando la temperatura y el tiempo como factores de control principales (interacción) se presentan las siguientes graficas de optimización (ver figura 28).

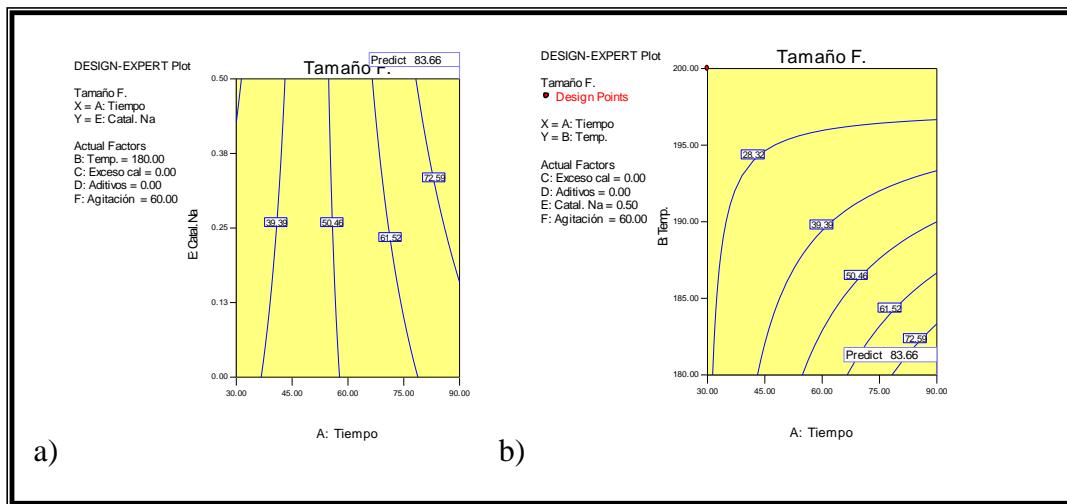


Figura 28. Optimización a proceso 2^{6-2} .

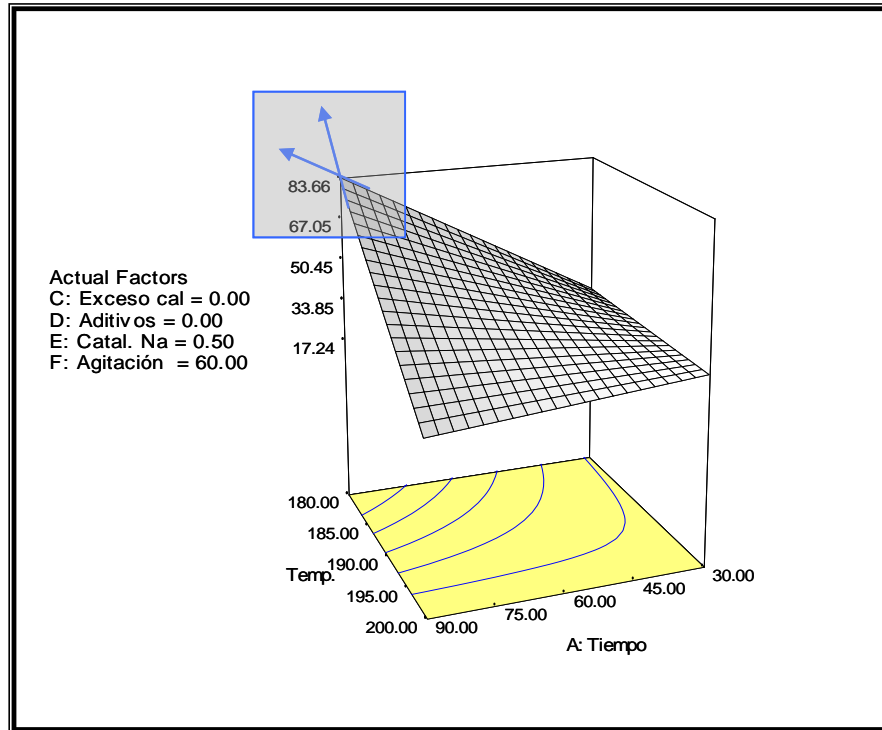


Figura 29. Figura 16. Plano 3D de optimización

En la figura 29 se puede observar que las condiciones de baja temperatura y mayor tiempo de reacción y crecimiento provocarán un aumento en el tamaño de la fibra.

4.2 Diseño de experimentos 2²

4.2.1 Análisis del diseño de experimentos 2²(optimización).

Partiendo de los resultados de optimización anteriores se realizó un nuevo diseño de experimentos, el punto donde se presenta el máximo tamaño de fibra se le llama “Punto estrella”, y a partir de este se plantean tres experimentos adicionales. Lo anterior se realizó dado que el valor máximo de tamaño de fibra alcanzado (75.7 micras, 3.6 relación de aspecto) no satisface el objetivo planteado, resultados Tabla 10.

Tabla 10. Diseño de experimentos 2², Optimización

	Factor 1	Factor 2	Fibra	Lmax/Lmin
	Tiempo	Temperatura	micras	
	Min.	°C		
TFCAPE1	90	180	75.71	3.65
TFCAPE2	120	180	33.33	4.73
TFCAPE3	120	170	54.48	4.01
TFCAPE4	90	170	66.51	8.71

Cal = no exceso, Aditivos = no, Sosa = 0.50%, Agitación = 60

Como se puede observar en las imágenes siguientes y en el resultado numérico el tamaño de fibra máximo alcanzado oscila entre las 70 y 80 micras, lejos del objetivo planteado.



Figura 30. Prueba 1 de diseño 2^2 Aumento de 10x optimización

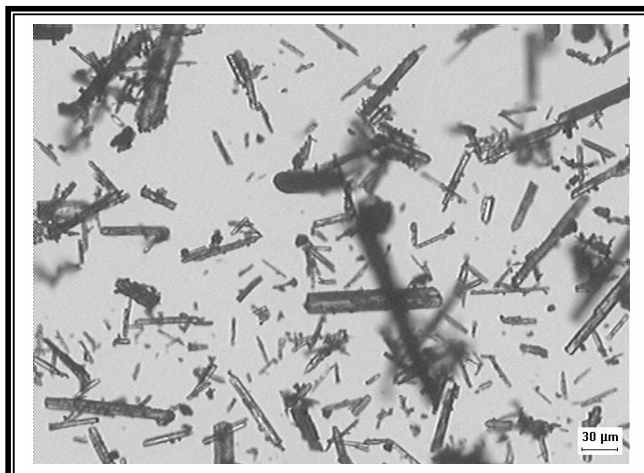


Figura 31. Prueba 2 de diseño 2^2 Aumento de 10x optimización



Figura 32. Prueba 3 de diseño 2^2 Aumento de 10x optimización

4.3 Diseño de experimentos 2³

4.3.1 Análisis del diseño de experimentos 2³, (rediseño).

De los resultados anteriores se vio la necesidad de hacer un replanteamiento de las condiciones de reacción, dado que el tamaño de fibra alcanzado es el mismo en ambos sistemas de experimentación (2⁴ reducido y 2² optimización), el nuevo diseño de experimentos se planteo en forma radical partiendo el proceso en dos, en la primera fase el tiempo y la temperatura necesarios para la reacción de hidrólisis son especificados como constantes, y en la segunda fase se baja la temperatura del sistema para llevar a cabo un crecimiento de la partícula, además de el tiempo necesario para que esto ocurra. La matriz de resultados es como se muestra a continuación, Tabla 11.

Tabla 11. Diseño de experimentos 2³, rediseño

Run	Factor 1 A: Temperatura °C	Factor 2 B: Tiempo min.	Factor 3 C: Catalizador %	Factor R1 Tamaño Fibra micras	Factor R2 R.Aspecto adim.
1	130	90	0.0	25.00	5.00
2	130	120	0.0	25.00	5.00
3	130	90	0.5	119.34	9.36
4	110	120	0.0	133.73	9.35
5	110	90	0.5	58.56	7.97
6	110	120	0.5	63.31	6.90
7	130	120	0.5	50.88	5.94
8	110	90	0.0	25.00	5.00

Tiempo de 30 min., temperatura de 200°C para la reacción (primera etapa).

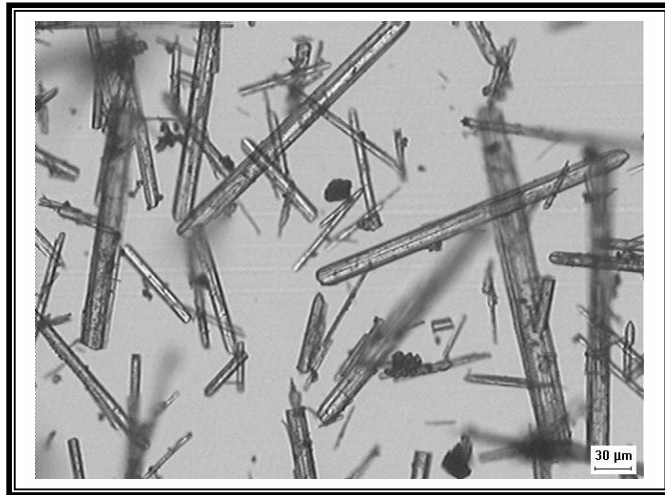


Figura 33. Prueba 4 de diseño 2³ Aumento de 10x, rediseño

Los resultados que se muestran en la tabla anterior hablan bien de la modificación realizada al planteamiento original, se experimenta un crecimiento de la fibra máximo de 133 micras y mejorándose la relación de aspecto a casi 10 unidades.

Capítulo 5

Conclusiones

5.1 Diseño de experimentos 2⁶⁻²

Esta parte del desarrollo del presente trabajo sirvió para definir las variables principales que rigen al sistema, por un lado se corrobora información bibliográfica que indica como factor determinante a la temperatura y el tiempo de crecimiento, la temperatura requerida es de 180°C y tiempo de 90 minutos como mínimo, adicionalmente se establece que el empleo del hidróxido de calcio en exceso no ayuda en el crecimiento de la fibra posiblemente debido a que el hidróxido de calcio es un material que reacciona lentamente en comparación con el hidróxido de sodio, igualmente la adición de aditivos para suspensión de las partículas no benefician el crecimiento de las fibras esto a que los aditivos de suspensión por lo regular interactúan con los materiales ya sea encapsulándolos o formando enlaces débiles que impiden la reacción, la agitación no es un factor influyente debido principalmente a que se trabajó en una reacción de baja concentración pero no se debe eliminar si se desea subir la concentración en el medio de reacción, por último el empleo de catalizador de sodio aparentemente beneficia el crecimiento de las fibras indirectamente ya que favorece la reacción de hidrólisis, el tamaño de fibra máximo obtenido es de 75 micras.

5.2 Diseño de experimentos 2², (Optimización).

Dados que no se alcanzó el objetivo planteado de obtener fibras entre 100 y 200 micras se decide realizar esta etapa de optimización. Los factores tiempo y temperatura tomados como indicadores principales aunque afectan positivamente el tamaño de la fibra favoreciendo su crecimiento, no se logra el objetivo mencionado de fibras entre 100 y 200 micras, se alcanzan tamaños similares a los ya obtenidos en la etapa previa.

5.3 Diseño de experimentos 2³, (Rediseño).

En esta etapa el planteamiento de partir el proceso en dos, una primera etapa de reacción seguida de una segunda etapa de crecimiento, genera un crecimiento del tamaño de fibra de hasta 130 micras, alcanzándose parte del objetivo planteado para el presente trabajo, las variables principales en la primera etapa es una alta temperatura de reacción (200°C) y presencia de catalizador (0.5%) para garantizar una alta conversión de PET a policarboxilato de calcio (reacción de hidrólisis), para la etapa de crecimiento una temperatura de 110°C y tiempo de crecimiento de 130min es suficiente para cumplir con el objetivo del tamaño de fibra.

5.4 Generales

La determinación del tamaño de fibra mediante el empleo de métodos secos de microscopía óptica es una buena opción para la evaluación de tamaños de partículas, por lo regular se emplean métodos vía húmeda y filtrado.

Básicamente se cumple solo la mitad de la hipótesis planteada en la presente tesis dado que si se desea crecer la fibra un proceso en dos etapas (reacción y crecimiento) es lo indicado, por el contrario si el objetivo es disminuir el tamaño de partícula el proceso se reduce a una sola etapa (reacción).

Una parte importante que se debe realizar antes del escalamiento a etapa piloto es un seguimiento de la cinética de reacción de hidrólisis alcalina catalizada con hidróxido de sodio para determinar exactamente la cantidad de catalizador y tiempo necesario para la reacción.

El método ANOVA empleado para realizar el análisis de las variables que determinan el crecimiento de las fibras da resultados claros de cómo se comporta el sistema, del camino a seguir para encontrar la solución al objetivo planteado, y muestra rutas alternas para desarrollos de futuros proyectos.

Bibliografía

1. Ecología y Compromiso Empresarial (ECOCE),
Ing. Jorge Treviño Aguado, Estudio realizado durante el 2003
www.ecoce.org.mx
2. Clasificación de calizas, SEGEMAR
[PRODUCTOS, USOS Y ESPECIFICACIONES](#)
3. NyCO minerales, Productos minerales para la industria cerámica, plástica y metales.
REPTEC S.A. de C.V. Lerdo de Tejada 272 México 02720 D.F.
http://www.nycominerals.com/cache/page_952-958.html
4. AKROCHEM, Productos para la industria del Hule
255 Fountain Street · Akron, Ohio 44304-1991 · (330) 535-2100
<http://www.akrochem.com/>
5. NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-125-SSA1-1994
<http://plazasol.uson.mx/hge/normas/125ssa14.doc>
6. Otto Schuarz, Procesamiento de los Plásticos.
Editorial Costa Nogal, Agosto del 2002
7. Morrison y Boyd, Química Orgánica quinta edición.
Addison Wesley Iberoamericana S.A. 1998 impreso en México.
8. Ronald Walpole
Probabilidad y estadística para ingenieros
Prentice Hall, 2000, impreso en México
9. STAT-EASY(design expert 6.0.3)
Stat-Ease, Inc.
2021 E. Hennepin Avenue, Ste 480
Minneapolis, MN 55413-2726
<http://www.statease.com/directions.html>
10. Mitre Consultores, Diseño de Experimentos.
Manual de curso del Dr. Gonzalo Mitre Salazar, Enero 19, 1998
11. FRITSCH, Analizador de la distribución de tamaño de partícula
FRITSCH GmbH · Industriestraße 8
http://www.fritsch.de/data/prospekte/sp_analysette22.pdf

12. Nukushina, Kenji, poliéster,
(Toyo Rayon Co., Ltd.),
Japón 38024747; 1963
13. James; Wohrer, Polymer blends and intermediates,
(Carborundum Co.) U.S.
United States Patent 3,418,273; 1968
14. James; Wohrer, Polymer blends of amino-formaldehyde prepolymers and divalent
metal salts
(Carborundum Co.) U.S.
United States Patent 3,567,689; 1971
15. James; Wohrer, Unsaturated polyester resins modified with organic dibasic acid
salts.
(Carborundum Co.) U.S.
United States Patent 3,674,894; 1972
16. Watanabe; Masamichi, Storage of ethylene glycol solution of calcium
terephthalate hydrate.
Mitsubishi Chemical Industries Limited (Tokyo, JP),
United States Patent 4,101,523; Julio 18, 1978
Japón 47,013,892; 1972
17. Watanabe; Masamichi, Polyester.
Mitsubishi Chemical Industries Limited (Tokyo, JP),
Japón 49,001,478; 1974
18. Watanabe; Masamichi, Polyesters.
Mitsubishi Chemical Industries Limited (Tokyo, JP),
Japón 49,005,627; 1974
19. Watanabe; Masamichi, Polyester.
Mitsubishi Chemical Industries Limited (Tokyo, JP),
Japón 49,005,914; 1974
20. Watanabe; Masamichi, Prevention of discoloration of poly(ethylene terephthalate)
containing calcium terephthalate lubricants.
Mitsubishi Chemical Industries Limited (Tokyo, JP),
Japón 51,129,491; 1976
21. Watanabe; Masamichi, Calcium terephthalate microparticles.
Mitsubishi Chemical Industries Limited (Tokyo, JP),
Japón 51,122,035; 1976
22. Watanabe; Masamichi, Poly(ethylene terephthalate) containing calcium
terephthalate.

- Mitsubishi Chemical Industries Limited (Tokyo, JP),
Japón 51,139,896; 1976
23. Watanabe; Masamichi, Calcium terephthalate slurry.
Mitsubishi Chemical Industries Limited (Tokyo, JP),
Japón 51,128,935; 1976
24. Watanabe; Masamichi, Fine calcium terephthalate powder.
Mitsubishi Chemical Industries Limited (Tokyo, JP),
Japón 51,141,833; 1976
25. Watanabe; Masamichi, Polyester films containing calcium terephthalate.
Mitsubishi Chemical Industries Limited (Tokyo, JP),
Japón 52,011,246; 1977
26. Watanabe; Masamichi, Poly(ethylene terephthalate) film with low friction
coefficient.
Mitsubishi Chemical Industries Limited (Tokyo, JP),
Japón 52,012,260; 1977
27. Watanabe; Masamichi, Polyester films.
Mitsubishi Chemical Industries Limited (Tokyo, JP),
Japón 54,073,847; 1977
28. Watanabe; Masamichi (Yokohama, JP), Polyester films.
Mitsubishi Chemical Industries Limited (Tokyo, JP),
United States Patent 4,101,523; Julio 18, 1978
29. Shishido, Nobuyuki;, Antifriction agents for polyesters.
(Mitsubishi Chemical Industries Co., Ltd.).
Japón 47,019,866; 1972
30. Morley, John Glyn, An antifinishing additive for foundry sands.
(BCIRA, UK). Brit. UK Pat. Appl.
Brit. UK Pat. 2,115,825; 1983
31. Hasegawa, Kinji, Scratch-resistant biaxially-oriented polyester films
(Teijin Ltd., Japón).
Japón 63,251,435; 1988
32. Hasegawa, Kinji, Biaxially oriented polyester films with low sliding friction
(Teijin Ltd., Japón).
Japón 63,295,642; 1988

33. Jennings; Thomas C, High performance engineering polymer compositions.
Synthetic Products Company (Cleveland, OH)
United States Patent 5,164,458; November 17, 1992
34. Jennings; Thomas C, Liquid crystal polymer compositions.
Synthetic Products Company (Cleveland, OH)
United States Patent 4983688 ; January 8, 1991
35. Jennings; Thomas C, Polymeric metal terephthalate and isophthalate fibers and method of making.
Synthetic Products Company (Shaker Heights, OH)
United States Patent 5296585; March 22, 1994
36. Jennings; Thomas C, Polymeric metal terephthalate and isophthalate fibers.
Synthetic Products Company (Shaker Heights, OH)
United States Patent 5380593 ; January 10, 1995
37. Benzaria; Jacques (Chambly, FR), Process for production of alkaline or alkaline-earth metal terephthalate or terephthalic acid, of high purity, from polyol polyterephthalate and in particular from waste of an ethylene glycol polyterephthalate.
Institut Francais du Petrole (Rueil Malmaison, FR)
United States Patent 5254666; October 19, 1993
38. Benzaria; Jacques (Chambly, FR), Method for recovery of alkali metal or alkaline-earth metal terephthalate and of alkylene glycol from polyethylene terephthalates
Institut Francais du Petrole (Rueil Malmaison, FR)
United States Patent 5,545,746; August 13, 1996
39. Foster, Richard P, Gasket material.
Hollingsworth & Vose Co., USA.
United States Patent 5,240,766 ; 1993
40. Asai, Takeo, Preparation of polyester films with deep drawing properties and heat and impact resistance for laminating metal plates. .
Teijin Ltd, Japón
Japón 6, 080,797; 1994
41. Baker, Paulette, Lead-free electrical insulating vinyl halide resin compositions
Synthetic Products Co., US
WIPO 9, 410,690; 1994
42. Kumar, Santosh, Alkaline hydrolysis of waste poly(ethylene terephthalate): a modified shrinkincore model.

Department of Polymer Engineering, Birla Institute of Technology, Ranchi, India.
Journal of Macromolecular Science, Pure and Applied Chemistry (2005), A42(3),
237-251.

43. Goje, A. S, Chemical recycling and kinetics of aqueous alkaline depolymerization of poly(butylene terephthalate) waste
Chemical Engineering Department, All India Shri Shivaji
Chemical Engineering & Technology (2004), 27(7), 790-799.
44. Wan, Ben-Zu, Kinetics of depolymerization of poly(ethylene terephthalate) in a potassium hydroxide solution.
Department of Chemical Engineering, National Taiwan University, Taipei, Taiwan.
Industrial & Engineering Chemistry Research (2001), 40(2) 509-514
45. Kao, Investigation of alkaline hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis.
Department of Chemical Engineering, National Taiwan University, Taipei, Taiwan.
Journal of Applied Polymer Science, 70(10), 1939-1945; 1998

Índice de Tablas

<u>Tabla 1. Matriz de diseño para experimentos 2^3</u>	21
<u>Tabla 2. Matriz de diseño para experimentos 2^3</u>	23
<u>Tabla 3. Efectos individuales sobre la variable de respuesta</u>	24
<u>Tabla 4. Efectos combinados sobre la variable de respuesta</u>	25
<u>Tabla 5. Diseño de experimentos 2^6</u>	36
<u>Tabla 6. Diseño final, 2^{6-2}</u>	37
<u>Tabla 7. Diseño de experimentos 2^2, Optimización</u>	38
<u>Tabla 8. Diseño de experimentos 2^3, rediseño</u>	39
<u>Tabla 9. Diseño final, 2^{6-2}</u>	40
<u>Tabla 10. Diseño de experimentos 2^2, Optimización</u>	63
<u>Tabla 11. Diseño de experimentos 2^3, rediseño</u>	65

Índice de Figuras

Figura 1. Estructura química del PET.	12
Figura 2. Hidrólisis Esteárica, depolimerización.	13
Figura 3. Imagen de Tereftalato de calcio anhidro, Watanabe⁽¹⁸⁾	15
Figura 4. Principales autores que han trabajado con policarboxilatos metálicos.	16
Figura 5. Fibras Comerciales empleadas en el mercado.	18
Figura 6. Diagrama de árbol para diseño de experimentos 2^f	21
Figura 7. Diseño de experimentos 2^2	22
Figura 8. Diseño de experimentos 2^3	23
Figura 9. Efecto de el factor A y B sobre la Respuesta R1	27
Figura 10. Plano topográfico para la interacción A y B de la respuesta R1	27
Figura 11. Representación en tres dimensiones de las variables de control.	28
Figura 12. Método empleado para contar y medir las fibras en cada	32
Figura 13. Prueba 1 de diseño 2^4 Aumento de 10x	41
Figura 14. Prueba 2 de diseño 2^4 Aumento de 10x	42
Figura 15. Prueba 3 de diseño 2^4 Aumento de 10x	43
Figura 16. Prueba 4 de diseño 2^4 Aumento de 10x	44
Figura 17. Prueba 10 de diseño 2^4 Aumento de 10x	45
Figura 18. Prueba 11 de diseño 2^4 Aumento de 10x	46
Figura 19. Prueba 11 de diseño 2^4 Aumento de 10x	47
Figura 20. Prueba 13 de diseño 2^4 Aumento de 10x	48
Figura 21. Prueba 14 de diseño 2^4 Aumento de 10x	49
Figura 22. Prueba 16 de diseño 2^4 Aumento de 10x	50
Figura 23. Figura 10. Error, valor real vs estimado	55
Figura 24. Efecto de las factores de control tiempo/temperatura	57
Figura 25. Efecto de las factores de control tiempo/catalizador.	58
Figura 26. Efecto de las factores de control tiempo/exceso de cal	59
Figura 27. Efecto de las factores de control tiempo/aditivos	60
Figura 28. Optimización a proceso 2^{6-2}	61
Figura 29. Figura 16. Plano 3D de optimización	62
Figura 30. Prueba 1 de diseño 2^2 Aumento de 10x optimización	64
Figura 31. Prueba 2 de diseño 2^2 Aumento de 10x optimización	64
Figura 32. Prueba 3 de diseño 2^2 Aumento de 10x optimización	64
Figura 33. Prueba 4 de diseño 2^3 Aumento de 10x, rediseño.	66

Apéndice 1

El programa STAT-EASY (design expert 6.0.3), proporciona los siguientes resultados para un sistema de 6 factores y dos niveles reducido a 16 experimentos, se consideran todos los factores de control y solamente la respuesta tamaño de fibra.

Análisis de mínimos cuadrados

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F
Model	7699.22	15	513.28		
A	50.16	1	50.16		
B	3291.03	1	3291.03		
C	133.34	1	133.34		
D	483.45	1	483.45		
E	55.17	1	55.17		
F	171.28	1	171.28		
AB	1434.33	1	1434.33		
AC	183.26	1	183.26		
AD	58.48	1	58.48		
AE	630.64	1	630.64		
AF	103.28	1	103.28		
BD	336.26	1	336.26		
BF	63.08	1	63.08		
ABD	705.04	1	705.04		
ABF	0.41	1	0.41		
Pure Error	0.000	0			
Cor Total	7699.22	15			

Cálculo de desviación estándar

Std. Dev.	
R-Squared	1.0000
Mean	30.68

Ecuación final en términos de conversión de factores

$$\begin{aligned} \text{Tamaño F.} &= \\ +30.68 & \\ +1.77 & * A \\ -14.34 & * B \\ +2.89 & * C \\ -5.50 & * D \\ +1.86 & * E \\ +3.27 & * F \\ -9.47 & * A * B \\ -3.38 & * A * C \\ +1.91 & * A * D \\ +6.28 & * A * E \\ +2.54 & * A * F \\ +4.58 & * B * D \\ +1.99 & * B * F \\ +6.64 & * A * B * D \\ -0.16 & * A * B * F \end{aligned}$$

Ecuación final en términos del factor actual

$$\begin{aligned} \text{Tamaño F.} &= \\ +13.26125 & \\ +9.16737 & * \text{Tiempo} \\ +0.17519 & * \text{Temp.} \\ +19.31125 & * \text{Exceso cal} \\ +311.65000 & * \text{Aditivos} \\ -42.79750 & * \text{Catal. Na} \\ -4.56400 & * \text{Agitación} \\ -0.051010 & * \text{Tiempo} * \text{Temp.} \\ -0.22563 & * \text{Tiempo} * \text{Exceso cal} \\ -8.28083 & * \text{Tiempo} * \text{Aditivos} \\ +0.83708 & * \text{Tiempo} * \text{Catal. Na} \\ +0.018642 & * \text{Tiempo} * \text{Agitación} \\ -1.73838 & * \text{Temp.} * \text{Aditivos} \\ +0.023069 & * \text{Temp.} * \text{Agitación} \\ +0.044254 & * \text{Tiempo} * \text{Temp.} * \text{Aditivos} \\ -5.35417\text{E-}005 & * \text{Tiempo} * \text{Temp.} * \text{Agitación} \end{aligned}$$

Quitando del sistema factores que afectan al sistema no más del 3%, se considera el valor de probabilidad F y la suma de cuadrados como referencia.

Factores e interacción de factores considerados en este modelo.

B, D, F, AB, AC, AE, AF, BD

Análisis de mínimos cuadrados

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F
Model	6633.53	8	829.19	5.45	0.0188
<i>B</i>	3291.03	1	3291.03	21.62	0.0023
<i>D</i>	483.45	1	483.45	3.18	0.1179
<i>F</i>	171.28	1	171.28	1.13	0.3240
<i>AB</i>	1434.33	1	1434.33	9.42	0.0181
<i>AC</i>	183.26	1	183.26	1.20	0.3089
<i>AE</i>	630.64	1	630.64	4.14	0.0813
<i>AF</i>	103.28	1	103.28	0.68	0.4373
<i>BD</i>	336.26	1	336.26	2.21	0.1808
Residual	1065.69	7	152.24		
Cor Total	7699.22	15			

Cálculo de desviación estándar

Como referencia valores de probabilidad F menores a 0.05 (dentro de la curva normal de probabilidad indica que se sale del 5% de cercanía con el valor correcto, valor estándar para un análisis estadístico, en este trabajo se toma un valor más cerrado del 3%).

Std. Dev.	12.34
R-Squared	0.8616
Mean	30.68

Ecuación final en términos de conversión de factores

Tamaño F.	=
+30.68	
-14.34	* B
-5.50	* D
+3.27	* F
-9.47	* A * B
-3.38	* A * C
+6.28	* A * E
+2.54	* A * F
+4.58	* B * D

Factores e interacción de factores considerados en este modelo.

B, D, AB, AD.

Análisis de mínimos cuadrados

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F
Model	5267.29	4	1316.82	5.96	0.0084
<i>B</i>	3291.03	1	3291.03	14.89	0.0027
<i>D</i>	483.45	1	483.45	2.19	0.1673
<i>AB</i>	1434.33	1	1434.33	6.49	0.0271
<i>AD</i>	58.48	1	58.48	0.26	0.6172
Residual	2431.93	11	221.08		
Cor Total	7699.22	15			

Calculo de desviación estándar

Std. Dev.	14.87
R-Squared	0.6841
Mean	30.68

Ecuación final en términos de conversión de factores

$$\begin{aligned}
 &\text{Tamaño F.} && = \\
 &+30.68 && \\
 &-14.34 && * B \\
 &-5.50 && * D \\
 &-9.47 && * A * B \\
 &+1.91 && * A * D
 \end{aligned}$$