



# ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS  
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

## DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

TRABAJO DE TITULACIÓN, PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL  
TÍTULO DE INGENIERA EN PETROQUÍMICA

TEMA: ANÁLISIS DE LOS INDICADORES DE CALIDAD Y  
CARACTERIZACIÓN DE PVC NEGRO CON MATERIAL  
RECICLADO Y RECUPERADO, UTILIZADO PARA LA  
FABRICACIÓN DE CALZADO PLÁSTICO PRODUCIDO EN LA  
EMPRESA PLASTICAUCHO INDUSTRIAL S. A DE LA CIUDAD  
DE AMBATO.

AUTORA: VILLACRESES SALTOS, MARÍA CRISTINA

DIRECTOR: ING. DE LA TORRE OLIVERA, GUIDO  
MANUEL

LATACUNGA

2020

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA  
CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA**

**CERTIFICACIÓN**

Certifico que el trabajo de titulación, **“ANÁLISIS DE LOS INDICADORES DE CALIDAD Y CARACTERIZACIÓN DE PVC NEGRO CON MATERIAL RECICLADO Y RECUPERADO, UTILIZADO PARA LA FABRICACIÓN DE CALZADO PLÁSTICO PRODUCIDO EN LA EMPRESA PLASTICAUCHO INDUSTRIAL S. A DE LA CIUDAD DE AMBATO”**, fue realizado por la señorita **VILLACRESES SALTOS, MARÍA CRISTINA**, ha sido revisado en su totalidad, analizado por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológico y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Latacunga, 21 de febrero de 2020



---

Ing. Guido Manuel de la Torre Olivera

C.C.: 1309653341

**DIRECTOR**



## DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

### CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

#### AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, **VILLACRESES SALTOS, MARÍA CRISTINA**, declaro que el presente trabajo de titulación, “**ANÁLISIS DE LOS INDICADORES DE CALIDAD Y CARACTERIZACIÓN DE PVC NEGRO CON MATERIAL RECICLADO Y RECUPERADO, UTILIZADO PARA LA FABRICACIÓN DE CALZADO PLÁSTICO PRODUCIDO EN LA EMPRESA PLASTICAUCHO INDUSTRIAL S. A DE LA CIUDAD DE AMBATO**” es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Latacunga, 21 de febrero de 2020

A handwritten signature in black ink is written over a solid horizontal line. The signature is cursive and appears to read 'María Cristina Villacreses Saltos'.

María Cristina Villacreses Saltos

C.C.: 1804393567



**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA**

**CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA**

**AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN**

Yo, **VILLACRESES SALTOS, MARÍA CRISTINA** autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas EPE, publicar el trabajo de titulación: **“ANÁLISIS DE LOS INDICADORES DE CALIDAD Y CARACTERIZACIÓN DE PVC NEGRO CON MATERIAL RECICLADO Y RECUPERADO, UTILIZADO PARA LA FABRICACIÓN DE CALZADO PLÁSTICO PRODUCIDO EN LA EMPRESA PLASTICAUCHO INDUSTRIAL S. A DE LA CIUDAD DE AMBATO”** en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Latacunga, 21 de febrero de 2020

A handwritten signature in black ink, which appears to read 'María Cristina Villacreses Saltos', is written over a horizontal line.

María Cristina Villacreses Saltos

C.C.: 1804393567

## DEDICATORIA

Al astro de luz que me da la energía para avanzar,  
y alrededor del cual gira mi existencia.

A David, por estar a mi lado siempre.

## AGRADECIMIENTOS

*“In the sweetness of friendship, let there be laughter and sharing of pleasures. For in the dew of little things, the heart finds its morning and is refreshed”*

*Kahlil Gibran*

Un agradecimiento muy especial a la empresa PLASTICAUCHO INDUSTRIAL S.A. por darme la apertura para realizar este trabajo de investigación. A los Ingenieros: Diego Cuesta, Byron López, Jorge Meléndez, Tomás Vaca y Juan Navarrete, por su ayuda incondicional, los conocimientos impartidos y experiencias, que me han permitido culminar este trabajo.

A toda la familia Plasticaucho, principalmente a los Departamentos de Mezclas Termoplásticas y Desarrollo de Compuestos, quienes cada día me brindaron su ayuda y han contribuido a enriquecer mis conocimientos en el área industrial, y a mi crecimiento personal y profesional.

A mis maestros por su comprensión y apoyo en el curso de mis estudios.

A mi familia y amigos por su apoyo incondicional.

A Paúl... por las risas.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

### CARÁTULA

CERTIFICACIÓN .....	i
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD .....	ii
AUTORIZACIÓN .....	iii
DEDICATORIA.....	iv
AGRADECIMIENTOS .....	v
ÍNDICE DE CONTENIDOS .....	vi
ÍNDICE DE TABLAS.....	xii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xiii
ÍNDICE DE ECUACIONES .....	xvi
RESUMEN.....	xvii
ABSTRACT.....	xviii

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes .....	1
1.2. Planteamiento del Problema .....	5
1.3. Justificación e Importancia.....	6
1.4. Objetivos .....	8
1.4.1. Objetivo General .....	8
1.4.2. Objetivos Específicos.....	8

## CAPÍTULO II

### MARCO TEÓRICO

2.1.	Policloruro de Vinilo .....	9
2.1.1.	Obtención de la Resina de PVC .....	10
a)	Polimerización en masa .....	11
b)	Polimerización por solución.....	11
c)	Polimerización en suspensión.....	12
d)	Polimerización por emulsión .....	13
2.1.2.	Características de la Resina de PVC.....	13
a)	Peso molecular .....	13
b)	Distribución del tamaño de partícula .....	15
c)	Forma de la partícula. ....	15
d)	Densidad aparente .....	15
e)	Porosidad y absorción de plastificantes.....	15
f)	Estabilidad térmica.....	16
g)	Degradación .....	16
2.1.3.	Materias Primas para la Producción de Compuesto de PVC .....	17
a)	Antioxidantes.....	17
b)	Agentes antiestáticos .....	17
c)	Colorantes.....	17
d)	Lubricantes .....	18

e)	Plastificantes .....	18
f)	Cargas.....	20
2.2.	Proceso de Extrusión .....	21
2.2.1.	Geometría y características del tornillo.....	22
2.2.2.	Especificaciones de los Extrusores.....	25
2.3.	Proceso de Moldeo por Inyección.....	26
2.4.	Proceso de Fabricación de Botas de PVC.....	28
2.4.1.	Formulación .....	29
2.4.2.	Pesaje .....	30
2.4.3.	Mezclado.....	30
2.4.4.	Extrusión .....	30
2.4.5.	Inyección.....	31
2.4.6.	Producto final .....	31
2.5.	Pruebas para el aseguramiento de calidad.....	31
2.5.1.	Pruebas Físicas .....	31
a)	Dureza.....	31
b)	Resistencia a la flexión .....	32
c)	Índice de Fluidez (MFI) .....	32
d)	Resistencia a la Abrasión.....	32
e)	Viscosidad.....	33
f)	Módulo 100% Elongación .....	34
g)	Densidad .....	34

h)	Densidad Aparente .....	34
i)	Migración de Color .....	35
2.5.2.	Análisis Térmico.....	35
a)	Plasticidad.....	35
b)	Estabilidad Térmica Dinámica.....	35
c)	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	35
d)	Análisis Termogravimétrico.....	36
2.6.	Diseño Experimental.....	36
2.6.1.	Diseño factorial $2^k$ fraccionado .....	36

## **CAPÍTULO III**

### **METODOLOGÍA**

3.1.	Materiales, reactivos y equipos utilizados.....	38
3.2.	Obtención de muestras .....	40
3.2.1.	Diseño Experimental .....	42
3.3.	Procedimiento para las pruebas físicas.....	44
3.3.1.	Dureza (Shore A) .....	45
3.3.2.	Flexión de Cañas .....	45
3.3.3.	Resistencia a la abrasión.....	46
3.3.4.	Índice de Fluidez .....	48
3.3.5.	Módulo 100% elongación.....	48
3.3.6.	Densidad.....	50

3.3.7.	Densidad Aparente .....	51
3.3.8.	Migración de Color .....	54
3.3.9.	Análisis Térmico .....	55
a)	Plasticidad .....	56
b)	Estabilidad Térmica Dinámica.....	57
c)	Análisis Termogravimétrico .....	58
d)	Calorimetría Diferencial de Barrido.....	58

## **CAPÍTULO IV**

### **RESULTADOS**

4.1.	Análisis previo de la máquina extrusora. ....	59
4.2.	Resultados de las Pruebas .....	66
a)	Valores obtenidos de la máquina BA13 .....	66
b)	Valores obtenidos de las pruebas físicas y mecánicas.....	67
c)	Resultados de los análisis TGA y DSC.....	72
4.3.	Resultados del Diseño Experimental .....	79
4.4.	Comprobación del Diseño Experimental.....	79
a)	Comprobación del DOE -Proceso de Extrusión.....	81
b)	Comprobación del DOE -Proceso de Inyección.....	82
c)	Confirmación del DOE .....	83

## **CAPÍTULO V**

**CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

5.1. CONCLUSIONES..... 85

5.2. RECOMENDACIONES ..... 88

**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS** ..... 89

**ANEXOS** ..... 92

**ANEXO A:** Gráficas de media normal para las respuestas del diseño experimental

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> <i>Factores y niveles determinados para el diseño de experimentos</i> .....	43
<b>Tabla 2.</b> <i>Arreglo de temperaturas para las 11 zonas del extrusor</i> .....	44
<b>Tabla 3.</b> <i>Cantidad de filtros, caudal, presión y amperaje en la máquina extrusora durante cada corrida del DOE</i> .....	67
<b>Tabla 4.</b> <i>Resultados de las pruebas de laboratorio</i> .....	68
<b>Tabla 5.</b> <i>Resultados de las pruebas de laboratorio</i> .....	69
<b>Tabla 6.</b> <i>Resultados de las pruebas de laboratorio</i> .....	71
<b>Tabla 7.</b> <i>Porcentaje másico de agua y ceniza presente en las muestras</i> .....	75
<b>Tabla 8.</b> <i>Resumen de los valores de Temperatura de transición vítrea de las muestras</i> .....	78
<b>Tabla 9.</b> <i>Valores obtenidos del programa Design Expert para la optimización del DOE</i> .....	79
<b>Tabla 10.</b> <i>Comparación de los valores esperados vs. los obtenidos de la comprobación del diseño experimental</i> .....	81
<b>Tabla 11.</b> <i>Tiempo de inyección y cantidad de botas producidas con el compuesto de la comprobación del DOE</i> .....	82
<b>Tabla 12.</b> <i>Tipos y cantidad de errores obtenidos en el proceso de inyección de la comprobación del DOE</i> .....	83
<b>Tabla 13.</b> <i>Valores de confirmación del diseño experimental</i> .....	84

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Esquema del proceso de polimerización en masa .....	11
<b>Figura 2.</b> Esquema del proceso de polimerización en solución.....	12
<b>Figura 3.</b> Esquema del proceso de polimerización en suspensión.....	12
<b>Figura 4.</b> Esquema del proceso de polimerización por emulsión .....	13
<b>Figura 5.</b> Mecanismo de deshidrocloración del PVC .....	16
<b>Figura 6.</b> Mecanismo de Plastificación propuesto por Doolittle .....	19
<b>Figura 7.</b> Estructura de la máquina extrusora de plásticos.....	21
<b>Figura 8.</b> Características del tornillo .....	22
<b>Figura 9.</b> Tipos de giro del doble tornillo. a) co-rotatorio, b) contra-rotatorio.....	24
<b>Figura 10.</b> Ciclo completo de inyección Fuente: (Osswald & Giménez , 2008).....	26
<b>Figura 11.</b> Componentes del tornillo inyector .....	27
<b>Figura 12.</b> Relación de compresión del tornillo inyector .....	28
<b>Figura 13.</b> Partes principales de la bota de PVC .....	29
<b>Figura 14.</b> Aparato para medición de Densidad Aparente.....	34
<b>Figura 15.</b> Defectos presentados en la inyección de la bota. ....	41
<b>Figura 16.</b> Flexómetro para resistencia a la flexión de polímeros .....	46
<b>Figura 17.</b> Orientación de las probetas para ensayo de flexión. ....	46
<b>Figura 18.</b> Probetas inyectadas y troqueladas para realizar el ensayo de abrasión	47
<b>Figura 19.</b> Proceso para la medición de índice de fluidez .....	48
<b>Figura 20.</b> a) Rayado de la probeta para ensayo de tensión; b) Galga.....	49
<b>Figura 21.</b> Ubicación de la probeta en la máquina para ensayo de tensión.....	49
<b>Figura 22.</b> Equipo para la medición de densidad de sólidos .....	50
<b>Figura 23.</b> Equipo utilizado para ensayo de Densidad Aparente.....	51

<b>Figura 24.</b> Extrusor Ramponi Angelo. a) Dado de salida, b) Sistema de rodillos y cortador .....	52
<b>Figura 25.</b> Geometría del canal de salida.....	53
<b>Figura 26.</b> a) Combinación de probetas para ensayo de migración de color. b) Espectrofotómetro ColorEye XTH .....	55
<b>Figura 27.</b> Resultado del ensayo de migración de color.....	55
<b>Figura 28.</b> Mezclador Haake para prueba de plasticidad .....	57
<b>Figura 29.</b> Viscosidades del compuesto FR en la primera semana del mes 1.....	61
<b>Figura 30.</b> Viscosidades del compuesto FR en la segunda semana del mes 1 .....	61
<b>Figura 31.</b> Viscosidades del compuesto FR en la tercera semana del mes 1.....	62
<b>Figura 32.</b> Viscosidades del compuesto FR en la cuarta semana del mes 1 .....	62
<b>Figura 33.</b> Viscosidades del compuesto FR en la primera semana del mes 2.....	63
<b>Figura 34.</b> Viscosidades del compuesto FR en la segunda semana del mes 2 .....	63
<b>Figura 35.</b> Viscosidades del compuesto FR en la tercera semana del mes 2.....	64
<b>Figura 36.</b> Viscosidades del compuesto FR en la cuarta semana del mes 2.....	64
<b>Figura 37.</b> Variación de la presión de fusión durante la jornada laboral.....	65
<b>Figura 38.</b> Variación del amperaje durante la jornada laboral .....	65
<b>Figura 39.</b> Estado de los filtros de las pruebas. a) prueba 10 y b) prueba 16 .....	70
<b>Figura 40.</b> Análisis Termogravimétrico de las muestras 1 hasta la 4 comparadas con el compuesto virgen 4058201.....	73
<b>Figura 41.</b> Análisis Termogravimétrico de las muestras 5 hasta la 8, comparadas con el compuesto virgen 4058201.....	73
<b>Figura 42.</b> Análisis Termogravimétrico de las muestras 9 hasta la 12, comparadas con el compuesto virgen 4058201.....	74

<b>Figura 43.</b> Análisis Termogravimétrico de las muestras 13 hasta la 16, comparada con el compuesto virgen 4058201.....	74
<b>Figura 44.</b> DSC de las muestras 1 hasta la 4, comparadas con el compuesto virgen.....	76
<b>Figura 45.</b> DSC de las muestras 5 hasta la 8, comparadas con el compuesto virgen.....	76
<b>Figura 46.</b> DSC de las muestras 9 hasta la 12, comparadas con el compuesto virgen.....	77
<b>Figura 47.</b> DSC de las muestras 13 hasta la 16, comparadas con el compuesto virgen.....	77
<b>Figura 48.</b> Soluciones para la optimización del diseño experimental .....	79
<b>Figura 49.</b> Diagrama con los valores de deseabilidad para cada una de las respuestas del DOE en función de la optimización .....	80

**ÍNDICE DE ECUACIONES**

<b>Ecuación [1].</b> <i>Cálculo del valor K para la resina de PVC</i> .....	14
<b>Ecuación [2].</b> <i>Radio de viscosidad</i> .....	14
<b>Ecuación [3].</b> <i>Índice de resistencia a la abrasión</i> .....	47
<b>Ecuación [4].</b> <i>Índice de fluidez</i> .....	48
<b>Ecuación [5].</b> <i>Elongación a la ruptura</i> .....	50
<b>Ecuación [6].</b> <i>Taza de cizallamiento</i> .....	53
<b>Ecuación [7].</b> <i>Estrés de cizallamiento</i> .....	53
<b>Ecuación [8].</b> <i>Viscosidad dinámica en reómetro capilar</i> .....	54
<b>Ecuación [9].</b> <i>Caudal volumétrico</i> .....	54
<b>Ecuación [10].</b> <i>Cantidad de muestra para prueba de plasticidad</i> .....	56
<b>Ecuación [11].</b> <i>Viscosidad dinámica en tornillo extrusor</i> .....	60

## RESUMEN

El presente trabajo de titulación establece las condiciones óptimas del proceso de extrusión del compuesto de PVC (policloruro de vinilo) con material reciclado y recuperado (FR), usado para la fabricación de calzado plástico en la empresa Plasticaucho Industrial S. A. En primer lugar, se realizó un análisis previo de la máquina extrusora para determinar si existían diferencias de compuesto con máquinas de distinta tecnología. A partir de ello se analiza y compara los indicadores de calidad del PVC negro FR, con el compuesto virgen, con el objetivo de alcanzar una igualdad entre sus propiedades. El análisis térmico de los compuestos se realiza para estandarizar la naturaleza del PVC con recuperados y reciclados y establecer su transición vítrea y degradación con el fin de mejorar su procesabilidad; dando paso a la fase de comprobación mediante el diseño de experimentos, cuyas condiciones fueron probadas en planta y analizadas en laboratorio haciendo posible su comparación con los resultados esperados. Esta comprobación se llevó al proceso de inyección de botas bajo los parámetros de producción normal, determinándose el número de botas con defectos debidos a la naturaleza del compuesto. Finalmente se dio seguimiento a las actividades establecidas en la propuesta de mejora para ajustar los valores finales.

## PALABRAS CLAVE

- **POLICLORURO DE VINILO**
- **COMPUESTO VIRGEN**
- **INDICADORES DE CALIDAD**
- **EXTRUSIÓN**
- **INYECCIÓN**

## **ABSTRACT**

This work aims to establish the optimal conditions for the extrusion of the PVC (polyvinylchloride) compound with recycled and recovered material (FR), used for the manufacture of plastic footwear at Plasticaucho Industrial S. A. From this, the quality indicators of black PVC FR are analyzed and compared with the virgin compound, in order to achieve the same values between their properties. Thermal analysis of the compound is preformed to standardize the nature of PVC with recovered and recycled material and establish its glass transition and degradation temperatures to be able to improve processability; giving way to the testing phase by the experimental design to finally monitor at the extrusion and injection plant, determining the number of boots with defects due to the nature of the compound, resulting in a proposal for improvement and process optimization.

## **KEYWORDS**

- **POLYVINYLCHLORIDE**
- **VIRGIN COMPOUND**
- **QUALITY INDICATORS**
- **EXTRUSION**
- **INJECTION**

# CAPÍTULO I

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Antecedentes

El policloruro de vinilo (PVC), es un polímero ampliamente utilizado en la industria, sus propiedades le confieren un alto grado de procesabilidad para la obtención de plásticos. La vida moderna implica la obtención de materiales que brinden comodidad y facilidades en la realización de tareas diarias, para lo cual el PVC brinda soluciones con una excelente relación costo/beneficio. La necesidad de incorporar aditivos a la resina implica la alteración de las características del compuesto, permitiendo variar en función de la aplicación deseada. Esto sumado a la posibilidad de someterlo a diferentes procesos de moldeo amplían su espectro de aplicaciones.

A pesar de su amplio uso y millonaria producción a escala industrial, el PVC, al ser descubierto, sólo fue descrito como un compuesto blanco. El monómero fue sintetizado por Justus von Liebig en 1835 a partir de dicloruro de etileno con hidróxido de potasio alcohólico. El primer reporte de la obtención del polímero data de 1860, A. W. Hoffman notó la formación de una masa blanca gracias a un cambio de luz inducido, sin embargo, la descripción estaba en función de isómeros del monómero, mas no el polímero. (Nass & Heiberger, 1988)

En la década de 1910, dos científicos alemanes: Zacharías y Klatte, realizaron investigaciones acerca de la adición de ciertos químicos al acetileno, el cual se podía conseguir a partir de carburo de calcio. Es así que describieron no sólo la polimerización inducida por luz, sino también la iniciación de la polimerización de

cloruro de vinilo por compuestos que contenían oxígeno tales como los peróxidos o el ozono (Braun, 2001).

Ivan Ostromislensky, al mismo tiempo que Klatte, estudió los haluros de polivinilo en un esfuerzo por obtener materiales con propiedades similares al caucho. Sin embargo, no fue un trabajo totalmente sustentado por la Teoría Macromolecular de Staudinger, por lo que se necesitó más de una década para lograr verdadero interés en este compuesto. Fue Waldo Semon quien trabajó con cloruro de vinilo y sus polímeros en la industria B. F. Goodrich, mientras buscaba la formación de adhesivos a partir de polímeros orgánicos sintéticos. Para ello aplicó soluciones de diclorobenceno caliente en un revestimiento de aislamiento, además resolvió el problema de adhesión al colocar gasa metálica cubierta del polímero y fosfato de tricresilo como plastificante (Nass & Heiberger, 1988)

El uso extensivo de este compuesto no tuvo lugar sino hasta 1939-45, ya que durante la guerra hubo una nueva aplicación en la sustitución del caucho natural como material flexible. De esta manera inicia una era de investigaciones sobre cómo obtener compuestos plastificantes con procesos de bajo costo. (Burgess, 2005)

Antes de ganar tan amplia popularidad, el PVC presentaba varias dificultades en su procesamiento, debido a su alta inestabilidad térmica. Debido a esto los primeros productos eran en realidad copolímeros de cloruro de vinilo con acetato de vinilo, éteres vinílicos, y ésteres acrílicos. Esta inestabilidad es un gran inconveniente en la procesabilidad del polímero; la deshidrocloración del PVC se inicia a temperaturas cercanas a los 100°C, por lo que entre los años 1930-1950 se desarrollaron investigaciones sobre los tipos y usos de estabilizantes térmicos (Braun, 2001)

En los años 1950-60 el número de productores de PVC aumentó hasta 20, siendo el trabajo principal la investigación de procesos de polimerización, técnicas de composición, desarrollo de aditivos y técnicas de procesamiento. (Nass & Heiberger, 1988). El nuevo comportamiento dual del PVC permitió su introducción en la industria abarcando aplicaciones nuevas con procesos más baratos y rentables. Esto fue posible gracias a las fórmulas mejoradas, que incluían aditivos como plastificantes; dependiendo de la cantidad añadida, se obtienen productos de PVC rígidos, semirrígidos o flexibles. (Chen, Muyan, Shi, & Wu, 2001)

Hasta los años 50, el método más utilizado para la obtención del monómero fue la hidrocloración de acetileno, este fue desplazado por el craqueo térmico debido a los requerimientos de energía y seguridad. En los años siguientes hasta la actualidad, el proceso de producción del monómero se basa en la oxiclорación de etileno. Esta tecnología combina la cloración directa, oxiclорación y pirolisis de EDC, produciendo VCM y agua (Ibeh, 2011)

Las aplicaciones del PVC fueron en aumento en los años posteriores hasta la actualidad. El compuesto es aún más versátil, permitiendo la adición de colorantes y aromatizantes, mejorando su presentación y uso en la vida diaria. Su fácil uso lo convierte en el tercer plástico más utilizado después del polietileno y polipropileno, con un consumo de 50 mil millones de libras al año (Ibeh, 2011)

En el Ecuador, la industria de los plásticos en general inicia a la par del “boom petrolero”, aproximadamente por los años 70. Sin embargo, en la década de los 50 se establecieron en Quito y Guayaquil las primeras fábricas de bolsas plásticas. Los primeros procesos de extrusión estaban direccionados al negocio del banano para más tarde, mediante la extrusión por termoformado, pasar a la producción de envases

descartables de poliestireno. El PVC fue poco a poco reemplazando algunos materiales como vidrio, cemento y metal en el caso de tuberías. Luego incursionaría en el proceso de inyección de calzado brindando comodidad, flexibilidad y, principalmente, un calzado accesible para los grupos vulnerables del país (Icaza, 2013).

Existen varias fuentes potenciales de contaminación con resinas de PVC, la principal es la obtención de rebabas y producto no conforme durante la extrusión y el moldeo por inyección. Sin embargo, la alta procesabilidad del polímero nos permite reutilizar los desechos al molerlos y reincorporarlos a un nuevo proceso de extrusión; esto, si bien es amigable con el ambiente, altera las características finales del producto (dureza, color, olor, resistencia a impactos, etc.) ya que se trata de un compuesto que se expuso a posibles condiciones extremas durante amplios períodos de tiempo, lo cual junto con la sobreproducción de rebaba trae mayores gastos de producción y almacenaje. A esto se suma la tecnología utilizada durante la extrusión, ya que se busca obtener del proceso de extrusión pellets uniformes física y químicamente.

Al establecer un estudio sobre las características físicas y químicas del compuesto de PVC obtenido con diferentes tecnologías y compararlas con las de un compuesto virgen, se pueden generar nuevas vías de conocimiento sobre el comportamiento del material; y además establecer las condiciones óptimas de operación que evitan el desperdicio y la aparición de producto no conforme. Además de la posibilidad de incorporar aditivos que igualen las propiedades de los compuestos con reciclados y los vírgenes, para obtener productos finales con características similares que aseguren la calidad que exige el cliente.

## 1.2. Planteamiento del Problema

El plástico es una parte muy importante de nuestra vida diaria. Casi todos los productos que se utilizan a nivel mundial poseen al menos un componente de plástico. Artículos como ropa, zapatos, cepillos de dientes, electrodomésticos, entre otros que de igual forma son esenciales para cubrir las necesidades y comodidades.

Los plásticos tienen una buena acogida debido a su bajo costo y menor peso, su procesabilidad es sencilla, pueden reciclarse y son versátiles. Estas y otras razones han incrementado la aceptación de su uso durante el siglo pasado, a tal punto que nuestro estilo de vida sin ellos sería inimaginable. (Shrivastava, 2018)

Las tecnologías para la producción en masa de PVC se han adaptado a lo largo de los años para cumplir con las exigencias que implica el crecimiento económico, por ejemplo, calidad alta, mayor productividad de procesamiento y competitividad internacional; siempre cumpliendo con los requerimientos del cliente y buscando formas de producción amigables con la naturaleza.

El proceso de extrusión da lugar a la obtención de un material sólido, con un área transversal definida. Este procedimiento es ampliamente utilizado en la industria de los plásticos ya que da lugar a la creación de pellets de resinas. (Larson, 2015) los cuales brindan facilidades de procesado y almacenamiento. Esta tecnología puede encontrarse en diferentes formas lo cual, según estudios, puede relacionarse directamente con la calidad final del plástico. La velocidad del tornillo, por ejemplo, si aumenta causa calentamiento por cizallamiento, aumento en la temperatura de fusión, así también se reduce el tamaño de la celda, aumenta la densidad, rugosidad y formación de agujeros. (Ravinovich, Isner , & Sidor, 1997)

Es preciso analizar la calidad del producto final, tomando en cuenta el tipo de tornillo o tornillos utilizados en el proceso de extrusión. A esto se suma la necesidad de consumir materiales reciclados y recuperados de este y otros procesos, haciendo imprescindible la medición de las propiedades finales, estableciendo una comparación entre PVC virgen y una formulación de PVC con reciclados. Esto en un nivel industrial es de gran importancia ya que como se ha indicado, la misión es satisfacer las demandas de calidad del cliente con procesos eficaces y el menor impacto ambiental posible.

### **1.3. Justificación e Importancia**

Plasticaucho Industrial S. A es una empresa líder en el sector del calzado en Ecuador, su política del Sistema de Gestión busca la aplicación de procesos ágiles, eficientes e innovadores para cumplir con las expectativas de los clientes (Plasticaucho Industrial S.A, 2018). Es por esta razón que se ha establecido la necesidad de estudiar la calidad de la bota negra de PVC, ya que es uno de los productos más representativos en el mercado ecuatoriano y latinoamericano. La formulación de este producto implica el uso de materiales reciclados y recuperados, lo cual afecta a las propiedades de la bota debido a que no es posible determinar la composición y estado de estos materiales antes de su tratamiento.

El material recuperado se obtiene a partir de los procesos productivos dentro de la empresa (rebabas y material no conforme separado de acuerdo con su formulación). Por otro lado, el material reciclado obtenido de afuera se clasifica y procesa por separado: PVC de botas color amarillo-negro y PVC de botas de varios colores y de acuerdo con su densidad y dureza. Este compuesto es más difícil de separar y reutilizar debido a que se desconoce su formulación y el tiempo y tipo de factores a los que se ha expuesto. Por esta razón existen problemas de calidad de la bota.

Esta investigación busca cumplir con lo estipulado en el Artículo 284 de la Constitución de la República del Ecuador; en el cual, el Gobierno Nacional, en virtud de promover la eficiencia energética, incentiva al cambio de la matriz productiva mediante el desarrollo y uso de prácticas y tecnologías que fomenten la producción nacional, comercio y consumo sustentable de bienes y servicios, con responsabilidad social y ambiental (Correa, 2012)

En el Ecuador, la industria del calzado es una de las más importantes. Ambato se ha convertido en un polo de desarrollo de calzado, y por ello es imprescindible mantener procesos de calidad para satisfacer las exigencias del mercado. Según el Ministerio de Industrias y Productividad, el sector del calzado de la Provincia de Tungurahua y su cadena de valor produce el 80% de los 31 millones de pares de zapatos que fabrica actualmente la industria ecuatoriana (Ministerio de Industrias y Productividad, 2018). Hasta hoy, no se han realizado estudios que muestren cómo la tecnología de extrusión utilizada y los porcentajes de PVC reciclado y recuperado afectan las características del compuesto negro de PVC en la empresa Plasticaucho Industrial S. A; siendo este un producto petroquímico final utilizado en la fabricación de productos de valor agregado (bota de PVC). El uso de materiales reciclados y recuperados durante el proceso de extrusión de pellets está en función de la cantidad de material almacenado, mas no de una formulación constante o de acuerdo a una dosificación precisa; esto provoca que en el proceso de inyección se obtenga gran cantidad de rebaba así como dificultad para llenar los moldes y material no conforme, que se debe reprocesar, además se obtienen botas que presentan fallas al final del proceso de acabado como menor dureza, migración de color, entre otras.

El motivo para realizar este estudio es mejorar la calidad de la bota negra de PVC producida por la empresa siguiendo las normativas internacionales, para

disminuir la cantidad de compuesto reprocesado y reciclado almacenado, y los costos que esto implica; optimizar la producción y control de los procesos, para garantizar un producto de calidad y alta durabilidad.

#### **1.4. Objetivos**

##### **1.4.1. Objetivo General**

Analizar los indicadores de calidad del compuesto negro de PVC con material reciclado y recuperado, extruido con diferentes tecnologías, para determinar las causas de la aparición de producto no conforme mediante la caracterización de las muestras obtenidas de las máquinas extrusoras e inyectoras

##### **1.4.2. Objetivos Específicos**

- Analizar mediante fuentes bibliográficas, las posibles causas de la alteración de la calidad del compuesto negro utilizado para la fabricación de la bota de PVC.
- Validar la calidad de la bota negra de PVC mediante pruebas físicas y químicas, siguiendo las normas ISO y ASTM utilizadas por la empresa.
- Caracterizar el compuesto negro de PVC con material reciclado y recuperado, utilizando análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.
- Obtener los parámetros estructurales del compuesto negro mediante las técnicas experimentales para determinar las irregularidades presentes en el polímero.
- Establecer posibles soluciones para reducir la cantidad de producto no conforme producido en la empresa.

## CAPÍTULO II

### 2. MARCO TEÓRICO

#### 2.1. Policloruro de Vinilo

El PVC es un polímero termoplástico que se ha venido produciendo por más de 40 años, expandiéndose de manera continua alrededor del mundo debido a sus innumerables aplicaciones. Hoy se considera el segundo polímero más consumido mundialmente. Los primeros estudios sobre el cloruro de vinilo se realizaron en 1835, durante esta investigación se obtuvo el monómero mediante la reacción de dicloruro de etileno con hidróxido de potasio alcohólico. Sin embargo, pasaron 50 años antes de obtener la patente de la reacción de acetileno con cloruro de hidrógeno. El objetivo más tarde sería obtener una resina lo suficientemente estable para reemplazar la celulosa, pero el desarrollo del proceso no fue sustentado de manera correcta abriendo paso a otras empresas productoras. (Nass & Heiberger, 1988)

Este compuesto es un polvo blanquecino, no posee olor ni sabor y además no arde espontáneamente. Entre sus características principales están su transparencia, flexibilidad, suavidad y tenacidad. El PVC plastificado puede ser utilizado en la fabricación de todo tipo de calzado. (Icaza, 2013)

Es un material termoplástico amorfo, es decir que está constituido por cadenas moleculares sin orden, además se solidifica a medida que se enfría por debajo de su temperatura de transición vítrea (-120°C a 80°C dependiendo del tipo y cantidad de plastificante) (Osswald & Giménez , 2008).

La necesidad de incorporar aditivos a su estructura molecular hace que las propiedades del PVC tengan un amplio espectro, por lo que su descripción depende

directamente de la formulación, la cual a su vez está en función de la aplicación final (tuberías rígidas, recubrimiento flexible de cables, láminas finas, etc.). Esta versatilidad se debe a su fácil adaptación a diversos procesos de moldeo: por extrusión, inyección, calandrado, etc. (Rodolfo, Nunes, & Ormanji, 2006)

### **2.1.1. Obtención de la Resina de PVC**

El PVC comercial se obtiene por medio de la polimerización del cloruro de vinilo ( $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ). Este monómero puede producirse mediante el proceso balanceado que incluye dos reacciones simultáneas: etileno en presencia de cloro (cloración) y la oxiclорación de etileno a dicloroetano ambas seguidas de la deshidrocloración pirolítica a cloruro de vinilo. Otra forma de obtención es a partir de acetileno, la cual fue muy utilizada en los años 60, en presencia de ácido clorhídrico en altas temperaturas. (Titow, 1984)

En orden de importancia comercial, las técnicas de polimerización para la obtención de PVC son: polimerización por suspensión, por emulsión, polimerización en masa y polimerización en solución.

#### Proceso de polimerización

Los procesos de polimerización tienen tres fases generales: iniciación, propagación y terminación. Durante la iniciación, los monómeros se activan mediante compuestos que liberan radicales libres denominados indicadores de radicales libres.

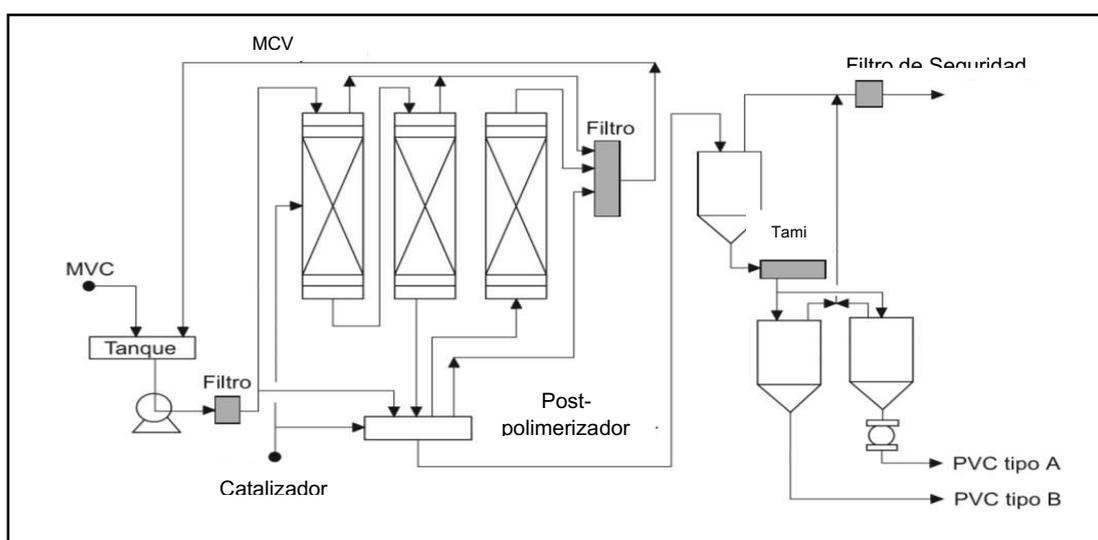
La siguiente fase es de propagación, una fracción del iniciador se retiene y el monómero alcanza el radical de la cadena y se une a esta. Este proceso continúa hasta obtener una cadena de gran tamaño con un radical libre al final, para detener el crecimiento de la cadena ocurre la combinación en la cual se combinan dos radicales hasta que exista una desproporción en el proceso que da lugar a dos cadenas

poliméricas, una insaturada. Para ello se asume que la concentración del iniciador permanece constante. (Ram, 1997)

### a) *Polimerización en masa*

Es un proceso eficiente en cuanto a uso de espacio en el reactor, además lleva a un compuesto puro sin retención de otras especies. Existe riesgo de sobrecalentamiento, ya que la absorción de calor se dificulta.

Para alcanzar el grado de polimerización requerido es necesario añadir 0.8% de peróxido de benzoilo en un cilindro giratorio, el tiempo de reacción es de 17 horas a una temperatura de 50 °C. (Rodolfo, Nunes, & Ormanji, 2006)



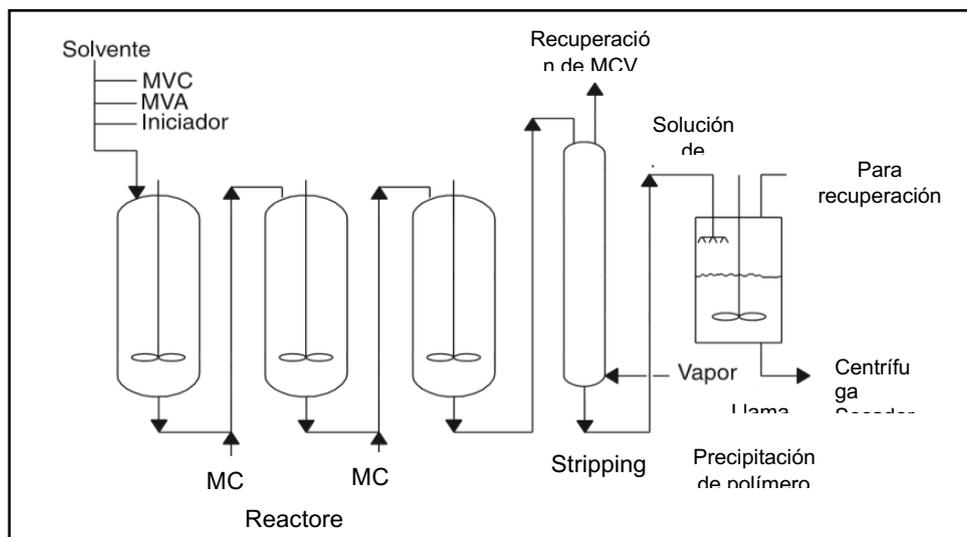
**Figura 1.** Esquema del proceso de polimerización en masa  
Fuente: (Rodolfo, Nunes, & Ormanji, 2006)

### b) *Polimerización por solución*

El método permite buen control de temperatura, permite usar el producto en recubrimientos y pinturas. Sin embargo, el tamaño de la cadena y velocidad de producción disminuyen debido a la baja concentración del monómero.

El solvente de preferencia es n-butano y dependiendo del sistema se añaden los iniciadores de manera continua, formándose una solución altamente viscosa. La

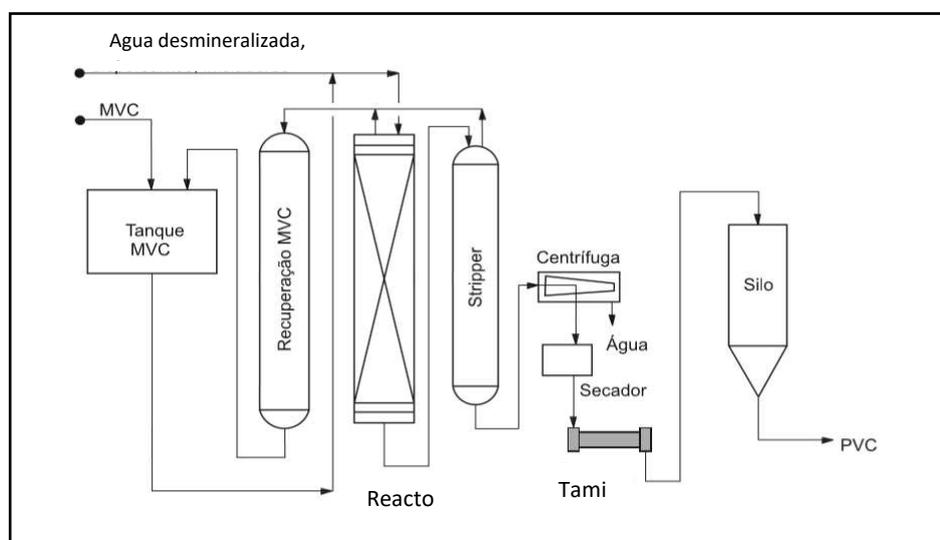
resina se seca por evaporación en un atomizador, siendo este paso el que determina la forma de las partículas. (Rodolfo, Nunes, & Ormanji, 2006)



**Figura 2.** Esquema del proceso de polimerización en solución  
Fuente: (Rodolfo, Nunes, & Ormanji, 2006)

### c) *Polimerización en suspensión*

Este proceso es el más utilizado en la producción de PVC, es necesario el uso de estabilizantes que eviten la coagulación. Es necesario el secado y eliminación de aditivos dispersantes.

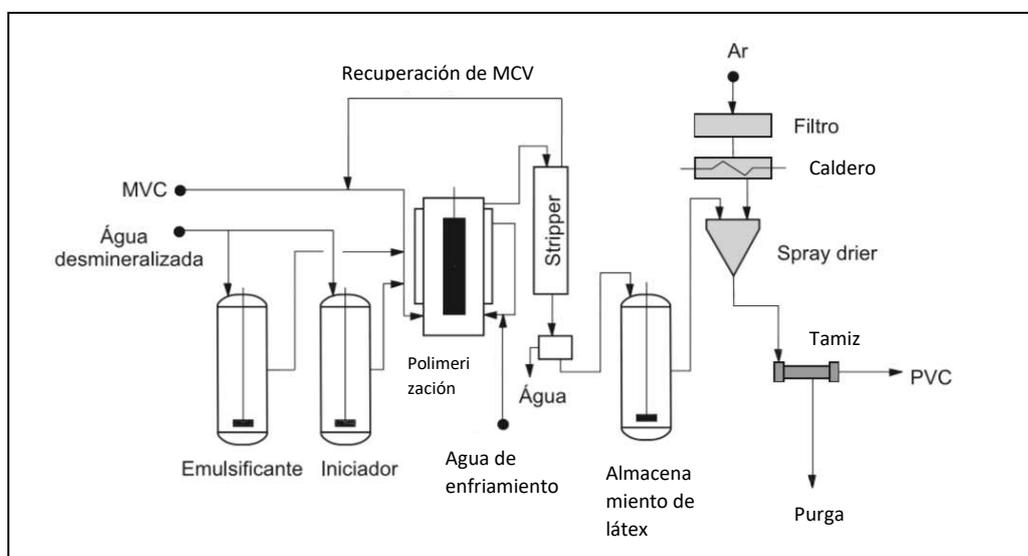


**Figura 3.** Esquema del proceso de polimerización en suspensión  
Fuente: (Rodolfo, Nunes, & Ormanji, 2006)

#### d) *Polimerización por emulsión*

Durante este proceso se obtienen compuestos de mayor peso molecular y mejor distribución con una velocidad de producción mayor. La emulsión se destruye para dar paso al polímero mediante secado, ya que los residuos del detergente alteran las propiedades.

Durante el proceso, el monómero en estado gaseoso se dispersa en forma de gotas en medio acuoso por agitación. Se utiliza un iniciador soluble en agua por lo que la polimerización como tal, ocurre en la emulsión. La temperatura está en el rango de 40 a 60°C por lo que el reactor debe tener la capacidad de resistir la presión de vapor provocada por el monómero. (Rodolfo, Nunes, & Ormanji, 2006).



**Figura 4.** Esquema del proceso de polimerización por emulsión

Fuente: (Rodolfo, Nunes, & Ormanji, 2006)

### 2.1.2. Características de la Resina de PVC

#### a) *Peso molecular*

Esta característica se determina en función de la viscosidad del polímero en solución, siguiendo el proceso descrito en la norma ASTM D-1243. Así también se puede especificar el peso molecular de un polímero mediante su valor referencial K,

el cual se relaciona con la viscosidad relativa vs la concentración de la solución, siguiendo la expresión definida por:

$$K = \frac{1.5 \log \eta_{rel} - 1 + \sqrt{1 + \left(\frac{2}{c} + 2 + 1.5 \log \eta_{rel}\right) \times 1.5 \eta_{rel}}}{150 + 300c} \quad [1]$$

Donde c es la concentración de la solución expresada en g/L y n es la viscosidad relativa de la resina. (Rodolfo, Nunes, & Ormanji, 2006).

La definición del valor K se introdujo por primera vez en 1932 tomando en cuenta el peso molecular de polímeros celulósicos, en donde hay una alta dependencia a la naturaleza del solvente, pero casi no está influenciada por la concentración y temperatura.

Para el PVC este valor se relaciona con la viscosidad relativa (radio de viscosidad) con la siguiente expresión: (Titow, 1984)

$$\ln\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right) = \frac{cK}{1000} \left(\frac{75K}{1.5cK + 1000} + 1\right) \quad [2]$$

Es necesario conocer que, en la industria, las cadenas de macromoléculas no presentan un tamaño uniforme, cadenas de varios tamaños pueden ser analizadas, sin embargo, solo es posible determinar un peso molecular promedio. Esta caracterización y distribución del peso molecular es importante, ya que nos permite predecir la relación entre las estructuras y el rendimiento del polímero, además está estrechamente relacionado con varias propiedades físicas. (Ram, 1997)

**b) Distribución del tamaño de partícula**

El tamaño medio y la distribución de partículas influye en propiedades de mezcla o procesamiento, así como la densidad aparente y características de flujo. Si las partículas son muy pequeñas habrá problemas de mezclado llegando a provocar la pre-plastificación del material o descomposición parcial. Un diámetro medio mayor favorece el procesamiento con una plastificación uniforme. (Rodolfo, Nunes, & Ormanji, 2006).

**c) Forma de la partícula.**

Los gránulos de resina de PVC presentan cierto grado de esfericidad, cada uno se encuentra rodeado por una piel densa que cubre su poroso interior; el cual a su vez está conformado por acumulaciones de pequeñas partículas (en el orden de 1  $\mu\text{m}$ .) de manera general, los gránulos presentan las mismas dimensiones. (Titow, 1984)

**d) Densidad aparente**

Es una relación de la masa por unidad de volumen en un estado no compactado, es decir que se toma en cuenta los espacios entre partículas, lo cual es importante al momento de determinar la cantidad de resina máxima almacenada y esto puede relacionarse con la productividad de los equipos. (Rodolfo, Nunes, & Ormanji, 2006)

**e) Porosidad y absorción de plastificantes**

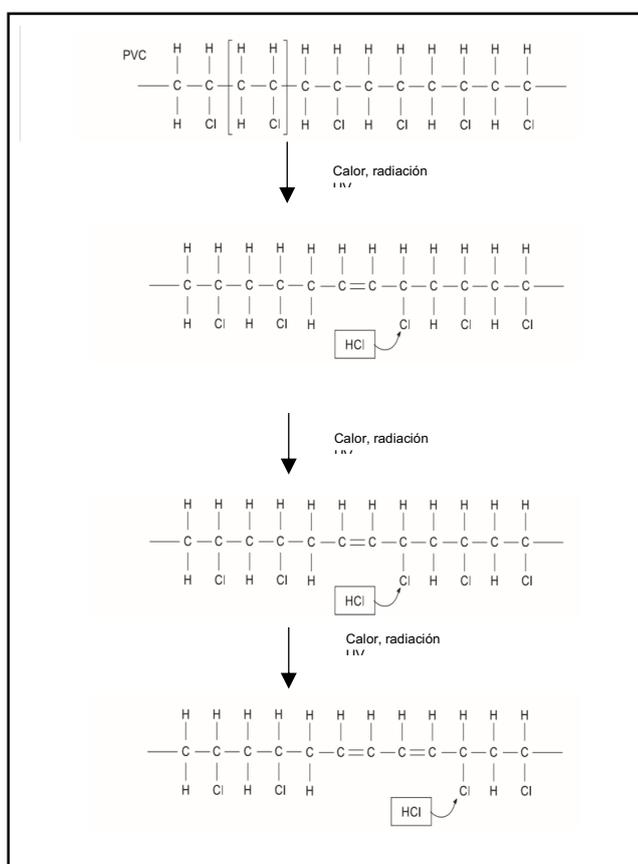
La absorción de plastificantes es de gran importancia para productos de PVC flexibles y está ligada con la porosidad de la resina, ya que una resina muy fina puede aparentar un área específica elevada y por lo tanto absorbería más plastificante. El nivel de porosidad de las partículas debe ser semejante, ya que, si existen partículas con baja porosidad, pueden presentarse puntos duros en el producto final. (Rodolfo, Nunes, & Ormanji, 2006)

### f) Estabilidad térmica

Una de las mayores preocupaciones en el procesamiento de resinas de PVC es su estabilidad térmica, ya que se desea evitar la descomposición del polímero. Esta característica depende del tipo de polimerización y los aditivos incorporados.

### g) Degradación

A pesar de su buena procesabilidad y beneficio económico, el PVC es una resina cuya degradación se da rápidamente en condiciones ambientales al estar expuesta a varios factores externos. La radiación UV, oxígeno, agua, calor son algunos ejemplos de agentes que afectan la naturaleza del PVC dando lugar a la reacción de deshidrocloración (Rodolfo, Nunes, & Ormanji, 2006), mostrada en el siguiente mecanismo:



**Figura 5.** Mecanismo de deshidrocloración del PVC  
Fuente: (Rodolfo, Nunes, & Ormanji, 2006)

### **2.1.3. Materias Primas para la Producción de Compuesto de PVC**

Los plásticos consisten en un material polimérico principal, a partir del cual se añaden compuestos que modifican sus propiedades. Esto se realiza para mejorar la capacidad de tratamiento, reducir costos del material, modificar las propiedades térmicas, eléctricas, mecánicas, prevenir la degradación durante la fabricación, entre otros. (Richardson & Larson, 2000)

#### **a) Antioxidantes**

La oxidación de los plásticos provoca una serie de reacciones en cadena que generan una escisión de la cadena polimérica, debilitando el material y desintegrándose en forma de polvo; Por lo que los antioxidantes se añaden para evitar estos daños. Estas sustancias contienen un antioxidante primario que sirve para dar fin a las reacciones oxidantes y los secundarios que neutralizan los materiales reactivos que puedan provocar otro ciclo oxidativo.

#### **b) Agentes antiestáticos**

Estos compuestos atraen la humedad del aire, lo cual genera una superficie conductora evitando la carga estática. Estas cargas estáticas se forman en el compuesto, debido al cizallamiento que sufre el polímero.

#### **c) Colorantes**

Existen cuatro tipos de colorantes que se emplean de diversas formas, por ejemplo, los tintes son compuestos orgánicos y se solubilizan en el plástico. Los pigmentos orgánicos no son solubles en plástico ni en solvente común. Los agentes de copulación se utilizan como tratamientos superficiales para mejorar la unión entre las interfases. Otras materias primas son los catalizadores, retardante de llama, etc.

#### **d) Lubricantes**

Los lubricantes se añaden a los polímeros para evitar la fricción provocada por el equipo sobre la resina y dar lubricación interna, además favorecen la emulsión de otros ingredientes y evitan que el plástico se pegue a la superficie del molde. Estos pueden ser:

- Lubricantes internos: facilitan el flujo de polímero fundido. Deben tener alta miscibilidad e interactuar íntimamente con las cadenas poliméricas.
- Lubricantes externos: facilitan el movimiento entre la masa de polímero y la superficie circundante (equipos), son básicamente compuestos apolares ya que migran a la superficie del compuesto

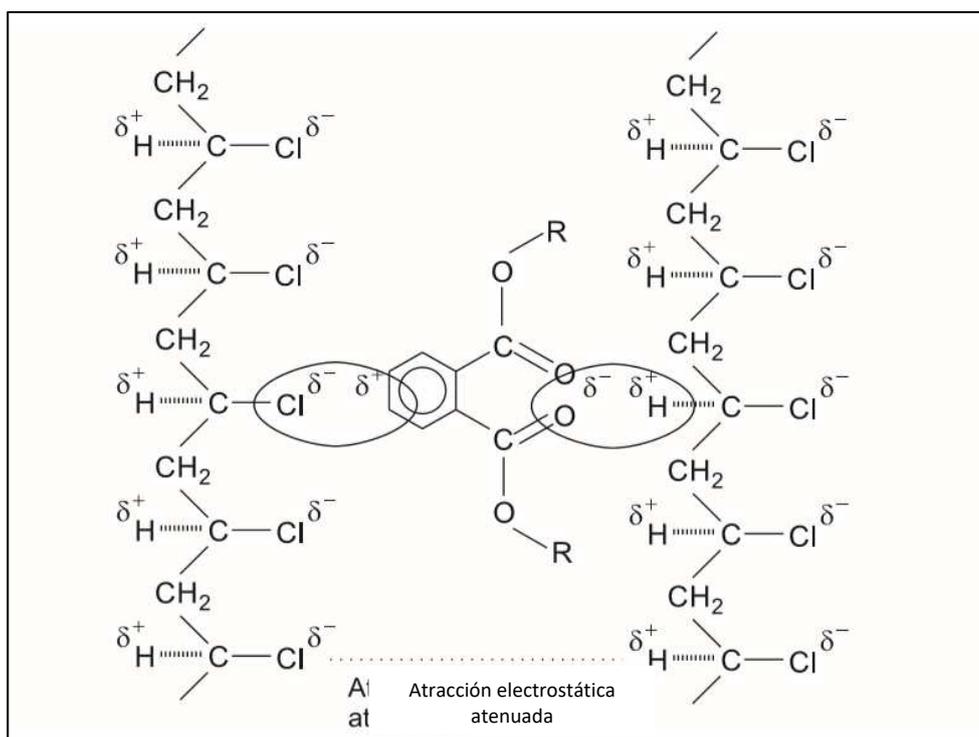
#### **e) Plastificantes**

Estos agentes químicos aumentan la flexibilidad y reducen la viscosidad, lo cual ayuda en el proceso de moldeo.

Mecanismo de plastificación (Rodolfo, Nunes, & Ormanji, 2006)

- Adsorción: el plastificante se incorpora a la resina de PVC por simple adsorción a la superficie de las partículas, rellenando los espacios libres entre ellas. En esta etapa es posible la remoción del plastificante por centrifugación.
- Absorción: por efecto de la temperatura durante el mezclado, las partículas de PVC permiten la difusión del plastificante a través de sus poros. En el caso de resina obtenida por polimerización en suspensión, se forma un “dry blend” o mezcla seca. Por el contrario, para resinas obtenidas por polimerización en emulsión o micro suspensión no se absorbe el plastificante ya que su porosidad es muy baja.

- Gelificación: consiste en la solvatación de las partículas, se da la difusión intermolecular del plastificante a través del polímero gracias a la temperatura.
- Fusión: a temperaturas más altas, se obtiene una masa homogénea. El uso de un plastificante con alto poder de solvatación facilita este proceso a menores temperaturas, evitando una cristalinidad menor al 3%.
- Endurecimiento: aumenta la resistencia mecánica y química del producto final a medida que la temperatura se iguala al ambiente.



**Figura 6.** Mecanismo de Plastificación propuesto por Doolittle  
Fuente: (Rodolfo, Nunes, & Ormanji, 2006)

Para un buen rendimiento del plastificante, es necesario que este cumpla con algunos requerimientos como: fácil mezclado, dotar al polímero de la propiedad deseada y tener permanencia en el material.

Según Tittow (1984) estudios confirman que los cambios de módulo elástico y densidad del PVC se deben a la cristalización del compuesto durante el almacenamiento, mas no a la pérdida de plastificante, ya que esto es imposible debido a que su efecto es totalmente reversible. Esto se respalda con análisis DSC, el cual muestra picos endotérmicos en el endurecimiento.

### Tipos de plastificantes

De manera general se tienen 6 grupos de agentes plastificantes para PVC, dependiendo de las propiedades deseadas en el compuesto final. El grupo 1 lo conforman lo Ftalatos, de los cuales el más utilizado es el DOP. Los ftalatos bajos tienen una volatilidad alta, por lo que su uso disminuyó hacia los años 50 a pesar de su buena eficiencia y propiedades de gelificación. Los ftalatos de uso general se basan en la molécula de isooctanol. Los ftalatos lineales son también de alta importancia, ya que funcionan a bajas temperaturas lo que los hace altamente volátiles. Los ftalatos pesados tienen una volatilidad muy baja y mejor resistencia a la extracción con agua. Sin embargo, son menos eficientes. Finalmente, los ftalatos misceláneos tienen alta resistencia a manchas y buena permanencia. (Titow, 1984)

#### **f) Cargas**

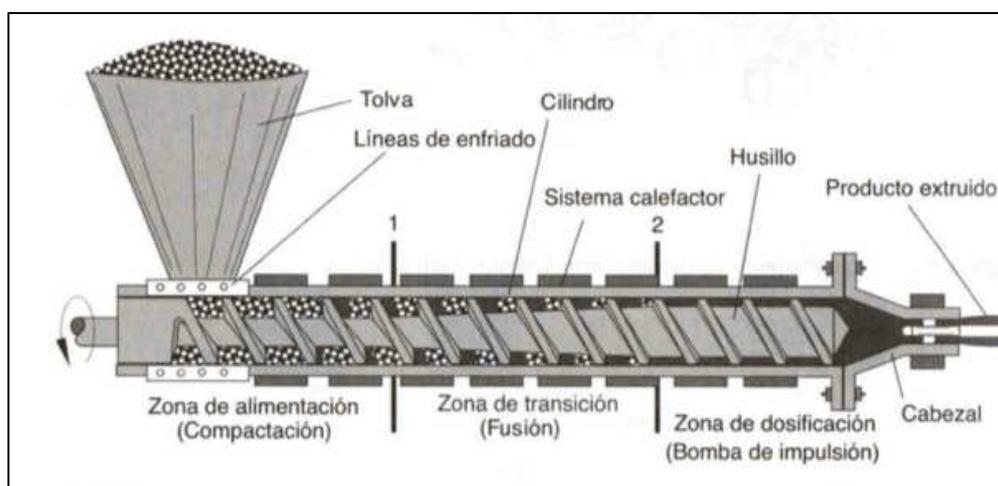
Estos materiales inertes ayudan en la modificación de las propiedades del plástico, estas pueden ser de origen orgánico o inorgánico como: fibras de sisal, papel macerado, lignina, queratina, cuarzo, arcilla y la más utilizada: carbonato de calcio.

El principal reto en la producción de PVC es su baja estabilidad, ya que factores como el calor, luz ultravioleta, oxígeno, radiación, etc. desintegran el compuesto provocando el desprendimiento de ácido clorhídrico y promoviendo la formación de insaturaciones en la cadena polimérica.

La formulación de la composición del compuesto se realiza en base a 100 partes por peso de resina de PVC. Para estimar los costos, el contenido volumétrico de cada componente parte de la densidad y contenido en masa. Es decir que las partes por volumen se obtienen al dividir las partes por peso para la densidad en cada caso.

## 2.2. Proceso de Extrusión

La extrusión es un proceso continuo de fabricación de plásticos con un perfil transversal fijo. Mediante este proceso el polímero es forzado a través de un dado formándose pellets que son enfriados y, una vez inyectados, adquieren la forma del molde predeterminado. (Shrivastava, 2018).



**Figura 7.** Estructura de la máquina extrusora de plásticos

Fuente: (Osswald & Giménez , 2008)

La tolva es el contenedor del material, permite introducirlo de manera rápida y segura. Se encuentra ensamblada a una boquilla y con ella a la garganta de alimentación, la cual posee un sistema de enfriamiento para evitar que el polímero se plastifique y se adhiera a las paredes debido a la transferencia de calor.

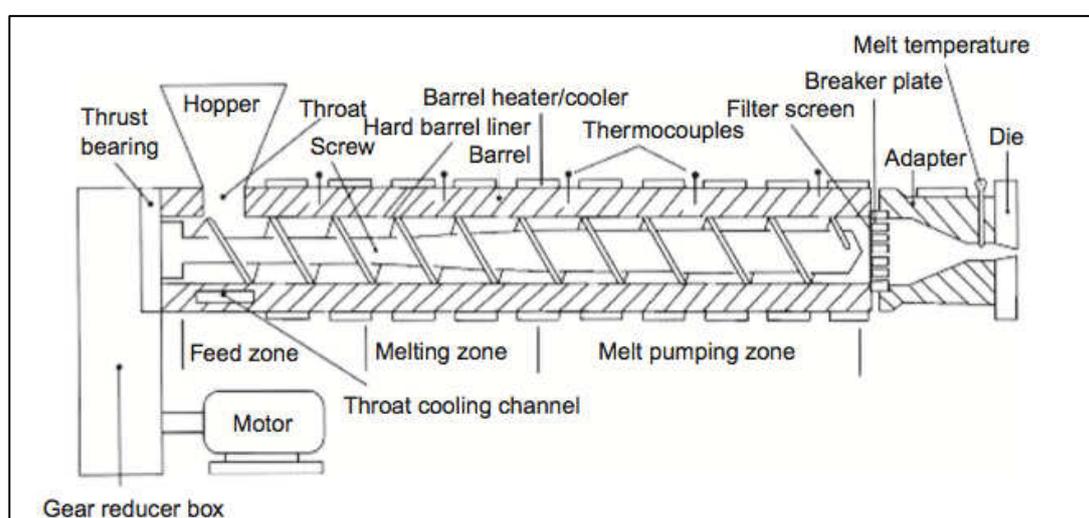
Seguidamente se encuentra el tornillo extrusor dentro del cilindro, acoplado a este está un sistema de termocuplas para cada zona y, de ser necesario, sensores de presión.

Al final del tornillo se encuentra un plato rompedor, el cual es un disco metálico con agujeros. Su propósito es soportar los filtros que evitan el paso de contaminantes. Por otro lado, en la salida del cilindro, se encuentra el cabezal que sujeta a la boquilla, cuya función es moldear el plástico. La forma de la boquilla depende del objetivo de la extrusión, es decir si se desea obtener láminas, tuberías, planchas, etc. en algunos casos el material pasa a un sistema de cuchillas que cortan y enfrían el polímero obteniéndose pellets.

### 2.2.1. Geometría y características del tornillo

El tornillo de la máquina extrusora tiene varias funciones: calentar, transportar, fundir y mezclar el compuesto del material plástico. De su diseño dependen la calidad tanto del producto como del proceso. Los parámetros que se toman en cuenta como principales son la longitud, diámetro, ángulo del filete y el paso.

El tornillo está contenido en un cilindro calefactor de acero resistente, diseñado para aumentar la fuerza de cizallamiento del material, lo que permite su paso a lo largo del extrusor.



**Figura 8.** Características del tornillo

Fuente: (Shrivastava, 2018)

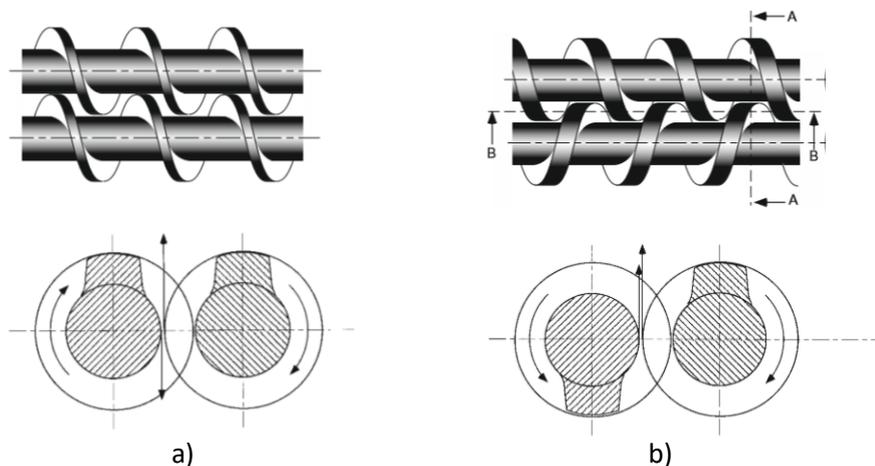
Como se observa en la figura 2, el tornillo se divide en tres partes: la zona de alimentación, zona de gelificación y zona de dosificación. En la zona de alimentación, la función principal es el transporte del polvo de polímero desde la tolva hasta el canal del husillo, el cual gira sin la aplicación de una fuerza externa; para mantener un alto coeficiente de fricción esta zona debe ser enfriada (Shrivastava, 2018)

La alimentación para el tornillo extrusor puede ser dosificada o por inundación. La mayoría de extrusores tienen una alimentación por inundación, esto quiere decir que la tolva se llena completamente con el material y el tornillo tomará la mayor cantidad posible, por lo que esto está determinado por la velocidad del extrusor. La desventaja de este procedimiento es que genera altas presiones en el sólido que se transporta generando una tendencia a la aglomeración y complica la capacidad de mezclado del extrusor. La alimentación dosificada evita esta acumulación de material y el desarrollo de altas presiones en las diferentes zonas del tornillo. (Rauwendaal, 1994)

En la siguiente zona el material pasa a un estado fundido, las partículas se compactan y se mueven como una masa sólida. A medida que se calienta coexisten una fase sólida con una fundida. La zona de dosificación es considerada como la más importante, ya que aquí se deben alcanzar las presiones necesarias para el bombeo de material. (Osswald & Giménez , 2008)

El paso del filete tiene igual medida que el diámetro exterior del tornillo. A su vez, la profundidad del filete, dividida para la profundidad de este en la zona de dosificación permite encontrar la relación de compresión. Otro parámetro importante es la relación longitud/diámetro, que se obtiene dividiendo la longitud del tornillo para el diámetro exterior del tornillo. (Icaza, 2013)

La máquina extrusora puede tener dos tipos de tecnología: de tornillo simple o tornillo doble. Siendo las más populares las de tornillo simple debido a su bajo costo, diseño simple y confiabilidad; con un tamaño que varía entre 1 y 6 pulgadas y una relación L/D de 20 a 30. Por otro lado, los extrusores de doble tornillo tienen mejor capacidad de mezclado para ingredientes como aditivos y líquidos, estos pueden ser co-rotatorios o contra-rotatorios. (Shrivastava, 2018).



**Figura 9.** Tipos de giro del doble tornillo. a) co-rotatorio, b) contra-rotatorio  
Fuente: (Rauwendaal, 1994)

A pesar de su mayor costo, el extrusor de doble tornillo tiene mayor eficiencia de gelificación y plastificación del compuesto, se pueden elaborar mezclas más económicas debido a que tiene menor temperatura de procesamiento y, por lo tanto, se necesitan menores cantidades de estabilizantes térmicos.

El tornillo se encuentra dentro de un barril o cilindro, el cual se encarga del calentamiento del plástico mediante resistencias eléctricas que se encuentran sobre su superficie externa.

En la parte final del tornillo se encuentra la ojiva o cabeza con una válvula check o de no retorno, sin embargo, para la producción de PVC en lugar de esto se tiene una punta cónica y lisa que se encuentra en contacto con la boquilla vaciando todo el material posible (Icaza, 2013)

### **2.2.2. Especificaciones de los Extrusores.**

La Empresa Plasticaucho Industrial S. A utiliza dos tipos de extrusores para la producción de pellets de compuesto negro: de tornillo simple y de tornillo doble; estos poseen características diferentes y operan con distintas condiciones.

Tornillo doble:

Está construido sobre una base de tubulares de acero electrosoldado. La motorización se lleva a cabo mediante cuatro motores independientes con corriente alterna accionado por un único convertidor. Los tornillos de extrusión están contruidos con acero nitrurado, lo cual brinda elevada dureza. Su geometría los vuelve aptos para la transformación de una amplia gama de resinas termoplásticas.

Tornillo simple:

Proporciona excelente mezcla a menor longitud. La característica principal de la amasadora es su movimiento axial reciprocante simultáneo, sincronizado con su movimiento rotacional. (XINDA Plastics Machinery CO.)

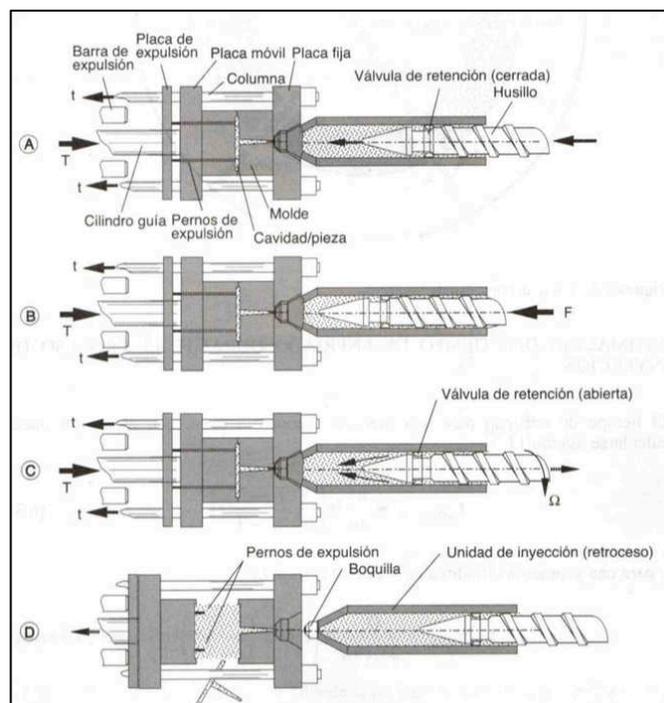
Ambas tecnologías difieren en el tipo de transporte del material. Para los extrusores de tornillo simple, el transporte es por arrastre inducido, en donde la fricción lleva el material a la zona de dosificación. Por otro lado, el transporte en el extrusor de tornillo doble es por desplazamiento positivo el cual depende de cuánto es capaz el filete de cerrar el canal opuesto del otro tornillo.

Otra diferencia considerable es el flujo de velocidad. Para el tornillo simple, la descripción de este flujo es sencilla, pero en el caso de los tornillos dobles es más complicada, ya que se toma en cuenta dos tipos de flujo y la sección intermedia entre los dos tornillos. (Rauwendaal, 1994)

### 2.3. Proceso de Moldeo por Inyección

En la fabricación de materiales termoplásticos, el moldeo por inyección es el más importante. Se utiliza en la fabricación de piezas grandes y complejas ya que permite un buen control dimensional. Su clasificación depende de la fuerza de cierre en toneladas y el tamaño de la carga de inyección. (Osswald & Giménez , 2008)

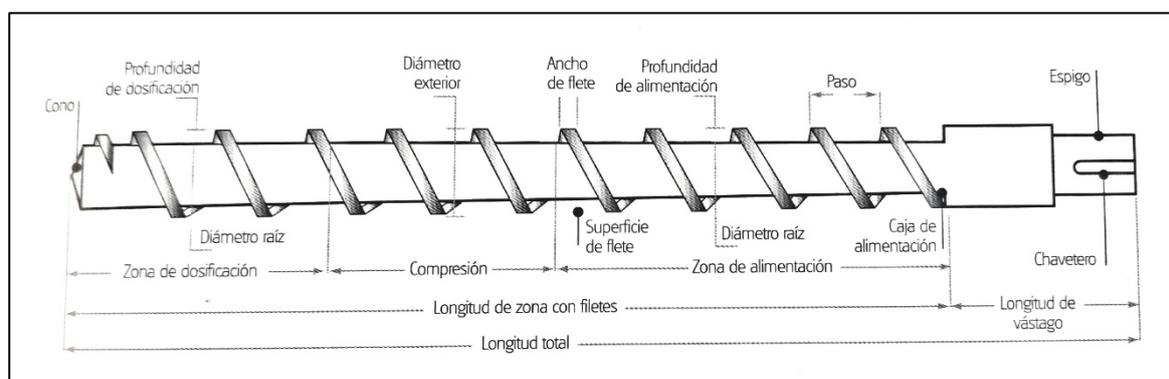
La máquina de inyección de plásticos posee un mecanismo que transforma e inyecta los polímeros. El ciclo de inyección inicia con el cierre del molde y continúa con la inyección del polímero dentro de la cavidad. Aquí se mantiene la presión de compensación una vez lleno el molde para compensar la contracción del material. El siguiente paso consiste en el movimiento giratorio del tornillo y la carga del nuevo material; el tornillo retrocede hasta que la carga termine. Una vez que la pieza está fría, el molde se abre y expulsa la pieza. (Naranjo, Noriega, Sanz, & Sierra , 2009)



**Figura 10.** Ciclo completo de inyección Fuente: (Osswald & Giménez , 2008)

La máquina inyectora de plásticos se compone de varios módulos que permiten su funcionamiento (Icaza, 2013):

- Módulo de inyección: se encarga de la alimentación, plastificación e inyección del material.
- Módulo de cierre: es el componente que sostiene el molde permitiendo su apertura y cierre. Es capaz de generar la fuerza necesaria para mantener cerrado el molde y, una vez inyectado el polímero, expulsar la pieza.
- Módulo hidráulico: su accionamiento es rápido gracias a la transmisión de presión de las bombas, esto permite una regulación continua de la presión y velocidad.
- Módulo de mando: es el tablero eléctrico que incorpora los parámetros de control de la máquina.



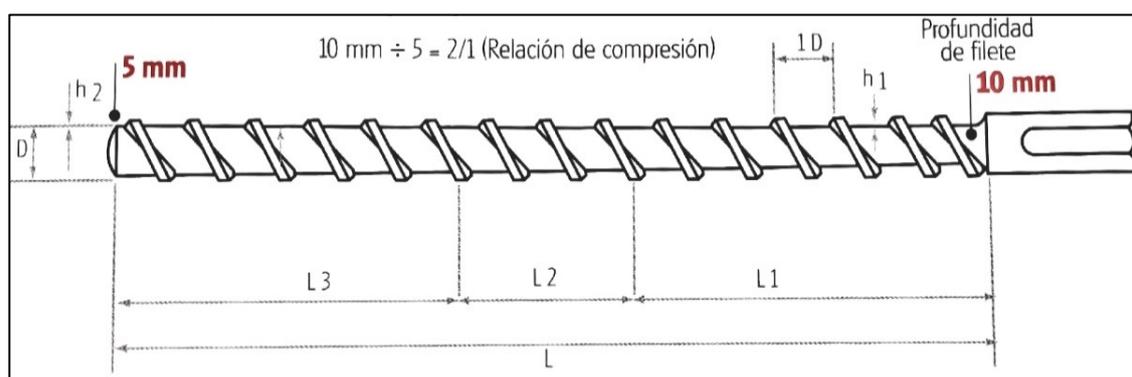
**Figura 11. Componentes del tornillo inyector**

Fuente: (Icaza, 2013)

De manera similar al extrusor, el tornillo de la inyectora posee tres zonas: alimentación, compresión y dosificación. Además, existen varios parámetros de gran importancia para el proceso como la relación longitud-diámetro, la cual se obtiene al dividir la longitud de los filetes para el diámetro exterior del tornillo. Por ejemplo, una relación L/D 25/1 quiere decir que la longitud del tornillo es 2500 (mm) y su diámetro es 100 (mm). La relación más recomendada para PVC es de 20/1 (Icaza, 2013), ya que mientras mayor sea esta relación quiere decir que el tiempo de permanencia del

polímero será mayor, lo que en el caso del PVC no es recomendable debido a su inestabilidad térmica, tomando en cuenta que un tiempo de permanencia mayor implica aumentos de temperatura del material.

Otro parámetro importante es la relación de compresión, expresada como el cociente entre la profundidad del filete en la zona de alimentación y la zona de dosificación. Este parámetro nos permite describir la compresión mecánica del material.



**Figura 12.** Relación de compresión del tornillo inyector

Fuente: (Icaza, 2013)

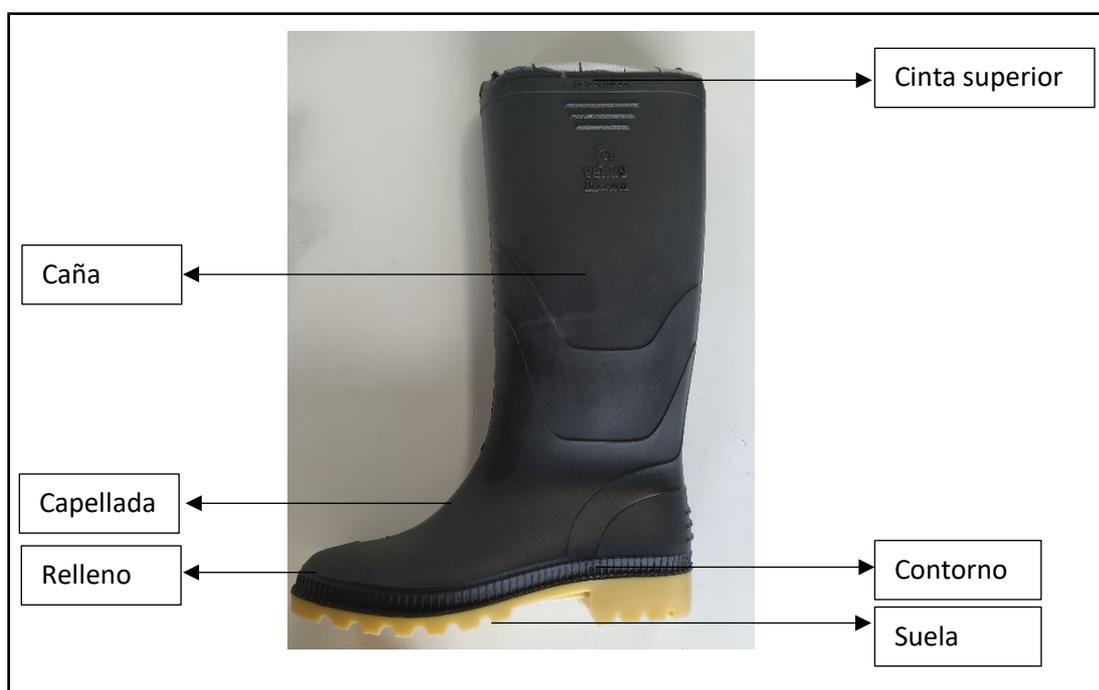
#### 2.4. Proceso de Fabricación de Botas de PVC

El proceso de fabricación de botas de PVC en la Empresa Plasticaucho Industrial S.A. inicia con el proceso de extrusión, a partir del cual se obtienen pellets de PVC que se almacenan en silos para su traslado hacia las máquinas inyectoras. Luego del proceso de moldeo por inyección las botas pasan al proceso de rebabeo y finalmente al empaquetamiento.

Según la Norma Técnica Colombiana NTMD-0107-A3, los componentes generales de las botas pantaneras de PVC son:

- Caña: parte de la bota ubicada sobre la suela que cubre la pierna.

- Capellada: área del frente de la bota que cubre la punta del pie y la parte baja del empeine.
- Cinta superior: refuerzo colocado alrededor del extremo superior de la caña, que tiene como fin dar una apariencia de acabado y fortalecer el borde.
- Contorno: perfil de refuerzo para proteger el borde del fondo de la caña.
- Plantilla: componente interno del fondo de la bota colocado sobre el área de la suela.
- Relleno (recuño): material colocado debajo de la plantilla.
- Suela: componente externo de la planta de la bota cuya superficie toca el suelo y está expuesta al desgaste.



**Figura 13.** Partes principales de la bota de PVC

#### 2.4.1. Formulación

La formulación del compuesto de PVC depende de las características deseadas del material final. También depende del producto solicitado por producción y de la cantidad de material reciclado y recuperado en inventarios.

### **2.4.2. Pesaje**

La resina es trasladada a silos de almacenamiento; a través de un sistema de tuberías se transporta a los silos en producción y de ahí a los mezcladores. En la sección de recuperados y reciclados, primero pasan por un proceso de molienda y homogenizado, para ello se clasifican de acuerdo con la codificación dada por producción y se colocan en bolsas de 700Kg.

### **2.4.3. Mezclado**

Para el compuesto virgen, la resina de PVC, lubricantes, estabilizantes y otros aditivos como los plastificantes y cargas, se mezclan homogéneamente para obtener un polvo. La temperatura del mezclador es un parámetro importante que evita la degradación del compuesto. Cada mezclador posee un sistema de dosificación que controla el peso de los compuestos.

Por otro lado, durante el proceso de inyección de los distintos materiales, se recupera todo el producto no conforme de las diferentes plantas los cuales son clasificados de acuerdo con su coloración y dureza, a esto se le suma el PVC reciclado, proveniente de una planta recicladora. Estos son los materiales que se homogenizan para pasar al proceso de extrusión.

### **2.4.4. Extrusión**

En la extrusión se calienta el plástico proveniente del proceso anterior (mezcla que depende de la formulación) y se hace pasar a través de la abertura de una boquilla en la máquina extrusora. El plástico “amasado” pasa por un cortador de agua o de aire dependiendo de la tecnología utilizada, formándose pellets que son trasladados a silos de almacenamiento; y de aquí al proceso de inyección.

El material reciclado y recuperado, es enviado a un solo extrusor de doble tornillo; en el cual, se agrega el colorante negro. Esta etapa del proceso presenta varios inconvenientes debido a las materias primas utilizadas

#### **2.4.5. Inyección**

Los pellets se llevan a las tolvas de las máquinas inyectoras, en las cuales se controla temperatura, presión, volumen y tiempo de inyección. A medida que se va inyectando el compuesto negro en el molde se varían los parámetros hasta obtener un llenado uniforme y la menor cantidad de rebaba posible (calibración). El producto no conforme (botas y rebaba) se envía a la sección de molienda, en donde se prepara para reingresar al proceso de fabricación como compuesto recuperado. Las botas obtenidas se colocan en anaqueles para enfriarse y pasar a la última etapa.

#### **2.4.6. Producto final**

Las botas pasan por varios procesos de control de calidad que garanticen las características ofrecidas al cliente. Una vez aceptadas son empacadas para su envío por los canales de distribución. Las botas que aún no cumplen con los estándares de calidad, es decir presentan anomalías como: migración de color, despegue de suelas, dimensiones incorrectas, etc. son enviadas a reproceso.

### **2.5. Pruebas para el aseguramiento de calidad**

#### **2.5.1. Pruebas Físicas**

##### **a) Dureza**

Este método permite la medición de dureza, basándose en dos principios: la hendidura inicial o la causada después de cierto período de tiempo mediante un durómetro. El principio de operación se fundamenta en la penetración de un

indentador específico, cuando este es forzado en un material bajo condiciones específicas. (American Society for Testing and Materials, 2010).

#### **b) Resistencia a la flexión**

En la máquina se posiciona las muestras con dobleces similares a los formados en la parte superior de una bota durante el desgaste. El equipo de flexión trabaja durante un número específico de ciclos a una temperatura de  $-5^{\circ}\text{C}$  hasta que se observa el agrietamiento del material superior del poli (cloruro de vinilo) o hasta que las piezas de prueba sobreviven al número específico de ciclos de flexión. (International Organization for Standardization, 1992)

#### **c) Índice de Fluidez (MFI)**

El índice de fluidez, (melt flow index, por sus siglas en inglés), es una medida de la viscosidad de un material polimérico. Permite predecir el comportamiento del material a una temperatura específica, midiendo la velocidad de extrusión del compuesto que pasa a través de un orificio con diámetro y longitud estandarizados. Sin embargo, debido a que la procesabilidad del polímero depende de algunas variables, no es posible relacionar directamente los resultados de este análisis con el comportamiento a gran escala. (Shah, 2007)

Esta prueba nos ayuda a comprender el comportamiento reológico de un material polimérico, al obligarlo a pasar mediante un pistón a través de un capilar de dimensiones específicas a presión y temperatura estándar. El material puede estar en forma de pellets, polvo o molido

#### **d) Resistencia a la Abrasión**

Este método implica la determinación del volumen perdido debido a la acción abrasiva de frotar la probeta sobre una hoja de grado abrasivo especificado. El método

B es el más utilizado, ya que implica el dispositivo rotacional, el cual produce una pérdida por abrasión más uniforme. (International Organization for Standardization , 2010)

El dispositivo consiste en una agarradera móvil lateral, que sostiene la pieza de muestra; y un cilindro al cual se encuentra sostenida la hoja abrasiva. el tiempo entre la inyección y la aplicación de la prueba de abrasión, no debe exceder las 4 semanas y la temperatura ambiente

#### **e) Viscosidad**

La reología de un material trata la relación entre las fuerzas aplicadas y las deformaciones que sufre un material; por lo que está relacionada con las propiedades de flujo del polímero. Los polímeros en su estado fluidizado son considerados como sustancias viscosas y a la vez elásticas, por lo que la descripción de su perfil de velocidad presenta las complicaciones típicas de un fluido no-Newtoniano. Las unidades de la viscosidad se definen como el equivalente de la fuerza necesaria para afectar el flujo de un fluido entre dos placas paralelas. (Ram, 1997)

Para la determinación de la viscosidad de un polímero extruido, es necesario conocer las dimensiones del dado/cabezal del reómetro, así como la presión y temperatura de fusión del compuesto. El valor de la viscosidad de un material polimérico puede hallarse de varias maneras; con un reómetro capilar, mediante una prueba MFI o en la planta al modelar la zona de dosificación del extrusor. Al relacionar el MFI con la viscosidad, no se obtiene una medida precisa por lo que este método no es recomendable.

### f) Módulo 100% Elongación

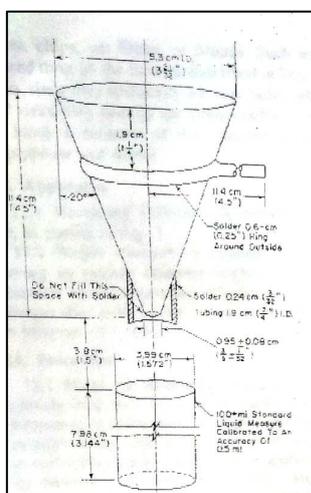
Las propiedades que se pueden determinar son resistencia a tracción, alargamiento a la rotura, tensión a un alargamiento dado, etc. Esta es una propiedad tensil que se determina con probetas de 2 mm de espesor según el método indicado en la Norma ISO 37. (International Organization for Standardization, 1992)

### g) Densidad

Esta magnitud relaciona la masa y el volumen de un cuerpo o sustancia. El método para la obtención de la densidad de un sólido utilizando agua está predeterminado en el equipo OHAUS. El valor de densidad obtenido es el cociente entre el peso en aire y el peso en agua del sólido. (OHAUS Corporation, 2017).

### h) Densidad Aparente

Esta es una propiedad medida en función de la esponjosidad del material. Para ello se utiliza un recipiente cilíndrico, junto con un cono, ensamblados como se muestra en la figura. Se inserta el material por el cono dejándolo caer libremente. Una vez que todo el material haya pasado hacia el recipiente se retira el exceso del tope, se pesa el material en el cilindro y se divide para el volumen de este.



**Figura 14.** Aparato para medición de Densidad Aparente.  
Fuente: (American Society for Testing and Materials, 2001)

### **i) Migración de Color**

Mediante este análisis se busca medir si el colorante del compuesto de PVC migra hacia otros compuestos, al someterlos a condiciones ambientales específicas. De esta manera se puede determinar si ha existido degradación del color, así como las precauciones que se deben tomar. En el extrusor BA13 suelen observarse altos valores de migración debido a los cambios en la materia prima (reciclados y recuperados). El procedimiento utilizado se basa en el manual de usuario del espectrofotómetro y el instructivo realizado por la empresa.

### **2.5.2. Análisis Térmico**

Consiste en un grupo de técnicas utilizadas para medir las propiedades de materiales en función de la temperatura. (METTLER TOLEDO, 2019). Entre estas tenemos:

#### **a) Plasticidad**

Este análisis tiene como objetivo analizar la procesabilidad del PVC durante 6 minutos a una temperatura constante.

#### **b) Estabilidad Térmica Dinámica**

La determinación de la estabilidad del PVC tiene como objetivo establecer el tiempo en el que se degrada el compuesto al someterlo durante 90 minutos a una temperatura constante, simulando las condiciones del proceso de inyección. Se obtiene un valor de torque mediante una curva torque vs. tiempo.

#### **c) Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

Esta técnica mide el flujo de calor a través de la muestra, obteniéndose un indicador de su comportamiento y composición. Durante esta prueba se establece el calor absorbido o liberado por la muestra, así se determina también la temperatura de

transición vítrea, punto de fusión, temperatura de cristalización y degradación. El termograma obtenido permite describir el comportamiento del material desde la temperatura de transición vítrea hasta la temperatura de descomposición, así como los cambios que ocurren en este intervalo. (Shah, 2007)

#### **d) Análisis Termogravimétrico**

Durante este análisis se mide el cambio de masa como una función de la temperatura. La descomposición del material se observa mediante una gráfica de escalones de temperatura, siendo a su vez un indicador del tipo de material perdido o que ha reaccionado con la atmósfera circundante. El equipo consiste en una balanza analítica, un horno eléctrico programable y un grabador. Esta técnica se utiliza para identificar los ingredientes del compuesto en función de la estabilidad de estos. (Shah, 2007).

### **2.6. Diseño Experimental**

El diseño de experimentos es un método que nos permite estudiar un proceso y todas las variables que lo afectan, para obtener la combinación de factores que optimizan la obtención de un producto de calidad.

#### **2.6.1. Diseño factorial $2^k$ fraccionado**

Este diseño trabaja con  $k$  factores, cada uno con dos niveles: uno superior y otro inferior. Este tipo de investigación permite combinar cada uno de los factores y sus niveles, obteniéndose sus respectivas interacciones y estimando el efecto de cada una.

Los diseños factoriales permiten analizar casos en los que el número de variables excede de 7, dentro de estos se tienen medias fracciones ( $2^{k-1}$ ) que indica exactamente la mitad de un diseño completo; un cuarto de fracción ( $2^{k-2}$ )

representando la cuarta parte de un diseño completo; y finalmente diseños fraccionales  $2^{k-p}$  que implica un número de pruebas inferior.

## CAPÍTULO III

### METODOLOGÍA

#### 3.1. Materiales, reactivos y equipos utilizados

##### 3.1.1. Equipos

- Durómetro Mover Mod.5023-1/5023-A
- Flexómetro para resistencia a la flexión de polímeros ensayo a -5°C Mover Mod.5030
- Congelador horizontal con aire forzado Mod. AH-461-30E
- Troqueladora Mod. N/A
- Abrasímetro Parabor Mod.AP-40.
- Balanza OHAUS Mod.PA323.
- Troqueladora Black&Decker Professional Mod.BT1200-B10
- Balanza OHAUS Mod.PA323.
- Medidor de índice de fluidez RAY-RAN POLYTEST Mod 5MPCA.
- Maquinaria para ensayo de tensión Servopeak Mod.600001A1K-1000
- Troqueladora Mod. N/A
- Equipo de medición de densidad de sólidos en agua de la balanza OHAUS.
- Equipo estandarizado para medición de densidad aparente
- Balanza AND Mod. HP12K
- Reómetro Ramponi Angelo Mod. Ra. 20.22
- Espectrofotómetro GretagMacbeth Color Eye XTH
- Horno Esterilizador KiSteril

- Mezclador de laboratorio Haake Rheomix
- PolyDrive Monitor Software
- DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido) Mettler Toledo DSC 1 STAR System.
- Analizador termogravimétrico PerkinElmer, modelo Pyris 1 TGA.

### **3.1.2. Materiales**

- Espátulas
- Vidrios Reloj
- Cronómetro
- Calibrador de espesores KORDT Mod. Cordix 3002a
- Tijeras
- Pinzas
- Termómetro infrarrojo Mestek Mod. 360
- Troqueles estandarizados para ensayos de flexión de caña y de elongación.
- Material de limpieza para el medidor de índice de fluidez
- Toallas de papel absorbente
- Galga
- Regla

### **3.1.3. Reactivos**

- Nitrógeno 5.0
- Aire 5.0

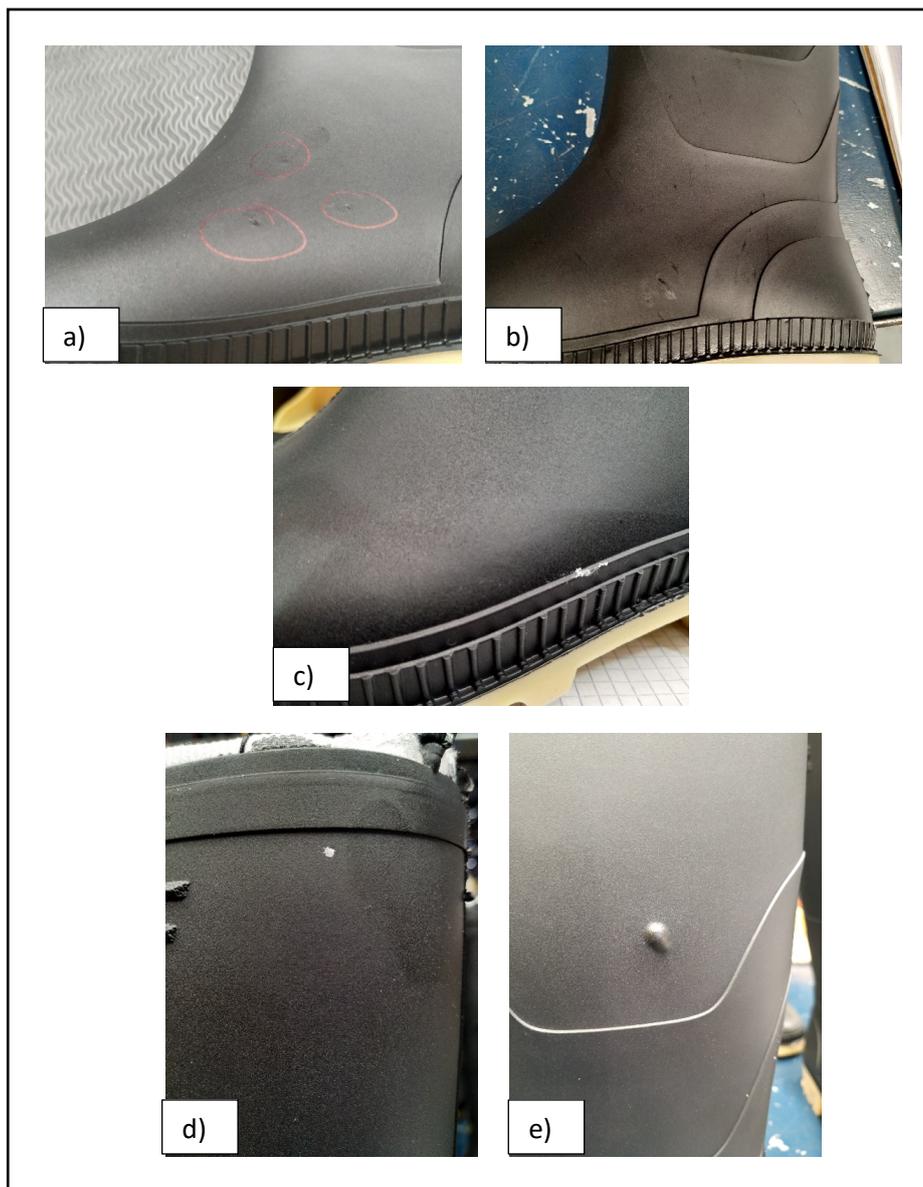
### 3.2. Obtención de muestras

La Empresa Plasticaucho Industrial S. A. produce una gran variedad de calzado plástico, uno de los modelos más representativos es la bota llanera negra, la cual se obtiene a partir de la extrusión de varios tipos de compuesto negro denominados de la siguiente manera:

- Compuesto Virgen: Material con contenido único de resina de PVC.
- Compuesto FR: Contiene material reciclado (de fuera de la empresa) y recuperado (proveniente de procesos internos de la empresa).
- Compuesto FRC: Es únicamente material reciclado.

El uso de estos materiales se realiza con el objetivo de cumplir con la responsabilidad ambiental de la empresa; sin embargo, se observa material de diferente dureza y color, además de contaminación por pelusa, astillas, metales, entre otros; todo esto afecta la procesabilidad del material, lo cual se ve reflejado en la inyección y el producto final con varios defectos por el compuesto como:

- Vetas
- Quemaduras
- Mal llenado de molde (compuesto muy duro)
- Agujeros
- Contaminación (metales, maderas, otros compuestos)
- Migración de color



**Figura 15.** Defectos presentados en la inyección de la bota: a) agujeros, b) quemaduras, c) contaminación por pelusa, d) contaminación por metales, e) presencia de otros compuestos.

Se utilizó la Norma Técnica Colombiana NTC-ISO2859-1 para establecer las condiciones previas del compuesto y, a partir de ello, se determinó el diseño experimental.

Para esta investigación se tomó como tamaño de lote 1 tonelada/hora de compuesto PVC extruido, el tipo de inspección fue rigurosa (tipo II-B según la norma),

debiéndose obtener 2 muestras de los extrusores durante cada turno, dando un total de 18 muestras diarias.

Las fórmulas de los compuestos no se cambiaron, se tomaron las indicadas por el Departamento de Desarrollo de Compuestos, ya que se buscan las alteraciones durante la producción normal. En el primer mes se tomaron las muestras de 1Kg de los extrusores BA13, XD03 y BA04, obteniéndose un total de 96 muestras. Una vez realizado el cambio del extrusor BA04 por el XD01, se tomaron 80 muestras de 1Kg; dando un total de 176. Con estas se realizaron las siguientes pruebas:

- Densidad aparente
- MFI
- Viscosidad
- Densidad

### **3.2.1. Diseño Experimental**

Una vez obtenidos los resultados de las muestras tomadas en producción, se desarrolla el diseño experimental para el compuesto de PVC FR extruido de la máquina BA13.

El diseño utilizado fue factorial fraccionado con la ayuda del software estadístico DESIGN EXPERT Versión 12. Se determinó bibliográficamente y con el análisis previo de la máquina, que los factores que más influyen en la calidad del producto final son:

- Tipo de tornillo extrusor (simple o doble)
- Temperatura de extrusión
- Velocidad del tornillo extrusor

Como se indicó anteriormente la máquina BA13 se encarga de la extrusión de pellets de compuesto negro de PVC cuya formulación incluye material reciclado y

recuperado (FR). Este es un extrusor de doble tornillo con desgasificador, el cual brinda algunas ventajas en el mezclado del material, sin embargo, la naturaleza de la materia prima dificulta el rendimiento de la máquina y la calidad del pellet.

En la siguiente tabla se muestran los factores y niveles establecidos para el desarrollo del diseño experimental.

**Tabla 1.**

*Factores y niveles determinados para el diseño de experimentos*

Tipo	Factores	Niveles	
		Bajo	Alto
<b>Temperatura del tornillo</b>	Z1: alimentación	90°C	105°C
	Z2: gelificación	110°C	125°C
	Z3: plastificación	115°C	135°C
	Z4: cabezal	155°C	165°C
<b>Velocidad del tornillo</b>	V1 y V2	17 rpm	30 rpm

Con estos datos se establecen 5 factores con 2 niveles cada uno, es decir un diseño  $2^5$ , se utilizó una fracción para reducir el número de corridas a 16. Debido a que cada corrida se realiza en 1 hora aproximadamente, se necesitan 2 jornadas de trabajo para culminar, por lo que se realizaron en dos días, obteniendo un diseño de la siguiente manera:

- Diseño: factorial fraccionado
- Número de factores: 5
- Niveles: 2 (alto-bajo)
- Número de bloques: 2 (días)
- Número de corridas: 16

El extrusor BA13 posee 11 zonas de control de temperatura, ya que todos los tornillos extrusores presentan las zonas de alimentación, gelificación, plastificación y dosificación, se agruparon los controles para dar lugar a esta división que facilita el diseño. Los datos obtenidos para las corridas se muestran en la tabla 2.

**Tabla 2.**

*Arreglo de temperaturas para las 11 zonas del extrusor*

Std	Run	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10	Z11	RPM
1	6	85	90	100	100	110	115	115	115	120	130	155	30
2	8	100	105	100	100	110	115	115	115	120	130	155	17
3	3	85	90	110	110	125	115	115	115	120	130	155	17
4	4	100	105	110	110	125	115	115	115	120	130	155	30
5	11	85	90	100	100	110	125	125	135	120	130	155	17
6	10	100	105	100	100	110	125	125	135	120	130	155	30
7	5	85	90	110	110	125	125	125	135	120	130	155	30
8	7	100	105	110	110	125	125	125	135	120	130	155	17
9	13	85	90	100	100	110	115	115	115	140	140	165	17
10	1	100	105	100	100	110	115	115	115	140	140	165	30
11	14	85	90	110	110	125	115	115	115	140	140	165	30
12	9	100	105	110	110	125	115	115	115	140	140	165	17
13	15	85	90	100	100	110	125	125	135	140	140	165	30
14	12	100	105	100	100	110	125	125	135	140	140	165	17
15	16	85	90	110	110	125	125	125	135	140	140	165	17
16	2	100	105	110	110	125	125	125	135	140	140	165	30

Fuente: Design Expert 12, 2019

### 3.3. Procedimiento para las pruebas físicas

Una vez obtenidas las muestras de material extruido se procede a realizar las pruebas físicas para comprobar el efecto de los factores establecidos en el diseño

experimental. Para ello nos dirigimos al proceso de inyección, de donde se obtienen probetas para cada procedimiento los que a su vez están basados en la norma internacional utilizada por la empresa.

### **3.3.1. Dureza (Shore A)**

Una vez inyectadas las probetas de dureza, es necesario que alcancen el equilibrio con el ambiente, por lo que se tiene un tiempo de ambientación de 96 horas. El método se basa en un penetrador que mide la profundidad de su penetración; para la medición, en las probetas se necesita un espesor de al menos 4mm, y se deben realizar 5 mediciones, en lo posible, en diferentes partes de la superficie para luego obtener un promedio, la lectura de la escala del dispositivo se realiza después de 15 segundos.

### **3.3.2. Flexión de Cañas**

Las probetas se obtienen mediante troquelado con un molde estandarizado de medidas 6.4X6.4 cm (dos por cada muestra). El objetivo de este ensayo es determinar la resistencia del material a la flexión continua durante 28 horas, hasta cumplir un total de 150.000 ciclos. Para ello es importante denotar la dirección de la inyección de la probeta, así como realizar el rayado de esta para su colocación en la máquina.

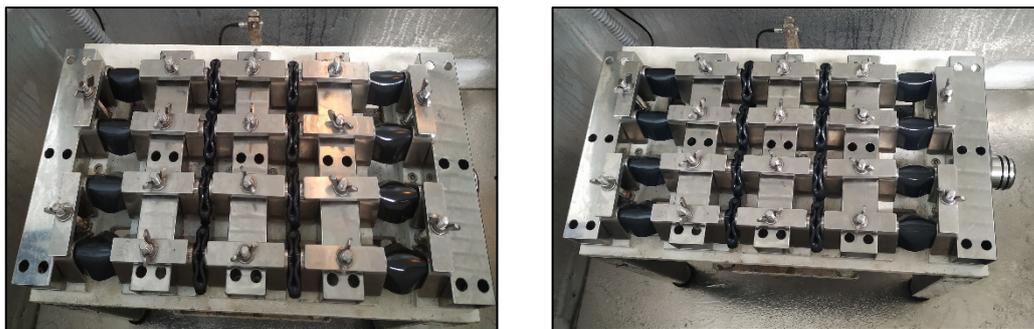
El flexómetro utilizado se encuentra dentro de un congelador horizontal, ya que la prueba se realiza a  $-5^{\circ}\text{C}$ , posee 16 espacios para colocar muestras, y mordazas metálicas para sostenerlas.

Primero se toman los espesores de las probetas, para luego colocarse de dos formas: paralelas al flujo de inyección y perpendiculares al flujo de inyección, por lo que son necesarias dos probetas estandarizadas por cada muestra. Además, es recomendable realizar tres ensayos para asegurar los resultados.

Una vez cumplidos los 150.000 ciclos, se extraen las probetas y se determina si existen o no fracturas en las líneas de flexión, en caso de que se observen, la probeta no pasa la prueba y de ser necesario, se realiza el proceso una vez más.



**Figura 16.** Flexómetro para resistencia a la flexión de polímeros



**Figura 17.** Orientación de las probetas para ensayo de flexión.

### 3.3.3. Resistencia a la abrasión

Para realizar esta prueba se basó el procedimiento en la Norma ISO4649:2010(E), la cual hace referencia a la determinación de la resistencia a la abrasión de materiales termoplásticos usando un dispositivo de tambor cilíndrico rotatorio. El proceso involucra la determinación de la pérdida de volumen durante la acción abrasiva de

frotar la muestra sobre una hoja de un grado de abrasión específico. (International Organization for Standardization , 2010).

Cada muestra se troquela mediante el dispositivo de la marca Black&Decker en forma cilíndrica, obteniéndose un diámetro de 16mm con una altura mínima de 6mm. De las muestras inyectadas, se obtienen tres probetas (número mínimo de mediciones según la norma).



**Figura 18.** Probetas inyectadas y troqueladas para realizar el ensayo de abrasión

Antes de iniciar la prueba, es necesario pesar las muestras y sacar su densidad, para lo cual puede utilizarse el proceso descrito en el apartado 3.2.6, y de la misma manera se toman los pesos al terminar la prueba. Es importante tomar en cuenta la temperatura a la que se realiza el ensayo, la cual no debe exceder los 23°C.

El índice de resistencia a la abrasión se expresa mediante la ecuación:

$$ARI = \frac{\Delta M_r \times f}{\rho_r} \quad [3]$$

Donde:

$\Delta M_r$  = diferencia entre la masa inicial y final

$f =$  factor de abrasión de la lija (previamente calculado)

$\rho_r =$  promedio de densidades de las 3 probetas

### 3.3.4. Índice de Fluidez

En este caso se utilizó parte de las muestras extruidas sin acondicionamiento previo, para este análisis es necesario conocer la densidad de la muestra a la temperatura de prueba (190°C), este dato se obtiene con la misma máquina al utilizar la opción "Density test". una vez estimado este valor, se pesan 11gr de muestra y se insertan en el cilindro precalentado, se compacta la muestra, como se observa en la figura 21, y se coloca el pistón para calentarla durante 240 segundos.

Luego de este intervalo de tiempo, se deja pasar el polímero por el dado inferior tomando el tiempo entre las marcas registradas en el pistón; se pesa el extruido y se calcula el MFI de la siguiente manera: (Ray-Ran Test Equipment Ltd., 2003)

$$MFI = \frac{\text{masa pesada}[\text{gr}] \times 600[\text{sec}]}{\text{tiempo registrado}[\text{sec}]} \quad [4]$$

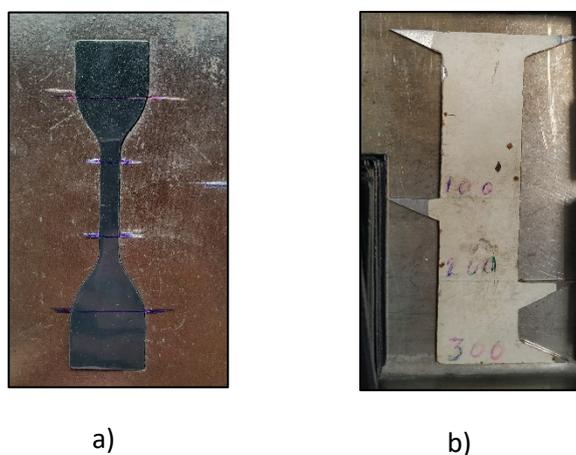


**Figura 19.** Proceso para la medición de índice de fluidez

### 3.3.5. Módulo 100% elongación

Junto con la elongación a la rotura del empeine, esta prueba se realiza de acuerdo con la norma ISO 37 a 23°C. Las probetas obtenidas de la inyección se troquelan con el molde estandarizado en forma dumbbell para realizar el rayado como

se indica en la figura 22. Por cada muestra se deben realizar 5 ensayos que consisten en colocar cada probeta en las mordazas, ajustando la altura sin causar tensión en ellas. Se determina la velocidad de descenso, se encera los valores de load y stroke y se da inicio a la prueba (International Organization for Standardization, 2017).



**Figura 20.** a) Rayado de la probeta para ensayo de tensión; b) Galga



**Figura 21.** Ubicación de la probeta en la máquina para ensayo de tensión

Con la galga posicionada en la primera línea de rayado, se observa el alargamiento hasta obtener el 100% (primera marca de la galga). Se continúa de esta manera anotando los valores de carga (load) cada vez que la probeta alcanza un alargamiento

indicado por la galga (200% y 300%). El proceso termina cuando la probeta sufre la ruptura total. Los valores obtenidos permiten calcular la elongación a la ruptura:

$$E_b = \frac{100(L_b - L_0)}{L_0} \quad [5]$$

Donde:

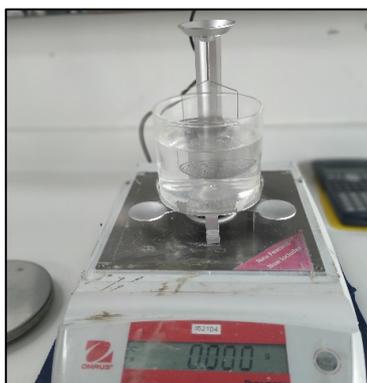
$E_b$  = *Elongación a la ruptura [adimensional]*

$L_b$  = *Longitud de la probeta a la ruptura [mm]*

$L_0$  = *Longitud inicial de la probeta [mm]*

### 3.3.6. Densidad

Para la determinación de la densidad de sólidos en agua, se utiliza el procedimiento especificado en el manual de usuario de la Balanza OHAUS. Para ello se arma el equipo mostrado en la figura 24; se recorta un pequeño trozo de la probeta colocándolo en el platillo superior, se registra el peso, encera la balanza y con la ayuda de un par de pinzas se lleva la muestra a la rejilla sumergida. El peso anterior se divide para el nuevo registro y el valor obtenido equivale a la densidad del sólido.



**Figura 22.** Equipo para la medición de densidad de sólidos

### 3.3.7. Densidad Aparente

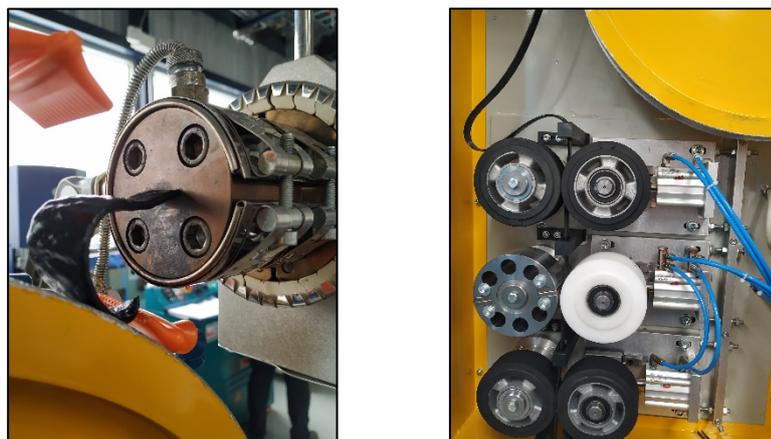
La densidad aparente es el peso de un material por unidad de volumen, incluyendo los espacios intersticiales del mismo. Para determinar esta magnitud se utiliza el aparato mostrado en la figura. Para iniciar la prueba se inserta el material en el cono con la parte inferior cubierta para luego dejar que caiga el material dentro del cilindro de volumen conocido. Inmediatamente se retira el exceso de material de la parte superior del cilindro sin agitarlo ni presionar, para finalmente pesarlo y dividir este valor para el volumen. (American Society for Testing and Materials, 2001)



**Figura 23.** Equipo utilizado para ensayo de Densidad Aparente

### Viscosidad

La viscosidad depende de algunos factores como la naturaleza, composición y temperatura del material. Para su medición se utiliza un reómetro de troquel de hendidura, el cual posee un canal de flujo rectangular y está conectado a un tornillo extrusor.



a)

b)

**Figura 24.** Extrusor Ramponi Angelo. a) Dado de salida, b) Sistema de rodillos y cortador

Se enciende la máquina y se activan las temperaturas de las zonas, ajustando a los valores deseados. Una vez estabilizado el sistema, se ajustan los tornillos del extrusor y la termocupla superior. Se carga la muestra, y arrancamos el extrusor. El traino y blower pueden accionarse una vez que salga el material extruido.

El material se introduce por la tolva y se traslada hacia el tornillo extrusor, hasta salir por la abertura rectangular que se observa en a figura; el perfil extruido se dirige a un sistema de rodillos para su enfriamiento y corte sin posibilidad de deslizarse evitando deformaciones. Con un cronómetro se establece el número de probetas cortadas en un minuto.

Los datos recogidos por la máquina son extraídos al ordenador siguiendo el procedimiento indicado en el manual de usuario. (Plasticaucho Industrial S. A., 2019)

- Pesar las probetas obtenidas en un minuto (caudal másico)
- Determinar la densidad del compuesto (según el apartado 3.2.6)
- Obtener los datos de presiones y temperaturas de fusión de la máquina.

Para el cálculo de la viscosidad dinámica del polímero se establece la ecuación propuesta por (Rauwendaal, 1994), en donde se indica que, para un reómetro con canal de flujo rectangular, la tasa de cizallamiento se define como:

$$\gamma_{aw} = \frac{6\dot{V}}{H^2W} \quad [sec^{-1}] \quad [6]$$

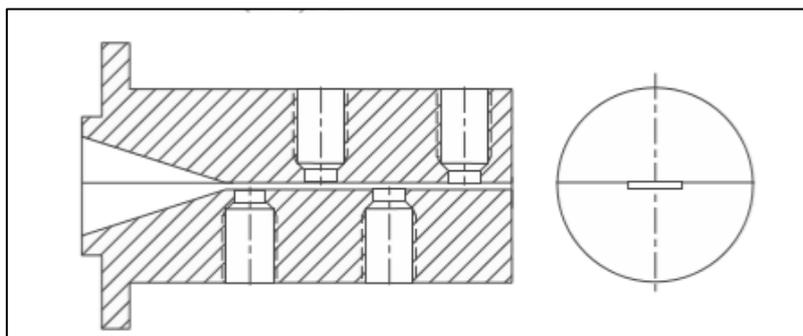
Donde:

$\gamma_{aw}$  = Taza de cizallamiento

$\dot{V}$  = Caudal volumétrico ( $mm^3/sec$ )

$H$  = Ancho del canal ( $mm$ )

$W$  = Largo del canal ( $mm$ )



**Figura 25.** Geometría del canal de salida

Fuente: (Rauwendaal, 1994)

El estrés de cizallamiento en la pared puede determinarse con el diferencial de presión obtenido de la máquina:

$$\tau_w = -\frac{dP H}{dz 2} \quad [7]$$

Donde:

$\tau_w$  = Estrés de cizallamiento

$$\frac{dP}{dz} = \text{Diferencial de presión}$$

La viscosidad puede determinarse tomando en cuenta que es el cociente entre el estrés de cizallamiento y la tasa de cizallamiento:

$$\eta = \frac{\tau_W}{\dot{\gamma}_{aw}} = \frac{H^3 W dP}{12 V dz} \quad [Pa * sec] \quad [8]$$

Para obtener el caudal volumétrico, utilizamos los valores de caudal másico (gr/sec) y densidad (gr/m<sup>3</sup>) indicados anteriormente:

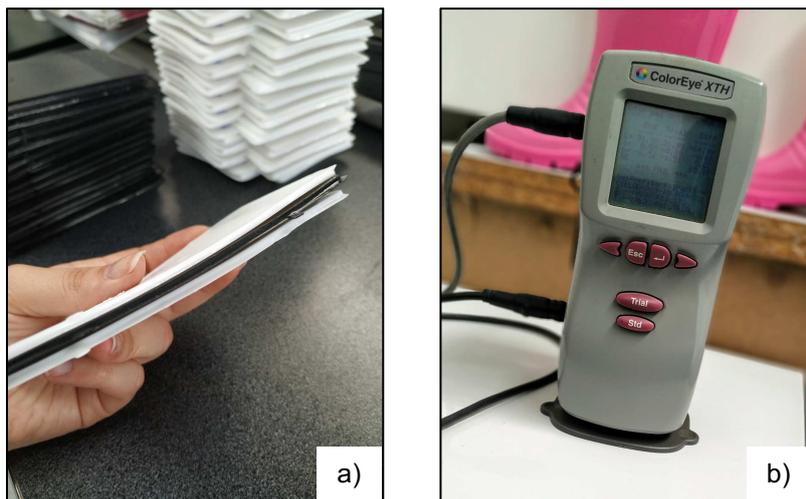
$$\dot{V} = \frac{\dot{m}}{\delta} \quad [9]$$

### 3.3.8. Migración de Color

Las probetas de compuesto negro se cubren con probetas de PVC blanco y se colocan entre dos vidrios para asegurar la misma compresión en todos. Se introducen en el horno a 105°C durante 2 horas, luego se toma la probeta blanca del tope y se lleva al espectrofotómetro.

El instrumento mide el color de una probeta sometida al ensayo y lo compara con el color de un material sin tratar. Se calculan las coordenadas del espacio cromático CIELAB de las dos probetas para convertirlas en índices de escala de grises.

Este análisis permite observar si en la probeta blanca existe una migración considerable de color desde la probeta negra. Los valores se miden mediante el software del equipo en un rango de 1 a 5, siendo de 4-5 aceptable y menor a 3 crítico para la migración.



**Figura 26.** a) Combinación de probetas para ensayo de migración de color. b) Espectrofotómetro ColorEye XTH



**Figura 27.** Resultado del ensayo de migración de color

### 3.3.9. Análisis Térmico

El análisis térmico es un conjunto de pruebas que ayudan a comprender el comportamiento del polímero a una temperatura específica. Es necesario debido a que el procesamiento del polímero se da a elevadas temperaturas, principalmente la inyección, además que la dureza, densidad y cantidad de plastificante de los

compuestos reciclados y recuperados varía en gran medida, dificultando el análisis del compuesto.

### a) Plasticidad

Para iniciar la prueba de plasticidad, se ingresan los valores de temperatura para cada zona (130°C), las revoluciones (70 rpm) y el tiempo total de la prueba (6min). La cantidad de muestra a utilizar depende de la densidad, y se calcula de la siguiente manera:

$$m = \rho \times L \times V \quad [10]$$

Donde:

$m = \text{Masa de polímero [gr]}$

$\rho = \text{Densidad del polímero [gr/cm}^3]$

$L = \text{Porcentaje de llenado de la cámara } 0.85 [X100\%]$

$V = \text{Volumen de la cámara } 69 [\text{cm}^3]$

Reemplazando los valores:

$$m = \rho \times 0.85 \times 69$$

$$m = 58.65\rho$$

Se coloca la muestra a través del embudo y al llegar al primer minuto se baja el pistón para asegurar la plastificación de la muestra. A medida que transcurre la prueba, se observa en el ordenador la formación de la curva de plasticidad, con valores de torque [Nm], temperatura [°C] y revoluciones de los tornillos [rpm]. Una vez

terminada la prueba, se observa el estado de la muestra plastificada para describir si su mezclado es uniforme o no al igual que su apariencia en general.

Se comparan las curvas obtenidas de torque (M), temperatura de fusión (TM) y energía (E) como función del tiempo de prueba.



**Figura 28.** Mezclador Haake para prueba de plasticidad

### **b) Estabilidad Térmica Dinámica**

Se procede de forma similar al apartado anterior, con algunas variaciones: la temperatura aumenta a 190°C y las revoluciones cambian a 65 rpm. Esta prueba se realiza durante 90 minutos y consiste en obtener una pequeña muestra de polímero cada 4 minutos hasta alcanzar los 20 minutos de prueba y a partir de ello, obtenerla cada 10 minutos. El objetivo es observar la resistencia del PVC a altas temperaturas por un período de tiempo considerable, similar al que mantiene durante el proceso de inyección.

Se obtiene la curva de estabilidad del compuesto (torque vs. tiempo) y el análisis finaliza cuando el valor de torque aumenta hasta 3 [Nm] que indica cuando el polímero se descompone totalmente.

### **c) Análisis Termogravimétrico**

El objetivo del Análisis Termogravimétrico es conocer la estabilidad y composición del material estudiado. Para ello se utiliza una termobalanza que registra el cambio de masa como una función de la temperatura o el tiempo, bajo un ambiente controlado. El resultado es una gráfica que muestra la descomposición del analito (American Society for Testing and Materials, 2003). Los valores de temperaturas fueron: 40-200°C el primer escalón, 200-600°C, el segundo escalón y 600-750°C el tercero.

### **d) Calorimetría Diferencial de Barrido**

Para este análisis se crea un método dinámico, siguiendo la norma ASTM D3418-03, empleándose como gas de purga nitrógeno a una velocidad de 50ml/min y una tasa de calentamiento de 10°C/min. Los pellets de cada muestra a utilizar se cortan de tal manera que en el crisol de aluminio de 40 uL se alcance un peso de 14 a 15 mg. Se utilizó una cápsula vacía como referencia. La temperatura de arranque se estableció en -10°C debido a que se desconoce la cantidad de plastificante y se desea borrar cualquier historial térmico, y la final fue de 300°C.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS

#### 4.1. Análisis previo de la máquina extrusora.

Se analizó el compuesto negro extruido de la máquina BA13 mediante un muestreo según la Norma Técnica Colombiana NTC-ISO2859-1. Las pruebas realizadas sobre las muestras indicaron que existe variación entre los compuestos obtenidos de las máquinas que extruyen el compuesto negro; el extrusor BA13 presenta diferencias reológicas significativas (MFI y viscosidad dinámica) por lo que durante la inyección se obtiene un alto número de botas que deben reprocesarse.

El extrusor BA13 posee dos tornillos contra-rotatorios con una relación L/D de 26, la máquina posee un sistema de filtros que evitan el paso de contaminantes presentes en el compuesto de PVC reciclado y recuperado, sin embargo, esta naturaleza de la materia prima es variante, lo que representa mayor gasto de filtros y contaminación presente en el producto final.

Ya que el software de la máquina permite obtener información sobre los parámetros utilizados (temperatura, velocidades, presiones, etc.) y paros de la máquina, se tomaron datos de la producción de PVC FR durante 4 semanas. Esto nos permite diagnosticar problemas de la maquinaria, consumo de energía, problemas operacionales, y cambio de compuestos (FR a FRC y viceversa). Los datos principales son presión de fusión y amperajes, ya que estos valores aumentan a medida que se llenan los filtros evitando el paso de material. Una alarma sonora indica cuando la presión ha alcanzado valores superiores a los 180 Bar, haciendo necesario el cambio.

Las siguientes gráficas indican la variación de viscosidad en cada turno por jornada laboral durante dos meses. Los valores de viscosidad se obtuvieron utilizando la ecuación propuesta por (Rauwendaal, 1994) para la obtención del caudal en un tornillo extrusor de planta. Ya que conocemos el caudal de la máquina, pero no la viscosidad dinámica del compuesto, despejando se obtiene la ecuación:

$$\eta = \frac{-2h^3\pi D \sin^2\theta \Delta P}{12L(2Q - \pi^2 D^2 (\sin\theta \cos\theta) h N)} \quad [11]$$

Donde:

$D$  = Diámetro del Tornillo (m)

$h$  = Profundidad del canal (m)

$\theta$  = Ángulo del filete (°)

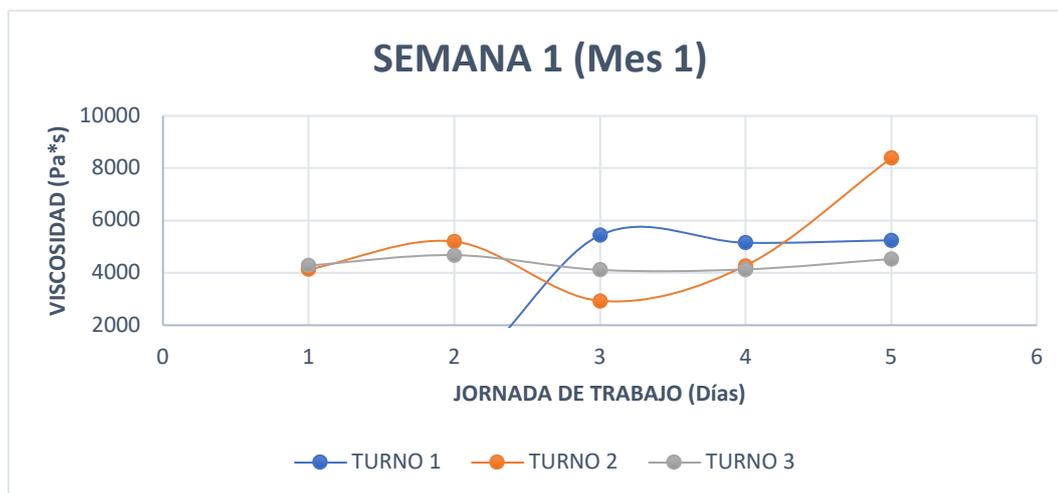
$\Delta P$  = Diferencia de presión (Pa)

$N$  = Velocidad del tornillo (rps)

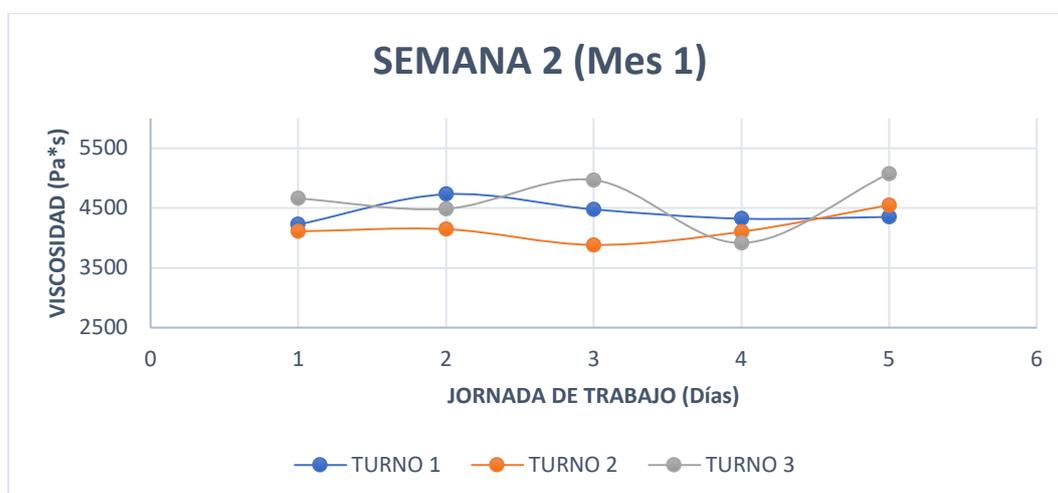
$L$  = Longitud del tornillo (m)

$Q$  = Caudal (m<sup>3</sup>/s)

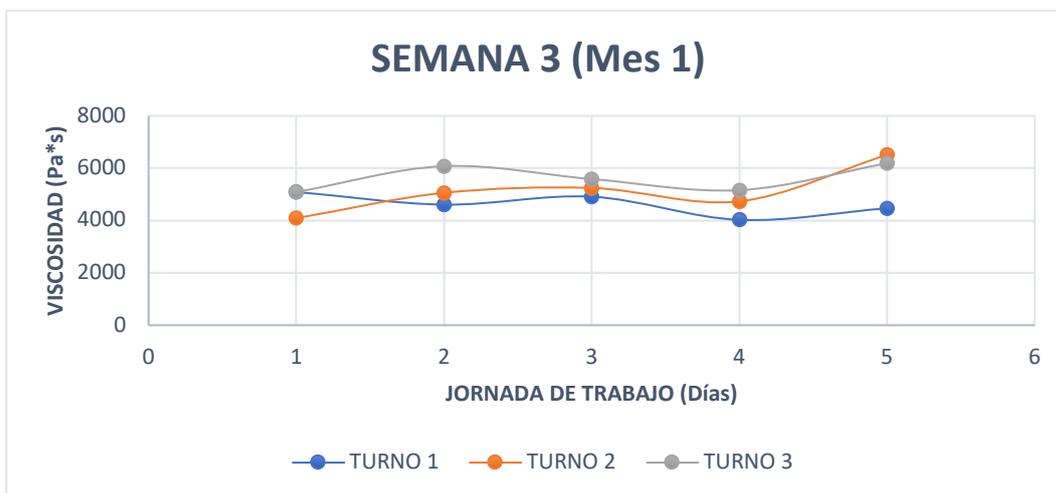
$\eta$  = Viscosidad dinámica (Pa\*s)



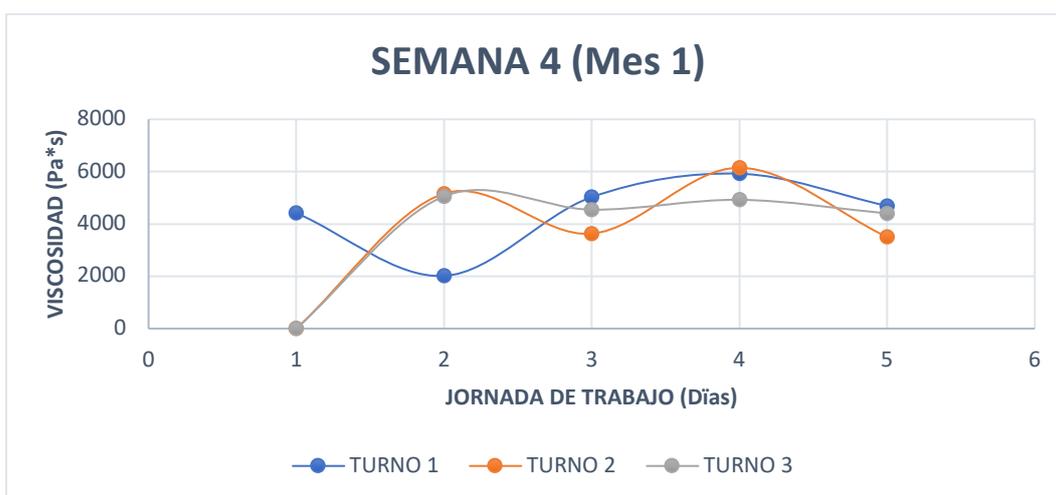
**Figura 29.** Viscosidades del compuesto FR en la primera semana del mes 1



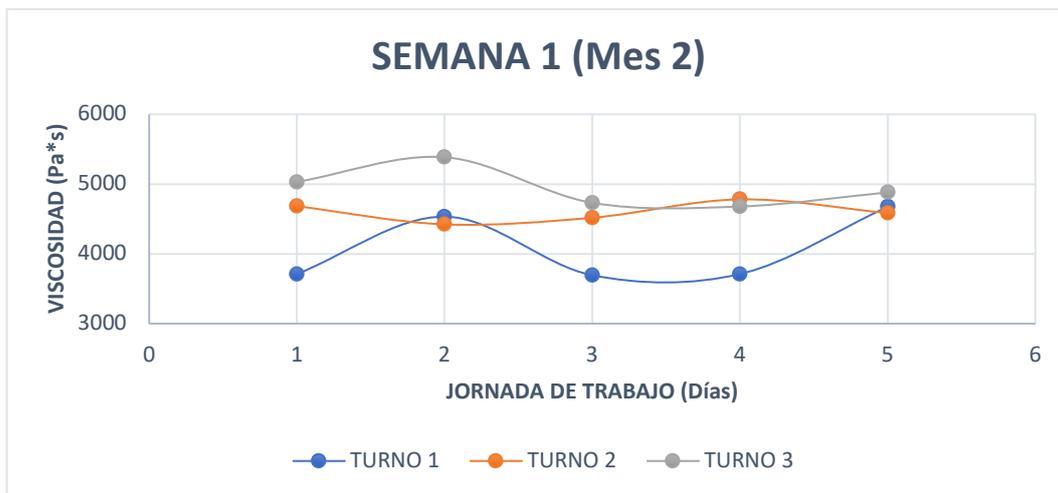
**Figura 30.** Viscosidades del compuesto FR en la segunda semana del mes 1



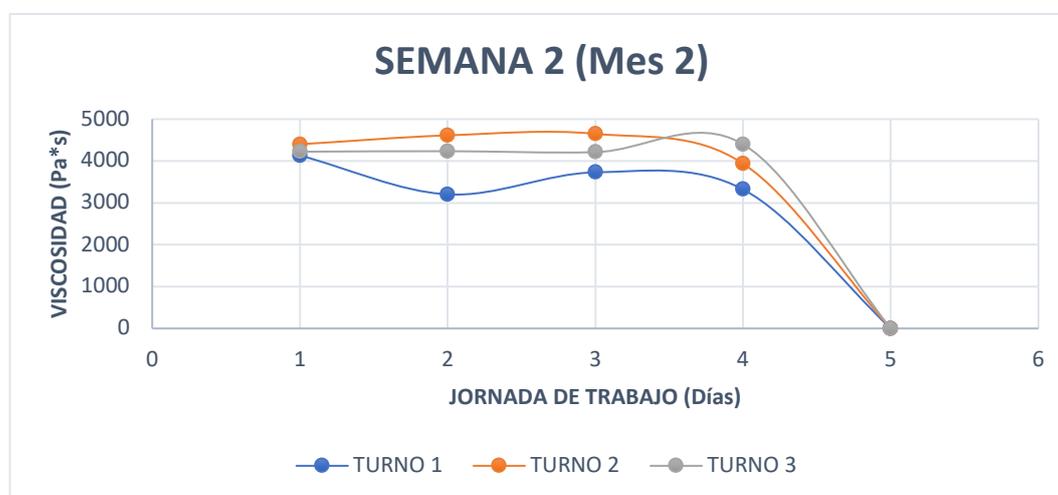
**Figura 31.** Viscosidades del compuesto FR en la tercera semana del mes 1



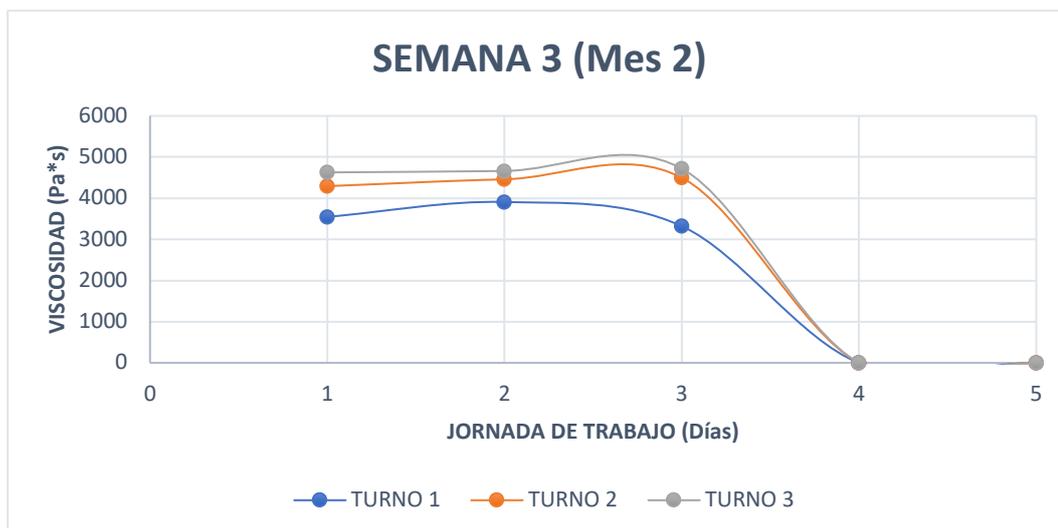
**Figura 32.** Viscosidades del compuesto FR en la cuarta semana del mes 1



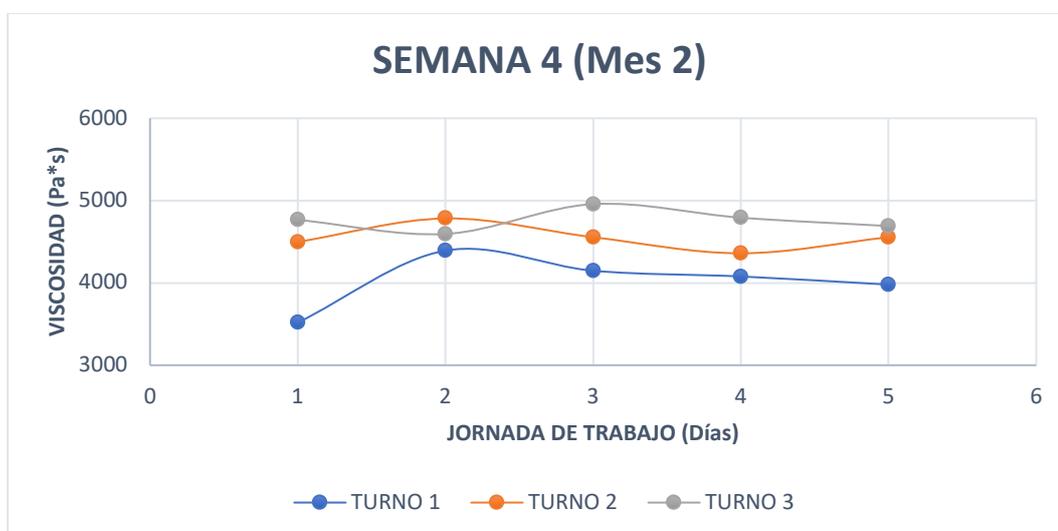
**Figura 33.** Viscosidades del compuesto FR en la primera semana del mes 2



**Figura 34.** Viscosidades del compuesto FR en la segunda semana del mes 2

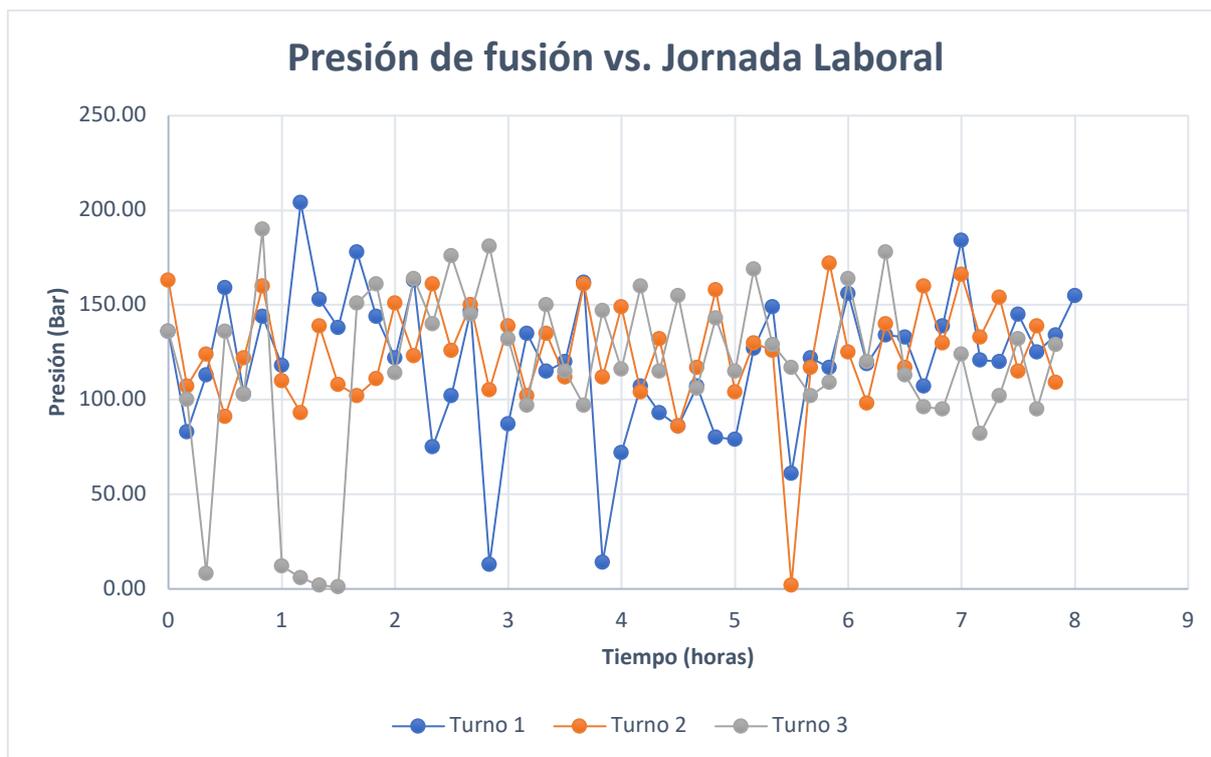


**Figura 35.** Viscosidades del compuesto FR en la tercera semana del mes 2

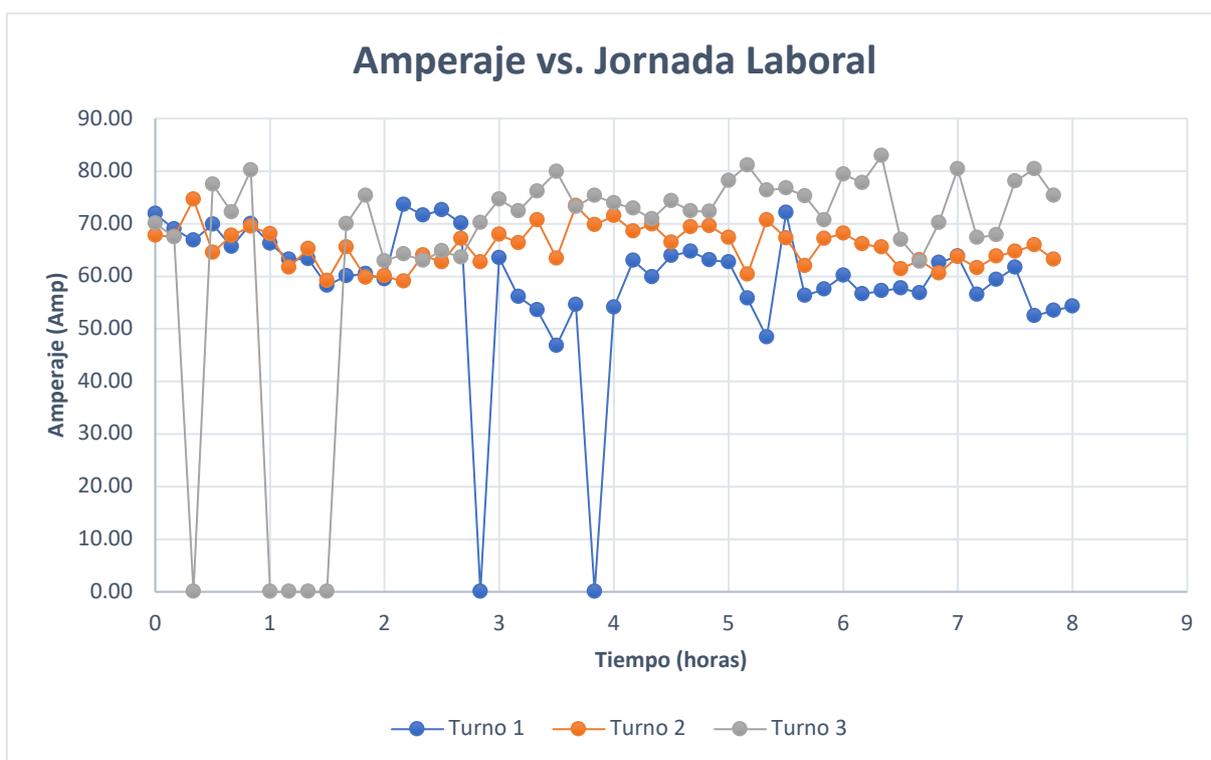


**Figura 36.** Viscosidades del compuesto FR en la cuarta semana del mes 2

Las siguientes gráficas muestran la variación de amperaje y presión durante la jornada de trabajo, Los valores de cero indican paros de máquina debido a limpieza o problemas en la maquinaria, los valores bajos indican los cambios de filtro.



**Figura 37.** Variación de la presión de fusión durante la jornada laboral



**Figura 38.** Variación del amperaje durante la jornada laboral

## 4.2. Resultados de las Pruebas

### a) Valores obtenidos de la máquina BA13

En las siguientes tablas se muestra los resultados de las pruebas físicas realizadas para el diseño experimental utilizado. En la tabla 3 se indica el caudal calculado en planta, así como los filtros usados por hora, promedios de amperaje y presiones. La tabla 4 indica los resultados de las pruebas físicas: densidad, viscosidad, densidad aparente y MFI; y la tabla 5 es una continuación con las pruebas de abrasión, flexión de cañas, migración de color, estabilidad térmica dinámica. Finalmente, la tabla 6 muestra los valores de las pruebas de: plasticidad, módulo 100% elongación, desgarre y dureza.

Los valores de filtros usados resaltados con rojo (tabla 3), indican un número muy alto de filtros, en la figura 39 se observa el estado de las mallas metálicas en las pruebas con mayor cantidad de filtros; lo que se observa es un material que no se ha mezclado bien, por lo que su paso al cabezal del tornillo se da sólo por presión, mas no por movimiento del material. En el caso del caudal en planta, se resaltan los valores bajos, que en su mayoría coinciden con el número alto de filtros, ya que mientras más filtros se use, quiere decir que el material se homogeniza menos y pasa menor cantidad al cabezal y cortador, disminuyendo el caudal. Los valores bajos también pueden deberse a la naturaleza de la materia prima, es decir cantidad de impurezas. Este parámetro se mide durante la producción, se toma una muestra durante un tiempo específico a medida que el producto cae al contenedor. Esto se realiza al menos tres veces durante la corrida para tomar en cuenta posibles variaciones.

**Tabla 3.**

*Cantidad de filtros, caudal, presión y amperaje en la máquina extrusora durante cada corrida del DOE*

PRUEBA	FILTROS USADOS/hr	CAUDAL (PLANTA) (Kg/hr)	PRESIÓN (Bar)	AMPERAJE (A)
P1	2	376.22	139	82.6
P2	2	403.48	132	91.6
P3	5	430.22	152	77.3
P4	4	389.85	153	88.6
P5	2	380.42	155	81.1
P6	2	376.74	149	86.3
P7	5	362.52	147	82.5
P8	3	389.70	155	84.9
P9	3	456.66	145	91
P10	7	371.70	150	74.1
P11	5	474.48	145	79.7
P12	2	421.74	134	88.5
P13	4	397.98	172	65.8
P14	5	338.40	131	76.5
P15	13	380.16	139	92.0
P16	4	433.98	160	62

*b) Valores obtenidos de las pruebas físicas y mecánicas*

En la tabla 4 los valores de viscosidad resaltados con azul indican cercanía al valor de viscosidad del compuesto virgen extruido (3869.71 Pa\*s) sin embargo, a pesar de que el valor de la prueba 15 (3551.20 Pa\*s) es bajo, no se toma en cuenta debido a

la cantidad de filtros por hora utilizados (tabla 3). Finalmente, los MFI resaltados con rojo son bajos con respecto a los indicados por la norma (American Society for Testing and Materials, 2010).

**Tabla 4.**

*Resultados de las pruebas de laboratorio*

PRUEBA	DENSIDAD g/cc	VISCOSIDAD (Pa*s)	DENSIDAD APARENTE (g/cc)	MFI @190°C (gr/10min)
P1	1.19	5,228.48	0.60	44.1
P2	1.21	4,614.25	0.62	49.2
P3	1.20	4,739.48	0.60	47.2
P4	1.21	4,198.22	0.62	50.1
P5	1.20	4,426.33	0.58	49.4
P6	1.20	4,531.04	0.62	51.2
P7	1.19	4,507.74	0.62	48.6
P8	1.20	4,510.97	0.62	50.9
P9	1.21	4,342.09	0.57	48.1
P10	1.20	3,935.10	0.60	47.5
P11	1.21	4,219.85	0.62	43.6
P12	1.21	4,683.84	0.62	49.7
P13	1.20	3,799.19	0.63	43.8
P14	1.21	4,153.10	0.61	44.7
P15	1.20	3,551.20	0.59	50.4
P16	1.21	4,540.83	0.61	46.6

**Tabla 5.***Resultados de las pruebas de laboratorio*

PRUEBA	ABRASIÓN (mm <sup>3</sup> )	FLEXIÓN CAÑAS	MIGRACIÓN DE COLOR (Rating)	ETD (min)
P1	152.6	PASA	4-5	65
P2	167.2	PASA	4-5	66
P3	127.3	PASA	4-5	64
P4	173.5	PASA	4-5	67
P5	184.2	PASA	3-4	64
P6	163.2	PASA	4	70
P7	151.4	PASA	4-5	69
P8	164.3	PASA	4-5	69
P9	161.4	NO PASA	4	69
P10	171.8	PASA	4-5	57
P11	170.2	PASA	3	60
P12	159.6	PASA	4	67
P13	170.9	NO PASA	4	65
P14	162.9	PASA	3-4	61
P15	175.1	NO PASA	4	65
P16	181.5	NO PASA	4-5	66

Para la tabla 5, en la prueba de flexión de cañas son 4 las muestras que no pasaron. Para ello se realizaron los ensayos tres veces para eliminar la posibilidad de fallos por colocación de las probetas en la máquina. La prueba 9 a pesar de utilizar un número de filtros bajo (tabla 3) y tener un caudal (tabla 3) y viscosidad (tabla 4) aceptables, no pasa la prueba de flexión de cañas.

Los niveles de migración de color de las muestras son bajos, ya que son pocas las que presentan valores no aceptables, al igual que en la estabilidad térmica dinámica. Finalmente, los valores presentados en la tabla 6 se encuentran dentro de los rangos aceptables por las normas e instructivos utilizados por la empresa. Los valores de plasticidad (torque) tomados a los 330 segundos, muestran cierta variación para las pruebas 11, 13, 15 y 16.



a)

b)

**Figura 39.** Estado de los filtros de las pruebas. a) prueba 10 y b) prueba 16

**Tabla 6.***Resultados de las pruebas de laboratorio*

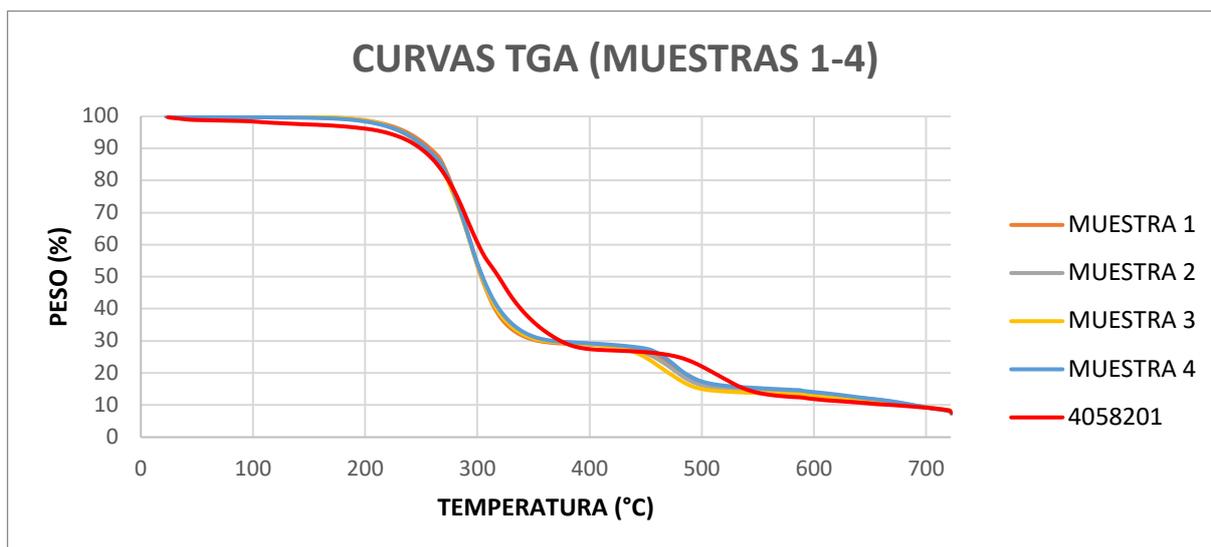
<b>PRUEBA</b>	<b>PLASTICIDAD (N*m)</b>	<b>MÓDULO 100% (MPa)</b>	<b>ELONGACIÓN (%)</b>	<b>DESGARRE KN/m</b>	<b>DUREZA (Shore A)</b>
<b>P1</b>	7.80	4.8	388	36.33	59.9
<b>P2</b>	7.80	4	390	34.50	58.4
<b>P3</b>	7.40	4.4	404	34.23	56.6
<b>P4</b>	7.40	4.4	366	33.32	57.0
<b>P5</b>	7.40	4	405	32.01	57.0
<b>P6</b>	7.40	4.1	390	32.54	57.1
<b>P7</b>	7.40	4.3	390	32.93	58.0
<b>P8</b>	7.40	4.3	395	31.88	57.3
<b>P9</b>	7.50	4.8	300	31.88	57.0
<b>P10</b>	7.40	4.1	390	30.58	57.0
<b>P11</b>	6.80	4.5	365	31.10	58.2
<b>P12</b>	7.50	4.4	390	31.10	57.8
<b>P13</b>	7.30	4.9	325	32.80	58.3
<b>P14</b>	7.50	4.4	340	32.93	58.7
<b>P15</b>	7.30	4.6	340	33.19	58.0
<b>P16</b>	7.10	4.6	340	31.62	57.7

c) Resultados de los análisis TGA y DSC

Para el análisis térmico (DSC y TGA), se procesaron las muestras con un molino manual para homogenizar el compuesto. Las gráficas de DSC muestran las temperaturas de transición vítrea, lo cual nos da una idea de cómo varía la cantidad de plastificante de muestra a muestra. Por otro lado, las gráficas del análisis termogravimétrico indican la pérdida de masa de las muestras; además se compara con el compuesto virgen, el cual contiene 88 PHR de plastificante.

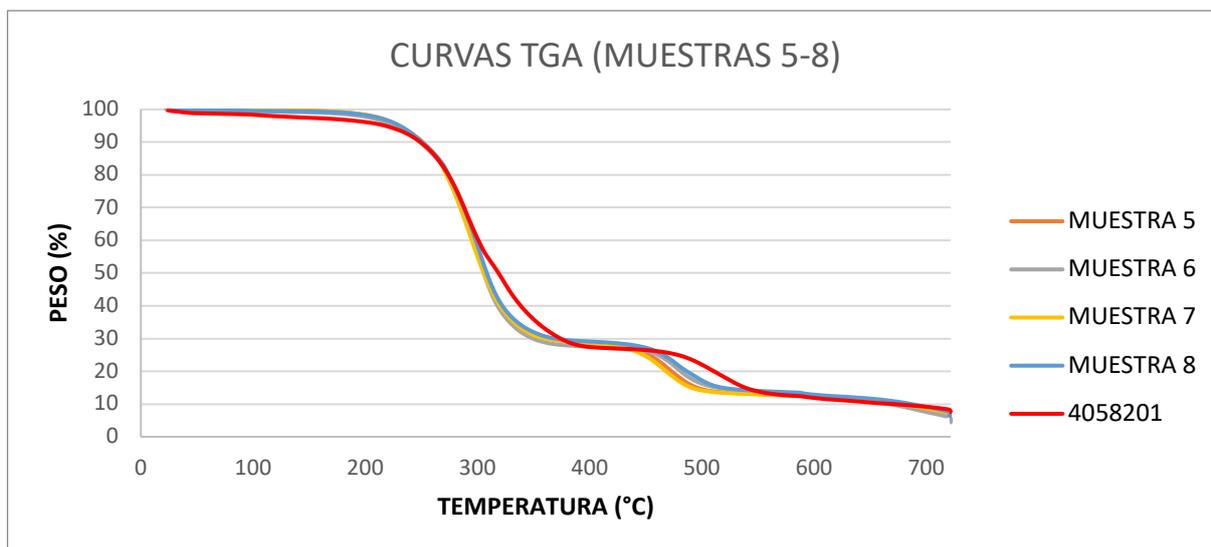
La figura 40, compara los resultados de pérdida de masa de las muestras 1 hasta las 4 vs el compuesto virgen (4058201); este último se utiliza como referencia observándose que pierde humedad a los 107.46 °C y la primera inflexión ocurre a los 207.09°C la cual puede indicar la volatilización del plastificante. Desde los 343.5°C hasta los 483.89°C la masa se mantiene constante para iniciar la nueva inflexión, llegando al 25.493% de masa e indicando la pérdida de cargas pesadas como estabilizantes y carbonato de calcio; terminando con un 7.182% que hace referencia al porcentaje de cenizas del compuesto.

Las tendencias de las 4 primeras muestras son similares entre sí, pero muestran varias diferencias al compararlas con el compuesto virgen, ya que en el segundo escalón de temperatura la masa se mantiene constante desde los 361.54°C hasta los 447.15 con un 27.44% en masa promedio. La muestra 4 tiene el menor porcentaje de ceniza, con un 6.83%.



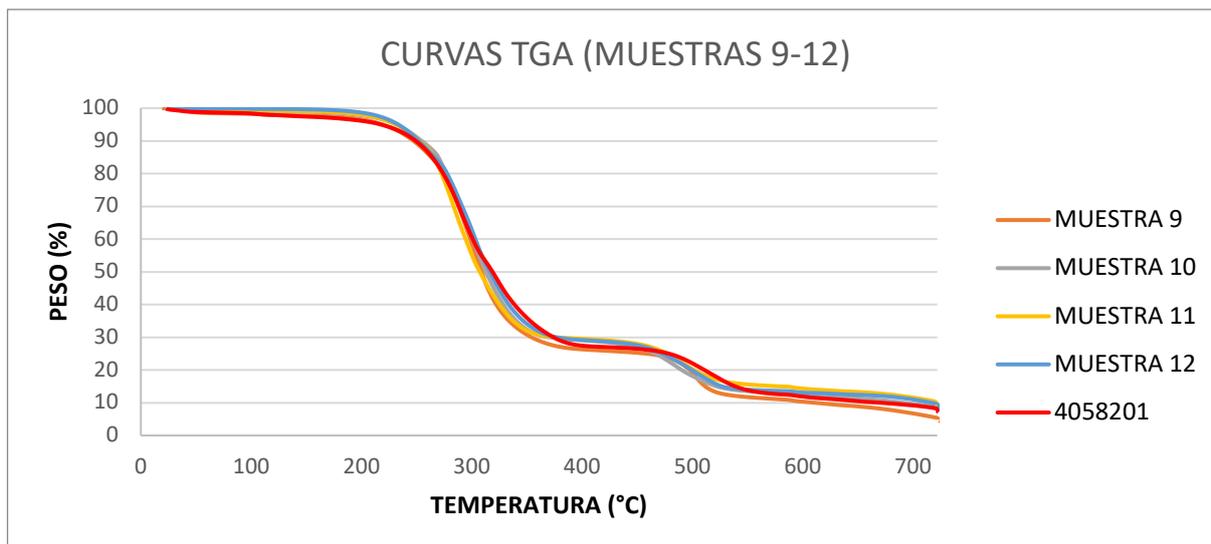
**Figura 40.** Análisis Termogravimétrico de las muestras 1 hasta la 4 comparadas con el compuesto virgen 4058201

La siguiente figura compara las muestras 5 hasta la 8 con el mismo compuesto virgen (4058201), mostrándose una tendencia similar a la anterior. Sin embargo la muestra 6 tiene menor porcentaje de cenizas que la muestra 4 (4.41%).



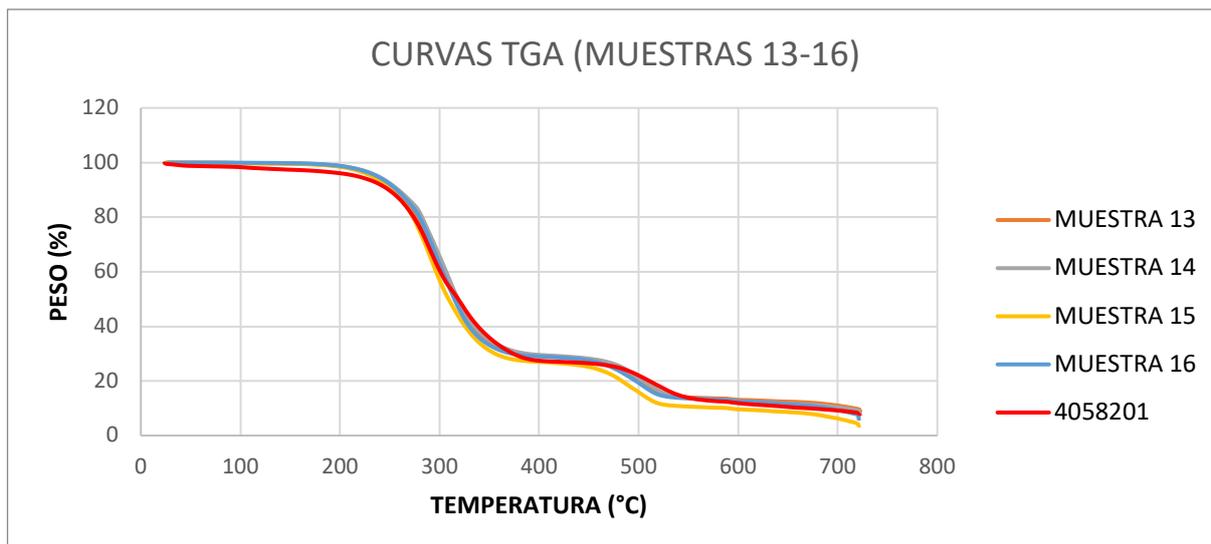
**Figura 41.** Análisis Termogravimétrico de las muestras 5 hasta la 8, comparadas con el compuesto virgen 4058201

A continuación se indican las curvas TGA para las muestras 9 hasta la 12 de igual manera comparadas con el compuesto virgen. Para este caso las tendencias tienen mayor similitud y la muestra 9 presenta menor porcentaje de cenizas que en casos anteriores (3.51%).



**Figura 42.** Análisis Termogravimétrico de las muestras 9 hasta la 12, comparadas con el compuesto virgen 4058201

Finalmente se indica la gráfica para las muestras 13 hasta la 16 vs. el compuesto virgen, se tiene una tendencia similar al caso anterior pero una muestra con menor porcentaje de cenizas (muestra 15 con 2.37%).



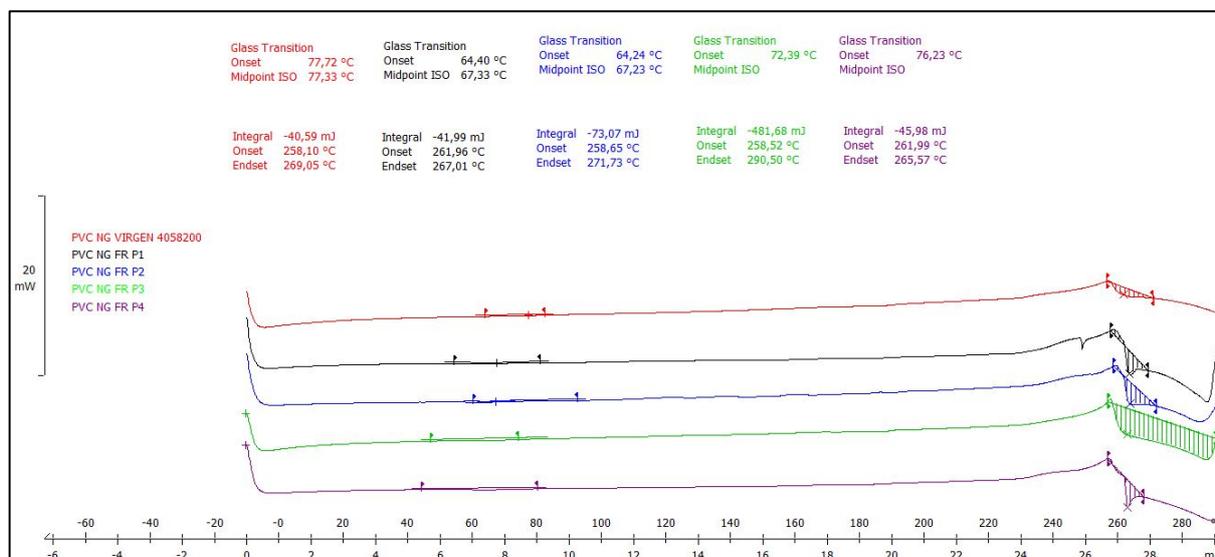
**Figura 43.** Análisis Termogravimétrico de las muestras 13 hasta la 16, comparada con el compuesto virgen 4058201

En la siguiente tabla se indica un resumen de los valores de pérdida de masa y la cantidad de ceniza presente en las muestras.

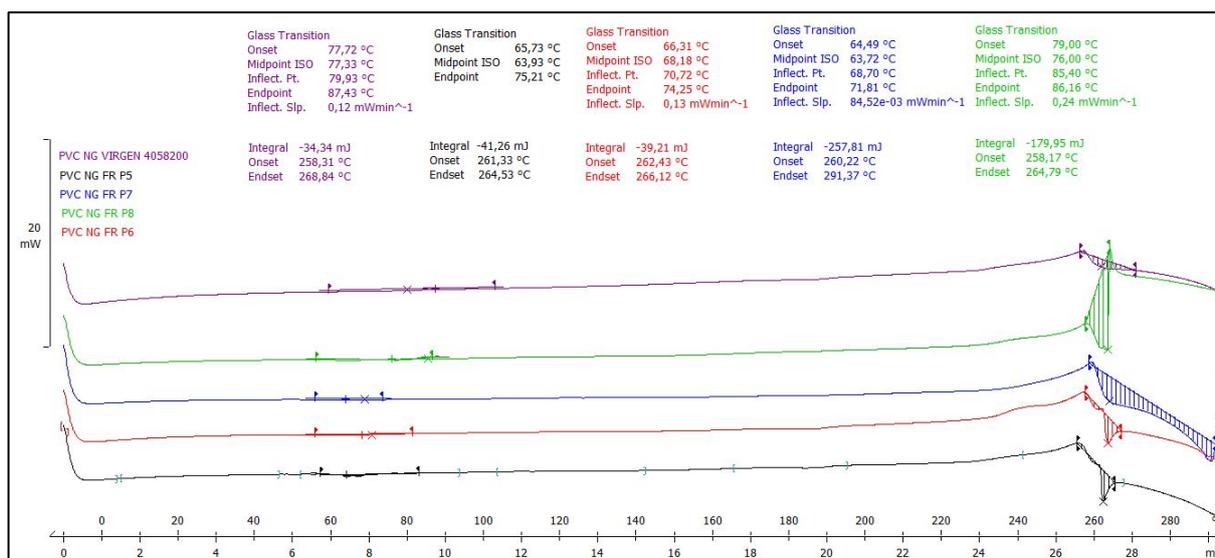
**Tabla 7.***Porcentaje másico de agua y ceniza presente en las muestras*

<b>MUESTRA</b>	<b>% PESO DE AGUA*</b>	<b>% PESO DE CENIZA</b>
<b>P1</b>	0.154	7.38
<b>P2</b>	0.192	7.08
<b>P3</b>	0.073	7.341
<b>P4</b>	0.319	6.829
<b>P5</b>	0.285	6.122
<b>P6</b>	0.621	4.408
<b>P7</b>	0.329	5.364
<b>P8</b>	0.466	5.985
<b>P9</b>	1.718	3.508
<b>P10</b>	0.819	7.207
<b>P11</b>	0.653	8.405
<b>P12</b>	0.186	7.725
<b>P13</b>	0.186	7.725
<b>P14</b>	0.12	7.253
<b>P15</b>	0.219	2.377
<b>P16</b>	0.026	5.485
<b>VIRGEN</b>	1.637	6.378
<b>COMP</b>	0.475	6.31

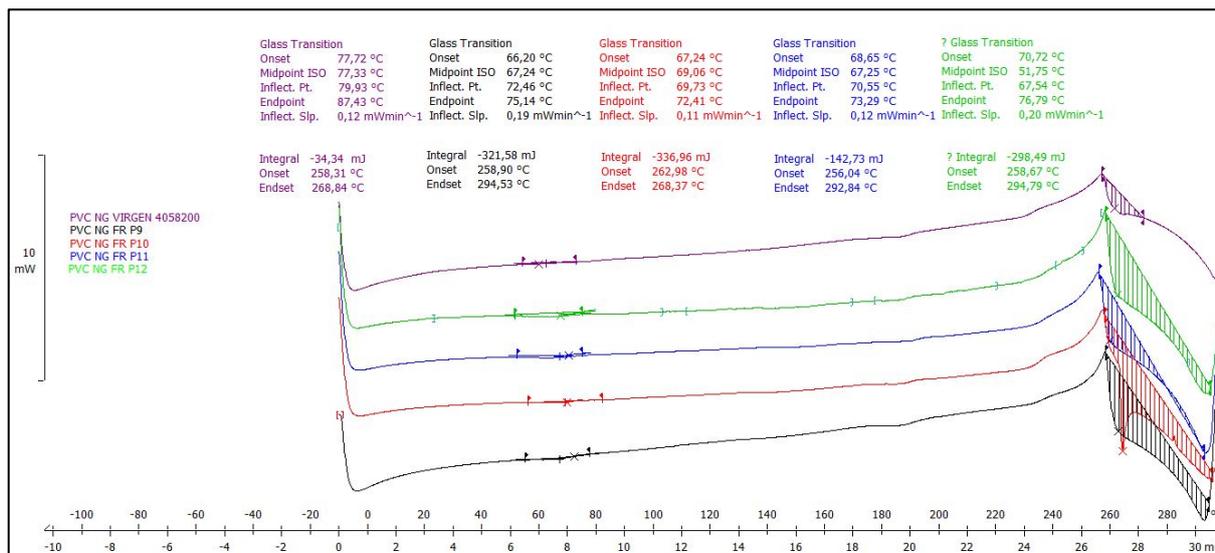
A continuación se muestran los resultados de las curvas DSC para cada muestra, y su comparación con el compuesto virgen producido por la empresa.



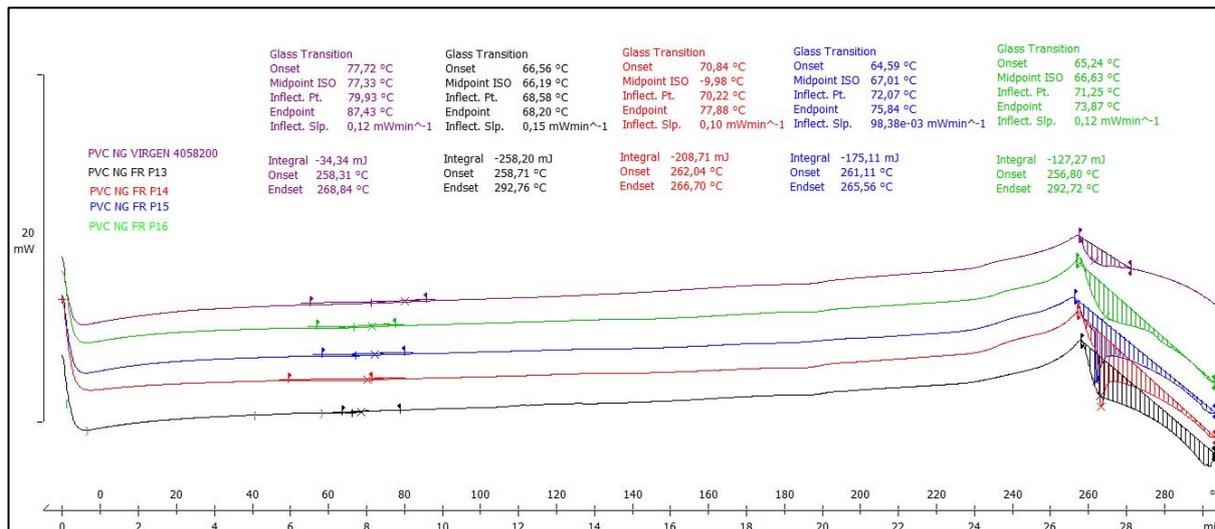
**Figura 44.** DSC de las muestras 1 hasta la 4, comparadas con el compuesto virgen



**Figura 45.** DSC de las muestras 5 hasta la 8, comparadas con el compuesto virgen



**Figura 46.** DSC de las muestras 9 hasta la 12, comparadas con el compuesto virgen



**Figura 47.** DSC de las muestras 13 hasta la 16, comparadas con el compuesto virgen

La tabla 7 indica los valores obtenidos de la temperatura de transición vítrea de las muestras. La empresa utiliza un plastificante en el proceso de extrusión de compuesto de PVC FR cuya dosificación está en función de la fórmula utilizada; sin embargo se debe tomar en cuenta que la materia prima utilizada a pesar de tener historial térmico,

sí posee cierta cantidad de plastificante remanente. Es por ello que se espera valores menores a los del compuesto virgen.

Según las tendencias de las gráficas DSC, la fusión del compuesto se da aproximadamente en un rango de 175 a 182 °C, para después pasar a la cristalización del compuesto y finalizar con su descomposición.

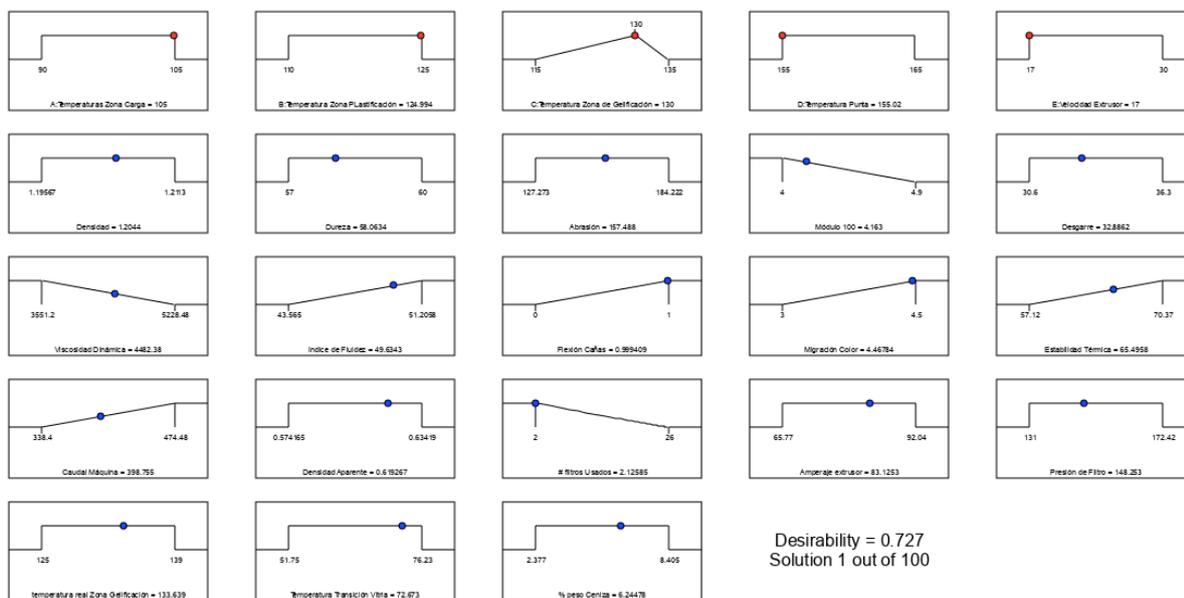
**Tabla 8.**

*Resumen de los valores de Temperatura de transición vítrea de las muestras*

<b>MUESTRA</b>	<b>GLASS TRANSITION</b>
<b>P1</b>	67.33
<b>P2</b>	67.23
<b>P3</b>	72.39
<b>P4</b>	76.23
<b>P5</b>	63.93
<b>P6</b>	68.18
<b>P7</b>	63.72
<b>P8</b>	76.00
<b>P9</b>	67.24
<b>P10</b>	69.06
<b>P11</b>	67.25
<b>P12</b>	51.75
<b>P13</b>	66.19
<b>P14</b>	70.22
<b>P15</b>	67.01
<b>P16</b>	66.63
<b>COMP</b>	70.02
<b>VIRGEN</b>	77.33

### 4.3. Resultados del Diseño Experimental

Se analizaron las interacciones entre los factores y las respuestas ingresadas en el programa Design Expert para la obtención de los valores de comprobación del diseño experimental, obteniéndose los siguientes resultados:



**Figura 48.** Soluciones para la optimización del diseño experimental.  
Fuente: Design Expert 12.

### 4.4. Comprobación del Diseño Experimental

En la siguiente tabla se observan los valores indicados por el programa para la optimización del diseño.

**Tabla 9.**

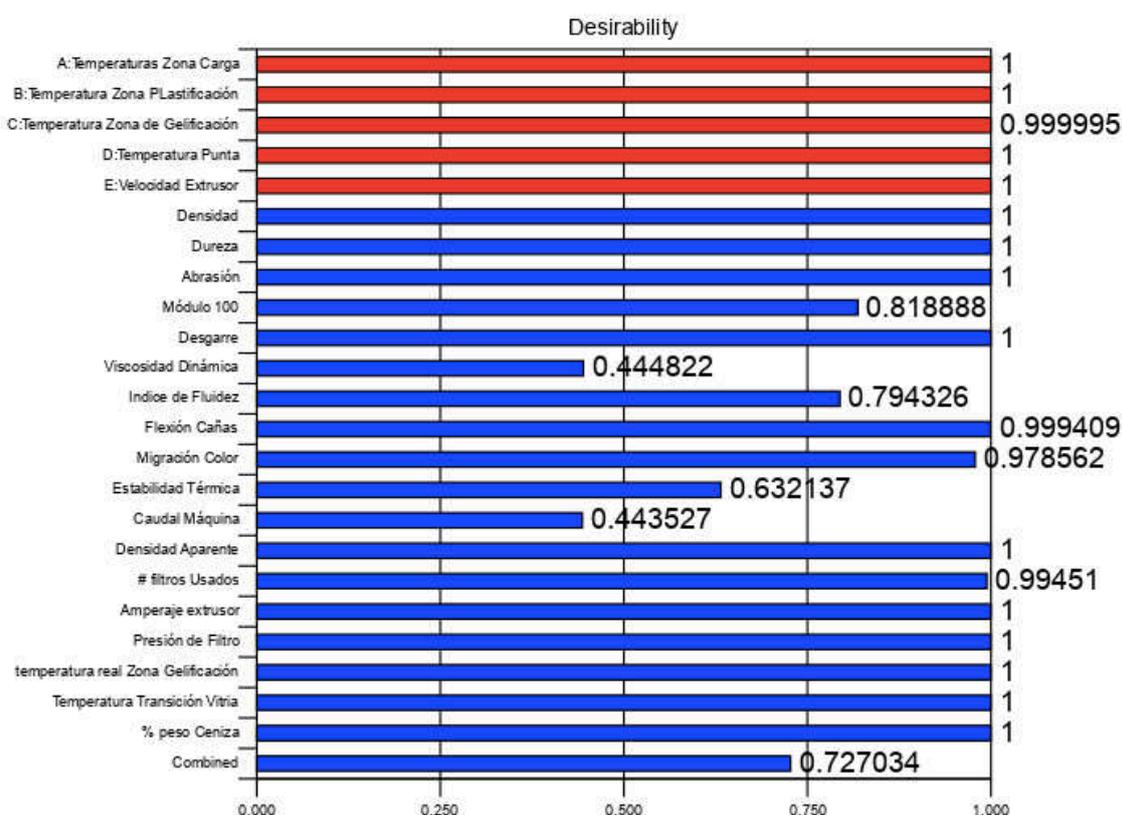
Valores obtenidos del programa Design Expert para la optimización del DOE

Std	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10	Z11	RPM
17	100	105	115	125	125	130	140	140	145	150	155	17

Fuente: Design Expert 12

Se analizó la deseabilidad para cada respuesta al utilizar los valores de la comprobación. En la siguiente figura se detallan los valores estimados para cada propiedad del compuesto, a los cuales se espera llegar realizando la comprobación.

La opción seleccionada tiene el mayor porcentaje de deseabilidad (72.7%). Tanto la viscosidad como el caudal de la máquina se controlan con dificultad, por lo que su deseabilidad es baja en comparación con las otras respuestas; con un 44.48% en el caso de la viscosidad y un 44.35% para el caudal de la máquina. Esto se debe a la naturaleza del compuesto ya que, al aumentar la cantidad de impurezas, compuestos con mayor dureza e historial térmico, se compromete la homogenización del PVC, así como su transporte a través del tornillo extrusor provocando menor caudal y un compuesto más viscoso.



**Figura 49.** Diagrama con los valores de deseabilidad para cada una de las respuestas del DOE en función de la optimización.

Fuente: Design Expert 12

a) Comprobación del DOE -Proceso de Extrusión

En la tabla a continuación, tenemos los valores esperados para cada respuesta en comparación con los valores reales una vez realizada la comprobación. Las diferencias no son altamente significativas, todos los valores se encuentran dentro de los rangos establecidos en el diseño experimental. En el caso del caudal, se obtuvo un valor mayor al esperado, sin embargo es importante tomar varias mediciones bajo las mismas condiciones para analizar posibles variaciones.

**Tabla 10.**

*Comparación de los valores esperados vs. los obtenidos de la comprobación del diseño experimental*

<b>RESPUESTA</b>	<b>VALOR ESPERADO</b>	<b>VALOR OBTENIDO</b>
Densidad (gr/cc)	1.204	1.200
Dureza (Shore A)	58.063	60
Abrasión (mm <sup>3</sup> )	157.488	170.7
Viscosidad Dinámica (Pa*s)	4482.385	4490.5
Índice de Fluidez (g/10min)	49.634	51.5
Flexión de cañas	0.99	1
Migración de color	4-5	4-5
Estabilidad térmica (min)	65.49	63.6
Plasticidad (Nm)	7-7.6	7.1
Caudal (Kg/hr)	398.75	469.6
Densidad aparente (gr/cc)	0.619	0.59
Filtros/hora	2.12	3
Amperaje extrusor (A)	83.125	67.5

CONTINÚA 

Presión del filtro (Bar)	148.25	137.03
Temperatura zona 3 (°C)	133.64	143
Módulo 100%	4.163	4
Tg (°C)	72.673	70.02
% Ceniza	6.245	6.31
Desgarre (kN/m)	32.886	30.3

*b) Comprobación del DOE -Proceso de Inyección*

El compuesto extruido se envió al proceso de inyección bajo condiciones de producción normal, con el fin de estimar el número de botas que no cumplen los estándares de calidad debido al compuesto. Las tablas 9 y 10 indican la cantidad de producto no conforme y los tipos de fallas respectivamente.

**Tabla 11.**

*Tiempo de inyección y cantidad de botas producidas con el compuesto de la comprobación del DOE*

<b>HORAS DE LA JORNADA</b>	<b>BUENAS</b>	<b>MALAS</b>
<b>LABORAL</b>		
1	59	<b>2</b>
2	66	<b>5</b>
3	117	<b>1</b>
4	105	<b>4</b>
5	94	<b>3</b>
6	118	<b>1</b>
<b>TOTAL</b>	<b>559</b>	<b>16</b>

**Tabla 12.**

*Tipos y cantidad de errores obtenidos en el proceso de inyección de la comprobación del DOE*

<b>FALLA</b>	<b>CANTIDAD</b>
Rebaba	4
Manchas Silicona	2
Agujeros	0
Contaminación	0
Migración	1
Media	0
Cortes	0
Rechupes	0
Vetas	8
Calibración	1

*c) Confirmación del DOE*

Mediante el programa Design Expert 12, se obtuvo la confirmación del diseño propuesto con un valor predeterminado del 95%. El tamaño de la muestra es 3 y los valores de la columna Data Mean indican la media de los datos y cómo estos se alejan de los valores predichos; como se dijo anteriormente, la naturaleza del compuesto reciclado y recuperado provoca variaciones, sin embargo estas no son altamente significativas, permitiendo el control de las propiedades finales del compuesto. La siguiente tabla indica los valores obtenidos.

Tabla 13.

*Valores de confirmación del diseño experimental*

Solution 1 of 100 Response	Predicted Mean	Predicted Median	Std Dev	n	SE Pred	95% PI low	Data Mean	95% PI high
Densidad	1.2044	1.2044	0.0037642	2	0.0030	1.197	1.2	1.2109
Dureza	58.0634	58.0634	0.629153	2	0.5776	56.75	<b>59.5</b>	59.370
Abrasión	157.488	157.488	11.3201	2	10.861	131.8	169.3	183.17
Módulo 100	4.163	4.163	0.228288	2	0.1892	3.754	4	4.5717
Desgarre	32.8862	32.8862	0.803638	2	0.6507	31.46	<b>29.15</b>	34.304
V.Dinámica	4482.38	4482.38	247.03	2	218.20	3996.	4207	4968.5
MFI	49.6343	49.6343	1.96432	2	1.7700	45.73	52.25	53.530
Mig.Color	4.46784	4.46784	0.376889	2	0.3193	3.764	5	5.1708
ETD	65.4958	65.4958	2.51334	2	2.2200	60.54	62.85	70.442
Caudal	398.755	398.755	24.2254	2	22.030	349.6	<b>477.3</b>	447.84
Dens. Ap	0.61926	0.61926	0.009734	2	0.0091	0.598	<b>0.595</b>	0.6395
# Filtros	2.12585	2.12585	4.71434	2	4.4093	-7.698	3	11.950
Amperaje	83.1253	83.1253	6.098	2	5.2775	71.62	79.14	94.624
P. Filtro	148.253	148.253	9.21871	2	7.9783	130.8	<b>128.2</b>	165.63
T. Plastif.	133.639	133.639	2.40442	2	2.2881	128.3	<b>144.7</b>	138.91
Tg	72.673	72.673	4.94532	2	4.5393	62.40	69.68	82.941
% Ceniza	6.24478	6.24478	1.15309	2	1.0590	3.848	6.29	8.6406

## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 5.1. CONCLUSIONES

El uso de diferentes tecnologías de extrusión provoca diferencias en las propiedades del compuesto de PVC, la viscosidad, densidad aparente y el índice de fluidez se vieron afectadas. Además se observó que la apariencia tanto de los pellets, como de las probetas obtenidas no era la misma, a pesar de tratarse del mismo compuesto.

La máquina BA13 posee algunas ventajas para el uso de materiales reciclados y recuperados, como su sistema de cambio de filtros que trabaja junto con el sistema de alarma, en función a la presión de fusión del material. Sin embargo se dificulta el control de las propiedades de este debido a su naturaleza y almacenamiento, los aditivos presentes en el compuesto de PVC reciclado y recuperado no tienen una concentración conocida y además existe un historial térmico que no garantiza su calidad.

El análisis térmico de las muestras permitió identificar una variación en la composición de la materia prima, observándose diferencias en la temperatura de transición vítrea debidas a que la cantidad de plastificante no es la misma para cada lote. A pesar que en la fórmula se indica la dosificación, no se toma en cuenta que la materia prima (PVC reciclado y recuperado) ya tiene cierto contenido de plastificante. Según fuentes bibliográficas la temperatura de transición vítrea de la

resina de PVC es 80°C por lo que, al añadir el plastificante, este valor debe disminuir de manera proporcional a la cantidad de este aditivo, tendencia que no se observa en las gráficas DSC.

Según el análisis de varianza, la temperatura de la zona de plastificación y de la punta, son las que más influencia tienen en la densidad del compuesto FR, sin embargo su efecto general no es significativo. En el caso de la dureza, los cinco factores influyen, sin embargo no se considera como un efecto significativo siendo un caso similar a la resistencia a la abrasión, ruptura total, amperaje del extrusor y presión del filtro.

Por otro lado, la temperatura de la zona de gelificación y de la punta tienen un efecto significativo en el módulo 100% de elongación; y para el caso de la viscosidad dinámica las tres zonas de temperatura (carga, plastificación y punta) tienen un efecto significativo ya que esta propiedad es la que presenta mayor dificultad de control, y es indicador principal al momento de comparar el compuesto FR con el virgen. Un caso similar se obtiene en el índice de fluidez, que a pesar de no considerarse una medida precisa por la normativa utilizada, presenta un efecto significativo afectado por las temperaturas de la zona de carga y punta, y por la velocidad del extrusor.

Otras respuestas significativas, según el ANOVA, son la estabilidad térmica dinámica y el caudal de la máquina; es decir que estas propiedades se encuentran bajo los efectos de las temperaturas de la máquina extrusora, principalmente la zona de carga, plastificación y la punta del extrusor. Una temperatura muy elevada en la primera zona provoca la pre plastificación del compuesto, evitando su homogenización y acelerando su descomposición al llegar a la punta del extrusor.

Además se ve afectada la densidad aparente, ya que obtener pellets de tamaño y forma similar asegura el aprovechamiento del espacio en el almacenamiento, y al no tener un compuesto homogéneo, el producto final son pellets amorfos que provocan pérdidas de espacio.

La cantidad de filtros usados es una de las respuestas más importantes del análisis, ya que implica costos anuales muy altos para la empresa; esta respuesta se ve afectada por la temperatura de la zona de carga y la temperatura de la zona de gelificación, así como la velocidad del extrusor. Una temperatura baja en la zona de carga ayuda al transporte del compuesto a través de los tornillos, por otro lado un valor bajo en la zona de gelificación evita su homogenización y el paso hacia la zona de descarga, obteniéndose un compuesto “crudo”, lo cual aumenta la presión y activa la alarma para cambios de filtro mas seguidos.

A esto se suma la velocidad de los tornillos, ya que un valor alto transporta el material a gran velocidad disminuyendo el tiempo de residencia, nuevamente se evita la homogenización provocando el paso de material por presión, los filtros se llenan y la presión aumenta accionando la alarma.

Mediante las condiciones de la máquina extrusora a partir del diseño experimental se obtuvo un compuesto estable, con propiedades dentro de las normativas vigentes utilizadas por la empresa, cumpliendo con los indicadores de calidad y cuyos valores están cerca de la naturaleza del compuesto virgen.

El análisis del diseño experimental establecido indica que, con un 95% de confianza, la implementación de las condiciones obtenidas para la máquina BA13 poseen una deseabilidad del 72%, afectada por dos respuestas principales: viscosidad dinámica y caudal de la máquina.

## 5.2. RECOMENDACIONES

Se recomienda a la Empresa Plasticaucho Industrial utilizar las condiciones establecidas mediante el diseño experimental para la producción del compuesto de PVC NG FR, y realizar el seguimiento para asegurar la calidad del compuesto y, de ser necesario, ajustar los valores.

Es necesaria una mejora en el proceso de pretratamiento de las materias primas utilizadas para la extrusión del compuesto FR, de tal forma que se disminuya la cantidad de contaminantes.

Se recomienda el control de las condiciones utilizadas en la máquina durante el turno de velada, ya que presentó la mayor cantidad de paros de máquina y cambios de condiciones durante el análisis previo de la máquina. Además se recomienda el establecimiento de un registro de paros de máquina para compararlos con el software del equipo y establecer si los paros se dan por operador, limpiezas o fallos de la máquina.

Se debe restringir el acceso a los datos de la máquina extrusora para asegurar el conocimiento de su funcionamiento y la aplicación de medidas correctivas y de mantenimiento de ser necesario.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Nass, L., & Heiberger, C. (1988). *Encyclopedia of PVC: Compound design and additives* (Vol. 2). New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Burgess, R. (2005). *Manufacture and Processing of PVC*. Salem: Taylor & Francis Group.
- Chen, S., Muyan, W., Shi, Y., & Wu, B. (2001). Thermal Stabilizers for PVC. En R. Kirk, & D. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, Inc.
- Ibeh, C. (2011). *Thermoplastic Materials*. Boca Ralton: CRC Press.
- Braun, D. (December de 2001). PVC-Origin, Growth, and Future. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 7(4), 168-176. Recuperado el 10 de Febrero de 2019
- Shrivastava, A. (2018). *Introduction to Plastics Engineering*. Waltham: ELSEVIER.
- Larson, E. (2015). *Thermoplastic Mateiral Selection*. Waltham: ELSEVIER.
- Ravinovich, E., Isner , J., & Sidor, J. (1997). Effect of Extrusion Conditions on Rigid PVC Foam. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 210-215.
- Plasticaucho Industrial S.A. (02 de 05 de 2018). *Política del Sistema de Gestión*. Recuperado el 20 de 02 de 2019, de Plasticaucho Industrial S. A.: [http://www.plasticaucho.com.ec/nwp/politica\\_de\\_gestion.php](http://www.plasticaucho.com.ec/nwp/politica_de_gestion.php)
- Correa, R. (17 de Septiembre de 2012). Decreto Ejecutivo. *N.- 1303*. Quito, Pichincha, Ecuador.
- Ministerio de Industrias y Productividad. (12 de Julio de 2018). *Sector calzado, un actor que contribuye al desarrollo económico del país*. Recuperado el 25 de Febrero de 2019, de <https://www.industrias.gob.ec/sector-calzado-un-actor-que-contribuye-al-desarrollo-economico-del-pais/>
- Osswald, T., & Giménez , E. (2008). *Procesado de Polímeros: Fundamentos*. Cúcuta: Guaduales.
- Richardson, & Larson. (2000). *Industria del Plástico. Plástico Industrial*. Madrid: Paraninfo.
- XINDA Plastics Machinery CO., L. (s.f.). *SJW-140 Reciprocating Kneading and Extruding System Instruction Manual*. Jiangyin, Jiangsu, China.
- Naranjo, A., Noriega, M., Sanz, J., & Sierra , J. (2009). *Tecnología de los Plásticos. Manual de Bolsillo 2 Inyección*. Cúcuta: Editorial Guaduales Ltda.
- International Organization for Standarization. (1992). *Moulded plastics footwear-Lined or unlined poly(vinyl chloride) boots for general industrial use-Specification- Annex B (ISO 4643:1992E)*.
- Rodolfo, A. J., Nunes, L., & Ormanji, W. (2006). *Tecnologia do PVC*. Sao Paulo: Pro Editores Associados Ltda.
- Titow, V. (1984). *PVC Technology*. London: ELSEVIER.
- Ram, A. (1997). *Fundamentals of Polymer Engineering*. New York: Plenum Press.
- International Organization for Standarization . (2010). *Rubber, vulcanized or thermoplastic- Determination of abrasion resistance using a rotating cylindrical drum device (ISO 4649)*.

- Rauwendaal, C. (1994). *Polymer Extrusion*. Cincinnati: HANSER.
- OHAUS Corporation. (2017). *Balanzas Adventurer Manual de Instrucciones*. Parsippany.
- Renau-Piqueras, J., & Faura, M. (1994). *Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido*. Recuperado el 4 de Marzo de 2019, de [https://ruc.udc.es/dspace/bitstream/handle/2183/9313/CC-011\\_art\\_5.pdf](https://ruc.udc.es/dspace/bitstream/handle/2183/9313/CC-011_art_5.pdf)
- METTLER TOLEDO. (26 de Junio de 2019). *Good Thermal Analysis Practice*. Obtenido de [www.mt.com/ta](http://www.mt.com/ta)
- Thermo Fisher Scientific. (2013). Recuperado el 13 de Agosto de 2019, de Introduction to Fourier Transform Infrared Spectroscopy: [https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/BR50555\\_E\\_0513M\\_H\\_1.pdf](https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/BR50555_E_0513M_H_1.pdf)
- Shah, V. (2007). *Handbook of Plastics Testing and Failure Analysis*. Brea: Wiley & Sons, Inc.
- Materials, A. S. (06 de Octubre de 2001). Standard Test Methods for Apparent Density, Bulk Factor, and Pourability of Plastic Materials. USA: ASTM .
- American Society for Testing and Materials. (2010). *Standard Test Methods of Thermoplastics by Extrusion Plastometer*. West Conshohocken: ASTM International.
- International Organization for Standardization. (2002). *Rubber, vulcanized or thermoplastic Determination of abrasion resistance using a rotating cylindrical drum device*. Geneva: ISO.
- American Society for Testing and Materials. (2003). *Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry*. West Conshohocken: ASTM International.
- American Society for Testing and Materials. (2003). *Standard Test Method for Transition Temperatures of Polymers by Differential Scanning Calorimetry*. West Conshohocken: ASTM International.
- American Society for Testing and Materials. (2010). *Standard Test Method for Rubber Property-Durometer Hardness (D2240-05)*. West Conshohocken: ASTM International.
- American Society for Testing and Materials. (2001). *Standard Test Methods for Apparent Density, Bulk Factor, and Pourability of Plastic Materials*. West Conshohocken: ASTM International.
- Icaza, L. (2013). *Moldeando: Bases Tecnológicas para la Inyección de Materiales Termoplásticos*. Guayaquil: ASEPLAS.
- Chaudhary, B., Liotta, C., Cogen, J. M., & Gilbert, M. (2016). Plasticized PVC. *Elsevier Inc.*, 1-6.
- Walley, S., Field, J., & Pope, R. (1991). The rapid deformation behaviour of various polymers. *Journall de Physique III*, 1(12), 1889-1925.
- Norma Técnica Colombiana. (2011). *Plásticos. Botas de Polocloruro de vinilo, para uso industrial*. Santafé de Bogotá: ICONTEC.
- International Organization for Standardization. (2011). *Plastics-Determination of the melt mass flow rate (MFR) and melt volume flow rate (MVR) of thermoplastics-Part 1: Standard Method*. Geneva: ISO.
- American Society for Testing and Materials. (2008). *Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers -Tension*. West Conshohocken: ASTM International.

- Rigail, A. (2006). Aplicaciones del Melt Flow Index (MFI) en la industria de procesamiento de plásticos. *Revista Tecnológica ESPOL*, 19, 79-84.
- Bristow, W., & Lu, X. (2018). Non-toxic bio-plasticizers for PVC as replacements for conventional toxic plasticizers. *Polymer Testing*.
- Romero, P. M., Jimenez, A., Greco, A., & Maffezzoli, A. (2006). Viscoelastic and thermal characterization of crosslinked PVC. *European Polymer Journal*, 961-969.
- Bergstrom, J. (2015). *Mechanics of solid polymers*. Elsevier Inc.
- Patrick, S. (2004). *PVC Compounds and Processing*. Shropshire, UK: Rapra Review Report.
- Dash, K., Sukumaran, S., & Chandra, B. (2014). Effect of loading speed on deformation of composite materials: a critical review. *National Institute of Technology Rourkela*.
- Marcilla, A., & García, J. (2004). Study of the migration of PVC plasticizers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 457-463.
- Matuschek, G., Milanov, J. N., & Kettrup, A. (2000). Thermoanalytical investigations for the recycling of PVC. *Thermochimica acta*, 77-84.
- Ray-Ran Test Equipment Ltd. (2003). *5Series Advanced Melt Flow Systems: Quality Control Test Equipment for the Plastics Industry*. Warwickshire: Ray-Ran Test Equipment Ltd.
- International Organization for Standardization. (2017). *Rubber, vulcanized or thermoplastic — Determination of tensile stress-strain properties*. Geneva: ISO.
- Plasticaucho Industrial S. A. (2019). *Manual de usuario para la Máquina Ramponi Angelo*. Ambato: PISA.

# ANEXOS



**ESPE**  
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS  
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA**

**CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA**

**CERTIFICACIÓN**

Se certifica que el presente trabajo de investigación fue desarrollado por la señorita  
**VILLACRESES SALTOS MARÍA CRISTINA.**

En la ciudad de Latacunga, a los 21 días del mes de febrero de 2020

Aprobado por:

Ing. Guido de la Torre  
DIRECTOR DEL PROYECTO

Phd. Roman Rodríguez  
DIRECTOR DE CARRERA

Ab. Darwín Albán  
SECRETARIO ACADÉMICO