

86
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

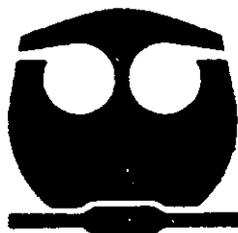
FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

"CARACTERIZACION FISICOQUIMICA Y ESTUDIO
DEL PROCESO INDUSTRIAL DEL NYLON-6 GRADO
TEXTIL. CON EL OBJETIVO DE PRODUCIR UN
POLIMERO CON UN CONTENIDO DE OPACIFICAN-
TE MAYOR A LOS ACTUALMENTE PROCESADOS"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
HECTOR SANTILLAN PEREZ



MEXICO, D.F.

1999

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

107172



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente	Prof. CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS
Vocal	Prof. EDUARDO MARAMBIO DENNETT
Secretario	Prof. MODESTO JAVIER CRUZ GÓMEZ
1er. Suplente	Prof. JOSEFINA ELIZALDE TORRES
2o. Suplente	Prof. MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO

SITIO DONDE DESARROLLO EL TEMA

AKRA, Nylon de México, S. A.
Garza García, N.L

Laboratorio E-212 Facultad de Química

Instituto de Investigación en Materiales, UNAM

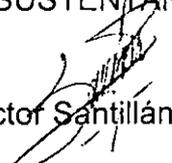
ASESOR DEL TEMA


Dr. M. Javier Cruz Gómez

SUPERVISOR TÉCNICO


I.Q. J. Mauricio Sada Villarreal

SUSTENTANTE


Héctor Santillán Pérez

AGRADECIMENTOS

Un especial agradecimiento a AKRA, Nylon de México, S.A, por el apoyo y la confianza, otorgados para este proyecto, principalmente a:

Ing. Carlos Rodríguez

Ing. Mauricio Sada

Ing. Humberto Segura

Ing. Roberto Varela

Lic. Q. Juan Carlos Toscano

Ing. Jorge Martínez

A todas y cada una de las personas, que hicieron posible mi estancia en AKRA.
GRACIAS.

Al Dr. Cruz, por permitirme participar en este proyecto

Al Dr. Carlos Guzmán por el tiempo invertido en la revisión del trabajo y más aún por sus observaciones y aclaraciones

De igual manera, al M. Eduardo Marambio por revisar el presente trabajo y por sus observaciones

A Miguel Hernández, por los comentarios tan oportunos que hiciste, gracias Maestro

A la Q. Carmen Vázquez y al Q. Miguel Canseco, del laboratorio de caracterización del IIM-UNAM por su apoyo, en la realización de los análisis térmicos

A Juan M. García, del laboratorio de cromatografía del IIM-UNAM, por su ayuda en la realización de los GPC's

DEDICADO

A mis padres: Julia Pérez y Luis Santillán, a mis hermanos Gaby y Güicho. Por lo que significan para mí, y por todo el apoyo que me han brindado, gracias eternas

A la memoria de mis abuelos Toño¹ y Emiliano⁷, de mis tías Mochi¹ y Tina¹, quienes son una parte muy importante de mi vida

Con gran cariño a la memoria de Daniel Romo¹, gracias por todo cuate

Muy especialmente a mis abuelas, Reyes Mendoza y Rosa Morales, por todo lo que representan para mí

A toda la FAMILIA Santillán y FAMILIA Pérez, tías, tíos, primos y primas, cada uno de ustedes sabe lo que significa para mí y lo agradecido que estoy con todos

A mi buen cuate Carlos López Barrón y a su familia. Gracias

A la familia Romo Ruiz, por su amistad. Gracias

A cada uno de los cuates de la facultad, por los grandes y pequeños momentos de alegría que hemos pasado juntos

CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS

ÍNDICE DE FIGURAS

NOMENCLATURA

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1. INDUSTRIA DEL NYLON-6 TEXTIL	1
1.1 ϵ -CAPROLACTAMA (CL), MATERIA PRIMA PARA EL NYLON-6	1
1.2 NYLON-6 GRADO TEXTIL	7
1.2.1 OBTENCIÓN DE NYLON-6 GRADO TEXTIL	7
A) PROCESO HIDROLÍTICO	7
B) PROCESO ANIÓNICO	8
1.2.2 DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO	10
1.3 NYLON-6, FILAMENTO	13
1.3.1 DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO	13
1.4 PESOS MOLECULARES Y DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES	15
1.4.1 PROPIEDADES MECÁNICAS	15
1.5 OLIGÓMEROS REMANENTES EN EL POLÍMERO	18
1.6 DEGRADACIÓN DE FOTOQUÍMICA Y FOTOLÍTICA DE FIBRAS DE NYLON-6	21
CAPITULO 2. DISPERSIONES DE TiO_2	25
2.1 BIOXIDO DE TITANIO (TiO_2) EN LA INDUSTRIA QUÍMICA	25
A) indice de refracción	26
B) Poder de esparcimiento (dispersión de la luz)	26
C) Estabilidad a la luz-recubrimientos superficiales	28

2.2 DISPERSIÓN DE PARTÍCULAS DE TiO ₂	29
2.3 REFLOCULACIÓN DE PARTÍCULAS DE TiO ₂	32
2.4 USO DE SUSPENSIONES DE TiO ₂	33
CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	36
3.1 CARACTERIZACIÓN DE POLÍMERO Y FILAMENTO NYLON-6 EXISTENTES	36
3.1.1 DETERMINACIÓN DE PESOS MOLECULARES Y SU DISTRIBUCIÓN, POR MEDIO DE GPC	36
3.1.1.1 Solubilidad de polímeros	37
3.1.1.2 Procedimiento experimental	37
3.1.1.3 Preparación de muestras y análisis de las mismas	38
3.1.2 ANÁLISIS TÉRMICO	42
3.1.1.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	42
Funcionamiento del DSC	43
3.1.1.5 Análisis Termogravimétrico (TGA)	45
3.1.2 DETERMINACIÓN DE TAMAÑO Y DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA DE TiO ₂	46
3.1.3.1 Microscopía de Barrido (SEM)	46
3.1.3.2 Microscopía de Luz (LM)	49
A. Descripción del experimento	49
A.1 Análisis de recorte	50
A.2 Análisis de filamento	51
B. Resultados de las determinaciones por LM	51
3.1.3.3 Determinación de tamaño de partícula en suspensiones	53
3.1.3.4 Determinación de tamaño de partícula en polvo (sacos)	54
3.2 PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN DE SUSPENSIONES DE TiO ₂	58

3.2.1	Parámetros para evaluación de las suspensiones	58
3.2.1.1	Filtrabilidad	58
3.2.1.2	Concentración de TiO ₂	59
3.2.1.3	Suspensiones en medio acuoso y/u orgánico	60
3.2.1.4	Preparación de suspensiones de TiO ₂ , basada en métodos propuestos por patentes	61
3.2.1.5	Descripción de los métodos de preparación, para las opciones planteadas	62
	A. Para las opciones 1 a 4 y 6	63
	B. Preparación opción 5	63
3.2.1.6	Balance de materia en la preparación de las suspensiones de TiO ₂	65
3.2.1.7	Descripción breve de las diferencias entre las opciones planteadas (alternativas para 1.0 %w de TiO ₂ en el polímero)	72
4.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	73
4.1	Pesos moleculares y su distribución (\bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_z y \bar{M}_{z+1} y MWD)	73
4.2	Análisis Térmico	75
4.2.1	Análisis Termogravimétrico	75
4.2.2	Calorimetría Diferencial de Barrido	75
4.3	Determinación de tamaño de partícula de TiO ₂	77
4.3.1	Microscopía Electrónica de Barrido	77
4.3.2	Microscopía de Luz	77
4.3.3	Tamaño de partícula de TiO ₂ en polvo	78
4.4	Evaluación de suspensiones	79
4.4.1	Preparación para suspensión que proporciona 1 %w TiO ₂ en el polímero (OPCIÓN 2)	79
4.4.1.1	Permanencia y estabilidad de la concentración de TiO ₂ disperso en el medio	79
4.4.1.2	Filtrabilidad de las suspensiones	82

4.4.2 Preparaciones para 1.6 %w TiO ₂ en el polímero	85
4.4.2.1 Permanencia y estabilidad del TiO ₂ disperso en el medio	85
4.4.2.2 Filtrabilidad de las suspensiones	86
4.4.3 Adaptación de la propuesta de preparación en planta	87
5. CONCLUSIONES	88
1. Caracterización	88
2. Evaluación de las suspensiones	88
REFERENCIAS	90
ANEXO I	95
ANEXO II	103

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO 1 Y 2

Tabla A. Principales propiedades físicas y químicas de la ϵ -Caprolactama	1
Tabla B. Solubilidad de la ϵ -Caprolactama en diferentes medios (%w)	2
Tabla C. Especificaciones estándares de la ϵ -Caprolactama	5
Tabla D. Propiedades de hilos (Nylon-6), fijados en agua hirviendo por 2hr	15
Tabla E. Elongaciones características en hilos de nylon-6 comerciales	18
Tabla F. Oligómeros cíclicos de la ϵ -Caprolactama	21
Tabla G. Contenido de extracto en H ₂ O y Metanol	21
Tabla H. Propiedades de hilos degradados con Ozono a 100°C	22
Tabla I. Datos técnicos Hombitan ^R TiO ₂ anatásico	27

CAPITULO 3

Tabla 1. Resultado del análisis por GPC, muestras diversas	40
Tabla 2. Relación de muestras de Nylon-6 recorte analizadas por DSC	44
Tabla 3. Relación de muestras de Nylon-6 filamento analizadas por DSC	44
Tabla 4. Resultado de Análisis Termogravimétrico	45
Tabla 5. Partículas de diferente micraje presentes en el Nylon-6	48
Tabla 6. Tamaño de partícula promedio en Nylon-6	49
Tabla 7. Tamaño de partícula de TiO ₂ promedio, en Nylon-6 (recorte seco) y/o postcondensado	52
Tabla 8. Tamaño promedio de partícula de TiO ₂ , en filamentos de nylon-6	53
Tabla 9. Tiempos de sedimentación (min) para TiO ₂ , a través de 9.0cm de agua a 20°C	57
Tabla 10. Balance de materia para preparación de suspensión	66
Tabla 11. Balance de materia para preparación de suspensión	67

INDICE DE FIGURAS

CAPITULO 1 Y 2

Fig. A Producción nacional de ϵ -CL, materia prima para el Nylon-6	6
Fig. B Producción de ciclohexano, materia prima para la ϵ -CL	6
Fig. C Proceso de polimerización de la CL	11
Fig. D Proceso de purificación y secado de polímero Nylon-6	12
Fig. E Obtención de filamento de Nylon-6	14
Fig. F Cambio en la tenacidad del Nylon-6 con la temperatura	16
Fig. G Diagramas de esfuerzo de tensión del Nylon-6 acondicionado y probado a diferente HR. (1) Seco, (2) 60%HR, (3) 95%HR, (4) e en agua a T_{amb} .	17
Fig. H Diagrama de esfuerzo de tensión del Nylon-6 respecto a las fibras naturales	16
Fig. I Contenido de oligómeros en función del contenido de agua en el polímero	19
Fig. J Relación entre el grado de polimerización y la T_m de los oligómeros de la ϵ -CL	20
Fig. K Decremento en el esfuerzo tensil a causa de la exposición del Nylon-6 a radiaciones de UV cercano	22
Fig. L Decremento en esfuerzo tensil del Nylon-6 sin (1) y con (2) TiO_2 , expuesto a radiaciones UV lejano	23
Fig. M Decremento en esfuerzo tensil de Nylon-6, con diferentes cantidades de TiO_2 , después de 400 hr de exposición a radiaciones UV cercano	24
Fig. N Estabilidad a la luz de diferentes grados de TiO_2 anatásico, para fibras de Nylon-6	28
Fig. O El tamaño de pigmento alcanzado y el tratamiento superficial a que es sometido el TiO_2 , repercute en su capacidad bloqueadora, contra radiaciones UV	29

CAPITULO 3

Fig. 1 Curva de calibración para poliestireno (PS), utilizada en la GPC	41
Fig. 2 Variación del Mn de muestras de diferentes lustres y procedencia	41
Fig. 3 Cambios en la polidispersidad del Nylon-6, de recorte antes de extruir y filamento	42
Fig. 4 Representación esquemática del principio de Stokes, para la determinación de tamaños de partícula de sólidos en suspensión	54
Fig. 5 Análisis de tamaño de partícula para Hombitan ^R TiO ₂ anatásico, por medio de fotocentrífuga	56
Fig. 6 Análisis de tamaño de partícula para Hombitan ^R TiO ₂ anatásico, por medio de fotocentrífuga	57
Fig. 7 Diagrama de bloques para la preparación de suspensión de TiO ₂ (actualmente en planta)	68
Fig 8. Esquema de las alternativas de preparación de las suspensiones de TiO ₂	70
Fig 9. Representación esquemática de las opciones más viables, con las modificaciones propuestas	71
Fig. 10 Diagrama de proceso propuesto	69
Fig 11. %w de TiO ₂ para la OPCION 2, después de sedimentar por 24hr	105
Fig 12. %w de CL para la OPCION 2, después de sedimentar por 24hr	105
Fig 13. %w de TiO ₂ para la OPCION 2, diluida, después de 24hr	106
Fig 14. %w de CL para la OPCION 2, diluida, después de 24hr	106
Fig 15. Filtrabilidad inicial para la OPCION 2	107
Fig 16. Filtrabilidad después de sedimentar, para la OPCION 2	107
Fig 17. Filtrabilidad inmediatamente después de diluir, OPCION 2	108
Fig 18. Filtrabilidad inicial para la OPCION 2 escalada	108
Fig 19. Filtrabilidad para la OPCION 2 escalada, después de sedimentar 24hr	109
Fig 20. Filtrabilidad inmediatamente después de diluir, OPCION2 escalada	109
Fig 21. %w TiO ₂ y CL en OPCION 2 escalada (D), después de sedimentar	110
Fig 22. %w TiO ₂ y CL en OPCION 2 escalada (D), una vez diluída @ 24hr	110
Fig 23. %w TiO ₂ y CL en OPCION 2 escalada (F), después de sedimentar 24hr	111

Fig. 24. %w TiO ₂ y CL en OPCION2 escalada (F), una vez diluída @24hr	111
Fig. 25 Permanencia de las concentraciones de TiO ₂ y CL, en la suspensión inicial (OPCION 2 para 0.016%w de TiO ₂ en el recorte)	112
Fig. 26 Estabilidad de las concentraciones de TiO ₂ y CL, en la suspensión diluída (OPCION 2 para 0.016%w de TiO ₂ en el recorte)	112
Fig. 27 Permanencia de las concentraciones de TiO ₂ y CL en la suspensión inicial (OPCION 2 para 0.016%w de TiO ₂ en el recorte, escalada 12.5veces)	113
Fig. 28 Estabilidad de las concentraciones de TiO ₂ y CL en la suspensión diluída (OPCION 2 para 0.016%w de TiO ₂ en el recorte, escalada 12.5veces)	113
Fig. 29 Filtrabilidad inicial para suspensión (OPCION 2 para 1.6%w TiO ₂ en el recorte)	114
Fig. 30 Filtrabilidad después de sedimentar (OPCION 2 para 1.6%w TiO ₂ en el recorte)	114
Fig. 31 Filtrabilidad después de diluir (OPCION 2 para 1.6%w TiO ₂ en el recorte)	115

NOMENCLATURA

ϵ -CL, CL	epsilon Caprolactama
N6	nylon-6, policaprolactama
BTE	brillante
SO	semiopaco
O	opaco, referentes al lustre del polímero
TiO ₂	bióxido de titanio
% w	por ciento en peso de
HR	humedad relativa
RPM	revoluciones por minuto
Å	Amstrongs
μ m	micras
AA	ácido acético
BA	ácido benzoico
GPn, DPn	grado de polimerización
CL/H ₂ O	mezcla de CL en agua, CL en mayor proporción
H ₂ O/CL	mezcla de CL en agua, CL en menor proporción
nm	Nylon de México
Poli	polimerizador o rector de polimerización
dtex	decitex = es una medida del grosor del hilo, numericamente son los gramos que pesan 10,000 m de hilo. El dtex es función de la velocidad de alimentación del polímero hacia las toberas y de la velocidad de enrollamiento (bobinado)
UV	ultravioleta
Dispersante 1	agente dispersante, sal de sodio
Dispersante 2	agente dispersante, sal de potasio
T _{deg}	temperatura de degradación térmica
T _m	temperatura de fusión

INTRODUCCIÓN

En la actualidad se tiene una industria química en expansión, lo cual implica apertura de oportunidades de mercado para nuevos productos, o bien, algunos ya existentes con mejoras demandadas por el mismo consumidor; todos requieren un producto, que en sus características más importantes, tenga la mayor calidad posible. Por esto, día a día, el industrial necesita realizar un proyecto de mejora o expansión en su producción, para satisfacer lo que el cliente demanda, ofreciendo una nueva gama de productos a este, con mayor funcionalidad.

La importancia que para industriales de las fibras sintéticas, de uso textil, tiene la calidad de su producto, es sumamente vital. Si es cierto, que el productor de fibras grado textil no satisface la necesidad del consumidor final, es este último quien acepta la apariencia de la tela con que está hecha su prenda, que a su vez está constituida en muchos caso, por alguna fibra textil.

Tal es el caso del Nylon-6 textil, que cuenta con amplio y variado mercado, tanto nacional como extranjero, en función del acabado de las características físicas del filamento. Las fibras textiles pueden caracterizarse por ser deslustradas o matizadas con la ayuda de un agente químicamente inerte (pigmento), que como tal no interviene en las reacciones de formación del producto principal y que proporciona además de una apariencia física diferente a la de las fibras no pigmentadas, una mayor resistencia de la fibra hacia la degradación causado por efecto de la luz solar y el medio ambiente.

La pigmentación se logra, en el caso particular que se describirá en este trabajo, con el TiO_2 , el cual, es el pigmento blanco más utilizado en la industria química.

En la producción de dichas fibras con diferentes lustres, se debe manejar un pigmento con tamaño de partícula pequeño (entre 0.2-0.7 μm), con una distribución de estos, lo más estrecha posible, de tal suerte que permita obtener una fibra uniformemente pigmentada y con una distribución de tamaños similar a la que tenía el pigmento solo, al inicio, esto permitiría, al polímero tener un mejor desempeño en el procesamiento del mismo.

La forma en que el polímero es pigmentado, es por medio de una dispersión de TiO_2 en medio acuoso o acuoso orgánico, según el comportamiento de esta. La dispersión es posible gracias a medios mecánicos (agitación), el efecto de un agente dispersante y de un estabilizador, que permitan tener una suspensión útil en la línea de polimerización.

El objetivo de este trabajo es estudiar los polímero de Nylon-6 que se producen actualmente en la planta, por supuesto su proceso de producción, con la intención de establecer la formulación más adecuada, para producir un polímero Nylon-6 opaco (*full dull*) grado textil textil, apoyándose en las principales propiedades de estos, sobre todo en la preparación y evaluación de las suspensiones de TiO_2 , para definir el tipo de suspensión y método de preparación más conveniente, que permitan su adaptación en una línea de polimerización de la ϵ -Caprolactama, sin que esto represente alguna dificultad de operación y control.

CAPITULO 1. INDUSTRIA DEL NYLON-6 TEXTIL

En el presente capítulo se describirá de una forma más o menos detallada las principales etapas y componentes necesarios para la producción del polímero Nylon-6, así mismo la forma en que este es tratado y preparado para el proceso de extrusión, en el cual será transformado a filamento y posteriormente en fibra textil de Nylon-6.

1.1 ϵ -CAPROLACTAMA (CL), MATERIA PRIMA PARA EL NYLON-6^{7,5,8,1}

Es un sólido blanco cristalino @ T_{amb} , higroscópico con olor característico, de fórmula $C_6H_{11}ON$; sus principales propiedades son resumidas a continuación:

Tabla A. Propiedades físicas y químicas de la ϵ -Caprolactama^{7,5}

PM (g/mol)	113.16	calor específico (kJ/kg*K)	
T_{fus} (°C)	69.2	a 150°C	2.345
T_{eb} (°C)		a 80°C	2.135
a 101.3 kPa	268.5	calor de fusión (kJ/kg)	123.5
a 6.7 kPa	174	calor de vaporización (kJ/kg)	
a 1.3 kPa	134	a 268°C	481
a 0.4 kPa	111	a 168°C	574
$T_{burbuja}$ (°C)	139.5	a 105°C	628
$T_{ignición}$ (°C)	375.0	calor de policondensación (kJ/kg)	138
Densidad (Kg/L)		Limite inferior y superior de explosión	a 135°C 1.4%vol a 180°C 8 % vol.
a 120°C	0.9829	Viscosidad (mPa*s)	
a 100°C	0.9983	a 120°C	2.93
a 80°C	1.0135	a 100°C	4.87
		a 80°C	8.82

Presión de vapor (kPa)	
a 268°C	101.3
a 168°C	5.3
a 105°C	0.25

La CL es soluble en disolventes polares y aromáticos, y ligeramente soluble en hidrocarburos alifáticos.

Tabla. B Solubilidad de la ϵ -Caprolactama en diferentes medios (%w) ^{8,1}

Disolvente	Solubilidad @				°C
	20	30	40	50	
Agua	82	86.5	90	93.5	
Tolueno	26	36.5	51	66.5	
Acetato de Etilo	24.2	33.3	48.5	66.2	
Metil Etil Cetona	34.6	45.7	59.2	72.9	
Ciclohexanona	34.6	42.2	54.5	68.2	
Ciclohexano	2	2.5	7	18.5	

Varios métodos han sido desarrollados para la producción de la CL; los procesos comerciales están basados. Los procesos a gran escala son, sin excepción, procesos multietapas en los cuales el sulfato de amonio y algunas veces compuestos orgánicos son formados como subproductos. La eficiencia del costo depende en gran medida de la cantidad de subproductos generados. Estos procesos emplean ciclohexano, ciclohexanona o tolueno como materia prima.

Alrededor del 90% de la CL es producidas por medio del proceso convencional de la ciclohexanona, esta última es obtenida por oxidación catalítica del ciclohexano con aire, o bien, por hidrogenación de fenol y dehidrogenación del subproducto

ciclohexanol. La conversión de la ciclohexanona a la oxima de la ciclohexanona, seguida por un re-arreglo de Beckmann en oleum (a 100-120°C) resulta en CL.

El 10% restante, es producida por fotonitrosación del ciclohexano o nitrosación del ácido ciclohexanocarboxílico en presencia de ácido sulfúrico, en esta ruta el ácido carboxílico es producido a partir de tolueno.^{7.5. 8.1}

La caprolactama industrial es 99.9-99.94 % pura. El principal contaminante o impureza es agua, entre 0.04 a 0.1%. Una pureza alta es requerida por los usuarios que operan procesos sensibles a pequeñas variaciones en la calidad. Las especificaciones estándares, para la polimerización y subsecuente transformación en fibras y plásticos, son resumidas en la Tabla C. Los criterios más importantes son la cantidad de ppm de impurezas, que pueden ser oxidadas con KMnO_4 , así como las impurezas básicas que están presentes como bases libres o volátiles.

De esta forma se consigue un control confiable de la calidad para la ϵ -caprolactama:

Apariencia y solubilidad. La caprolactama fundida es translúcida, una disolución igualmente translúcida es obtenida por dilución con agua en casi todas las proporciones (Tabla B)

Número de permanganato (seg).

- 1) Mediante comparación visual con una disolución estándar: 1mL de una disolución 0.01N de KMnO_4 es adicionada a 100 ml de una disolución acuosa de CL a 20°C. Se toma el tiempo para el cambio de color hacia la disolución estándar.

2) Método fotométrico. La absorbancia de una disolución de CL al 1%w (50 o 100 ml de disolución acuosa) es medida 250 o 600 seg. (permitiendo valores máximos de 7 y 5 respectivamente), después de que ha sido adicionado el KMnO_4 0.01N (1-2 ml) a una longitud de 410 y 420 nm respectivamente y comparada contra el agua tratada con permanganato (testigo).

Bases volátiles

Son separadas por destilación en presencia de una disolución acuosa de NaOH , colectada en un recipiente y determinada por titulación. Los métodos difieren en la concentración de CL y las cantidades de NaOH usadas. La cantidad de bases volátiles es expresada normalmente en meq/kg o en mg NH_3 /kg

Bases o ácidos libres

El contenido de ácidos o bases libres es medido por titulación acidimétrica a pH 7, de una disolución acuosa de CL

Número de color

El número de color es expresado en unidades APHA, y corresponde al número de Pt-Co, también referidos al número o grado de color de Hazen. Este es usado para determinar la absorbancia de una disolución acuosa al 50%w de CL; ésta es medida en comparación a una disolución estándar o fotométricamente en una celda de 5 cm a una longitud de onda de 390-465 nm comparada con agua destilada. Los valores estándar son de 5-10 APHA.

Punto de fusión

La medición es relativa al contenido de humedad en la CL. El valor estándar va de 68.8-69 °C, correspondiente a un contenido de humedad de 0.04-0.1% de agua. El contenido de humedad es determinado por titulación con una disolución de Karl-Fischer.

Tabla C. Especificaciones estándares de la ϵ -Caprolactama (BASF) ^{B.1}

Punto de solidificación	Min. 69°C
Contenido de humedad	Máx. 0.05%
Número de absorción de KMnO_4	Máx. 5 *
Bases volátiles	Máx. 0.5 meq/kg
Contenido de bases libres	Máx. 0.1 meq/kg
Contenido de ácidos libres	Máx. 0.05 mg/kg
Color, disolución acuosa al 50%w	Máx. 5 APHA
Absorbancia(290nm, sol'n aq. 50%, longitud de la celda 1cm)	Máx. 5

*(un número de $\text{KMnO}_4 = 10000$, equivale a un número de absorción de $\text{KMnO}_4 = 4$)

A continuación se muestran cifras recientes sobre la producción nacional de CL. la cual es producida a partir de ciclohexano, siendo el único productor de esta UNIVEX, S.A y de aquel último PEMEX. Cabe precisar que del total de la CL producida, el 99% es utilizada para la producción de fibras sintéticas, mientras que el 1% restante se emplea en la elaboración de plásticos; En lo que respecta al ciclohexano producido, el 92% es destinado a su transformación en CL y el 8% restante se dirige a la industria de hule polibutadieno (PB).

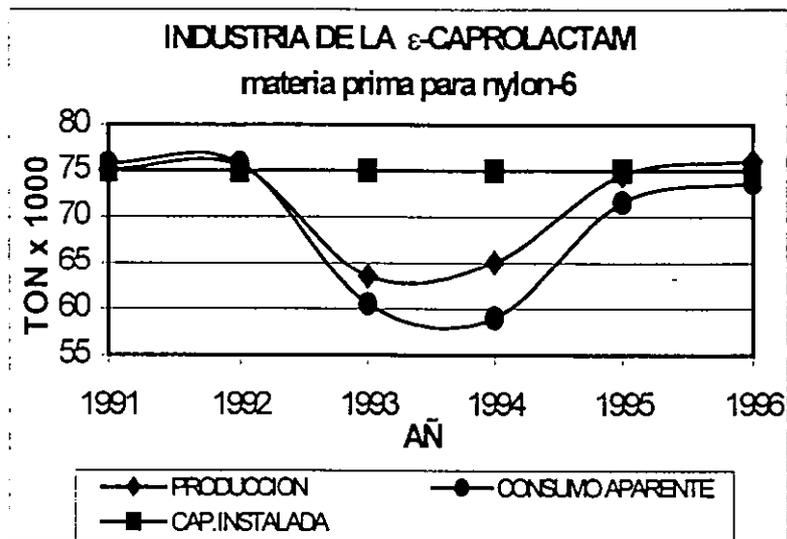


Fig. A Producción nacional de ϵ -CL, materia prima para el Nylon-6
(cifras UNIVEX, S.A; fuente ANIQ anuario 97)^{6.2}

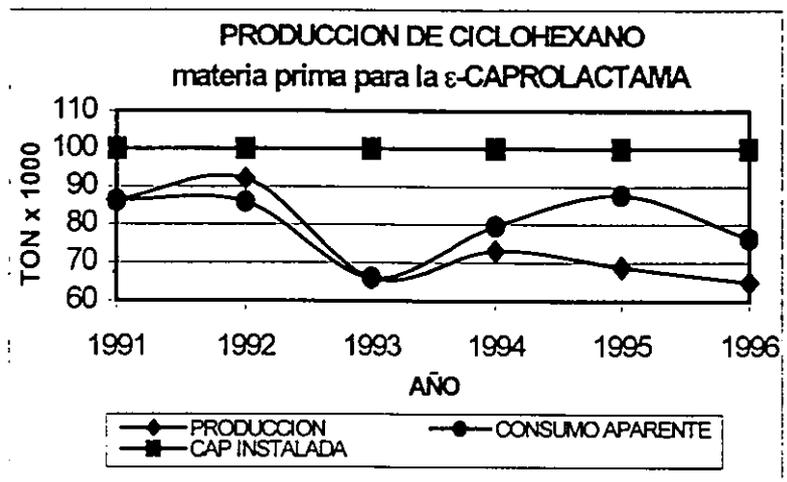


Fig. B Producción de ciclohexano, materia prima para la ϵ -CL
(Cifras PEMEX, fuente ANIQ anuario 97)^{6.3}

1.2 NYLON-6 GRADO TEXTIL



Existen dos rutas químicas diferentes, en las cuales la materia prima principal es la ϵ -Caprolactama, pero la diferencia radica en el agente *iniciador*, en una se usa el *agua* y en la otra una *base*, siendo la primera la más viable en aplicaciones industriales, y a la cual dirigiremos nuestra atención.

A) *Proceso hidrolítico o catalizado por agua*²

Este proceso se inicia con la hidrólisis de la caprolactama, formando el ácido aminocaproico, el cual reacciona con más caprolactama. La polimerización ocurre por reacciones de condensación, en las cuales dos moléculas de ácido aminocaproico reaccionan formando una cadena de mayor tamaño y agua. El tamaño de la cadena o peso molecular del polímero final se controla agregando agentes de terminación de cadena (*chain stopper*). Uno de los más usados es el ácido acético, aunque se puede usar el ácido benzoico o bien monoamidas. Estos reaccionan con los grupos terminales hidroxilo o amino del polímero.

En la práctica las reacciones de iniciación, adición, condensación y terminación ocurren en forma simultánea y el resultado es un equilibrio entre el polímero de Nylon-6 con aproximadamente 10% de compuestos de bajo peso molecular (*oligómeros*), y el mismo monómero, los cuales deben eliminarse en la sección de purificación o lavado del recorte de polímero.

Las ventajas más sobresalientes de este proceso son:

- a) Fácil control
- b) Apropiado para trabajar en gran escala

c) Se logra una alta conversión

B) *Proceso aniónico o catalizado por una base (anhidro)*²

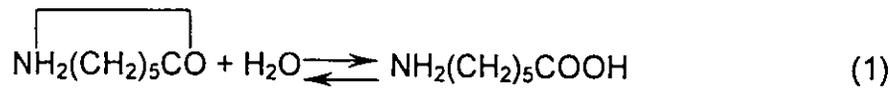
En contraste con la polimerización catalizada por agua, la polimerización aniónica se lleva a cabo en condiciones anhidras. La reacción se conduce generalmente a temperaturas que van de 69°C (T_{fus} CL) hasta los 215°C (aproximadamente la T_{fus} N6). El catalizador es usualmente lactamato de potasio, aunque pueden utilizarse otros compuestos básicos. Las polimerizaciones aniónicas son especialmente sensibles al agua, la cual en varios casos ataca al catalizador y afecta la velocidad de reacción y el grado de polimerización. Los tiempos de reacción de esta polimerización son más bajos que los utilizados en el proceso catalizado por agua (de minutos a horas para el aniónico, contra cerca de 15hr para el hidrolítico).

Las principales ventajas del proceso aniónico son, que además de poder utilizar equipo simple a pequeña escala, el polímero obtenido puede utilizar equipo de procesamiento económico. Cualquiera de los dos procesos pueden trabajar en forma continua o por lotes, aunque la polimerización aniónica resulta más adecuada para el trabajo por lotes. Ambos también pueden usarse para producir el polímero en grado fibra.

A escala comercial el proceso que ha tenido mayor aceptación es el catalizado por agua, debido en gran parte a la facilidad de control, y lo económico de una de las materias primas, el agua.

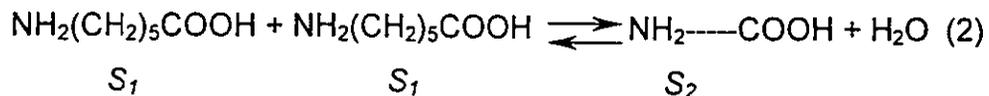
En la producción de polímero Nylon-6, se llevan a cabo tres reacciones principales³:

La ruptura del anillo de la ϵ -Caprolactama en presencia de agua (hidrólisis), lo cual resulta en la formación del ácido aminocapróico:

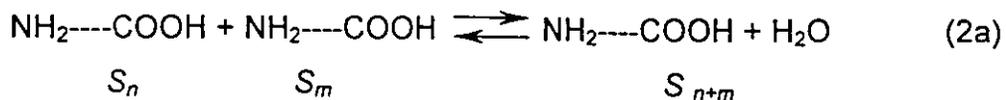


esta es la primera de las reacciones y la más importante para que ocurra la polimerización.

Subsecuentemente la polimerización procede por la policondensación del amino ácido:



Y en general



o por el mecanismo de poliadición



1.2.2 DESCRIPCION GENERAL DEL PROCESO²

El proceso industrial se desarrolla en los 60's, teniendo a lo largo de los años modificaciones que han permitido un mayor rendimiento del mismo.

La materia prima, ϵ -Caprolactama se recibe a una temperatura ligeramente superior a su temperatura de fusión y se alimenta por medio de bombas dosificadoras junto con el agua (*catalizador*), el ácido acético o benzoico (agente de terminación o control de tamaño de cadena (estabilizador) y el delustrante, al reactor de polimerización, el cual es conocido como VK-tube (*Vereinfacht Kontinuierlich* = continuo simplificado), es esencialmente un cilindro en posición vertical que tiene una altura entre 8-10m, el diámetro depende de la rapidez de la producción, provisto de una chaqueta de calentamiento (puede estar dividido en tres partes que delimitan las zonas del reactor); el interior del reactor cuenta con una serie de "fluxes" a través de los cuales va pasando la mezcla reactiva a lo largo de todo el tubo, permitiendo homogeneidad en la mezcla. La temperatura de la mezcla reactiva se debe mantener entre los 250-270°C usando como medio de calentamiento un aceite térmico; en la parte alta del tubo se alimenta N₂ para evitar la oxidación de la mezcla; cuenta con una pequeña columna empacada que permite recircular la CL que ha sido evaporada, cierta cantidad de agua necesaria para la reacción y en ocasiones el estabilizador, la remoción de una porción del agua es necesaria para obtener productos de alta calidad. Dependiendo de las dimensiones del reactor, la mezcla durará en el interior de este un tiempo entre 15-22 hr, teniendo la mezcla una velocidad muy baja. En el fondo del reactor se tiene una bomba para transportar el polímero fundido, que será extruído hacia unas tinajas con agua, donde se enfría y endurece, de ahí es jalado hacia una cortadora de donde ya se obtiene el "chip" de polímero (recorte), todo esto en un proceso continuo (*Fig. C*). De aquí llevamos el recorte a un proceso de extracción, donde con agua caliente se extrae el monómero no convertido y los oligómeros en

exceso, del recorte; una vez terminado el tiempo de extracción, es retirada el agua en exceso para poder ser secado con una corriente de N_2 caliente, de aquí es sacado con la humedad característica, requerida para el proceso de extrusión (Fig. D). Existen cuatro diferentes tipos de polímero de Nylon-6, los cuales se diferencian por su viscosidad relativa y lustre, este último dado por el contenido de TiO_2 .

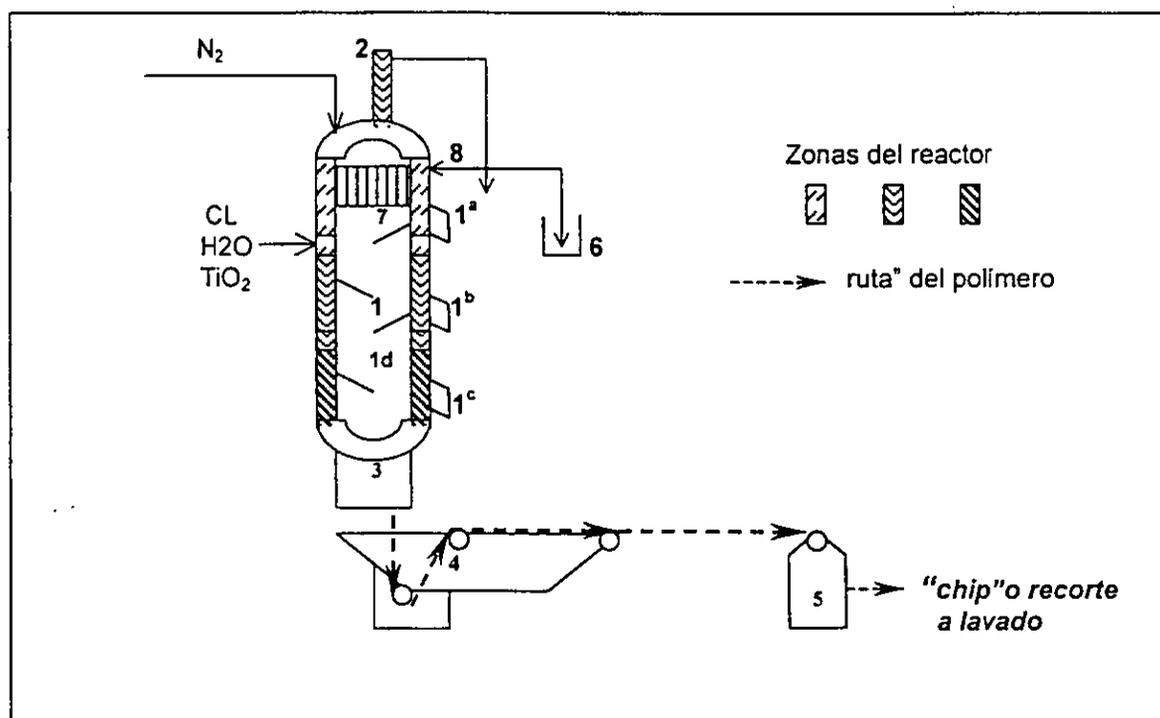


Fig.C (1) reactor VK enchaquetado, (1^a, 1^b, 1^c) resistencias de calentamiento de las tres diferentes zonas, (1^d) fluxes, (2) columna deflegmadora, (3) bombas de polímero fundido, (4) tina de enfriamiento, (5) cortadora, (6) rebosadero, (7) calandria, (8) reflujo de CL

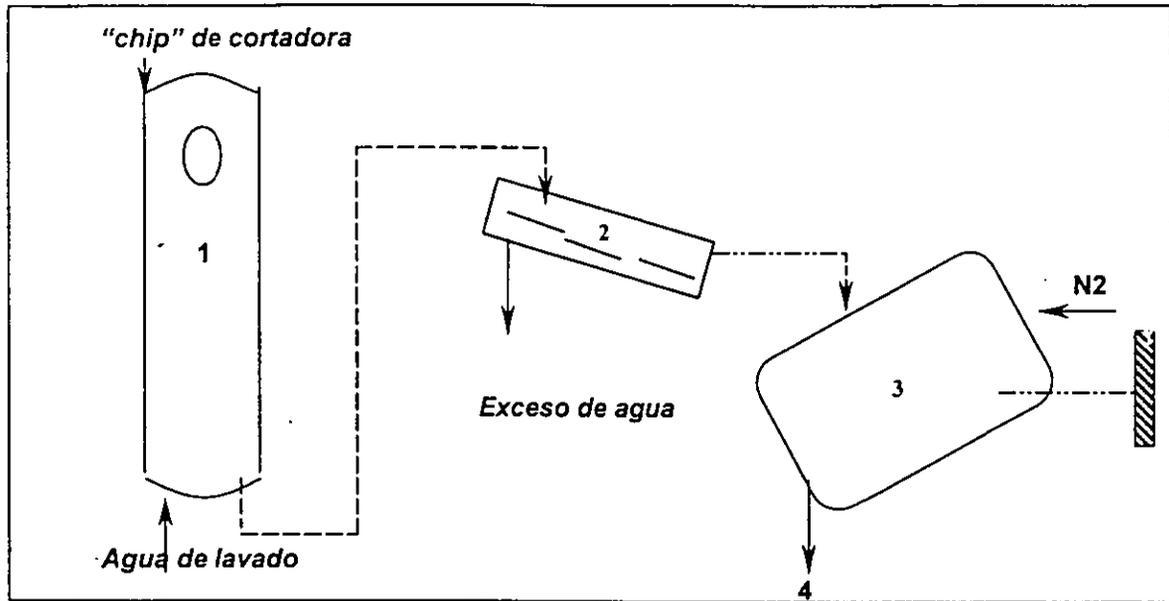


Fig. D (1) equipo de lavado o de extracción de monómero, (2) criba o centrifuga, retira el agua en exceso del recorte, (3) secador, con atmósfera de N_2 , 1 y 3 pueden ser por lotes o continuos, (4) recorte seco, que puede enviarse a extrusión o bien a una SPP (solid phase polycondensation) con el fin de modificar la humedad, lo cual implica cambio de viscosidad relativa y peso molecular).

-----recorte lavado -.-.-.-.-recorte a secado

1.3 NYLON-6, FILAMENTO (*Fibra Textil*)

1.3.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE FILAMENTO DE NYLON-6³

Consta de dos partes fundamentalmente, la extrusión y el bobinado; la primera tiene como finalidad llevar el polímero a un estado tal que pueda ser bombeado a presión hacia una tobera que cuenta con orificio(s) de un diámetro y forma deseados (*se refiere al área transversal*) y un cierto número de estos dependiendo de la característica del hilo (*puede ser desde mono-filamento hasta 68-filamentos*), dicho estado se alcanza alrededor de los 220°C (*polímero fundido*), sin embargo se calienta a una temperatura alrededor de los 280°C dentro de una atmósfera de N₂, para permitir el mejor manejo de este (*fluidez*). El bobinado es un proceso simultáneo a la extrusión, en el cual el filamento que sale de cada orificio de la tobera es "jalado" con una relación de estirado, dependiendo del tipo de filamento (dtex) hasta cierto punto mientras va siendo enfriado por una corriente de aire con humedad y velocidad controlada hacia las bobinas (*Fig. E*), que posteriormente pasarán a un proceso de tensado y/o texturizado.

Es importante mencionar que durante el proceso de extrusión ocurre una *depolimerización parcial* –por así decirlo– lo cual implica la *formación* de monómero y los oligómeros (extracto) respectivos, debido a que las temperaturas alcanzadas en esta etapa atraviesan por la temperatura de obtención del polímero, lo que restablece el equilibrio en la reacción y entonces esta adopta su carácter reversible.

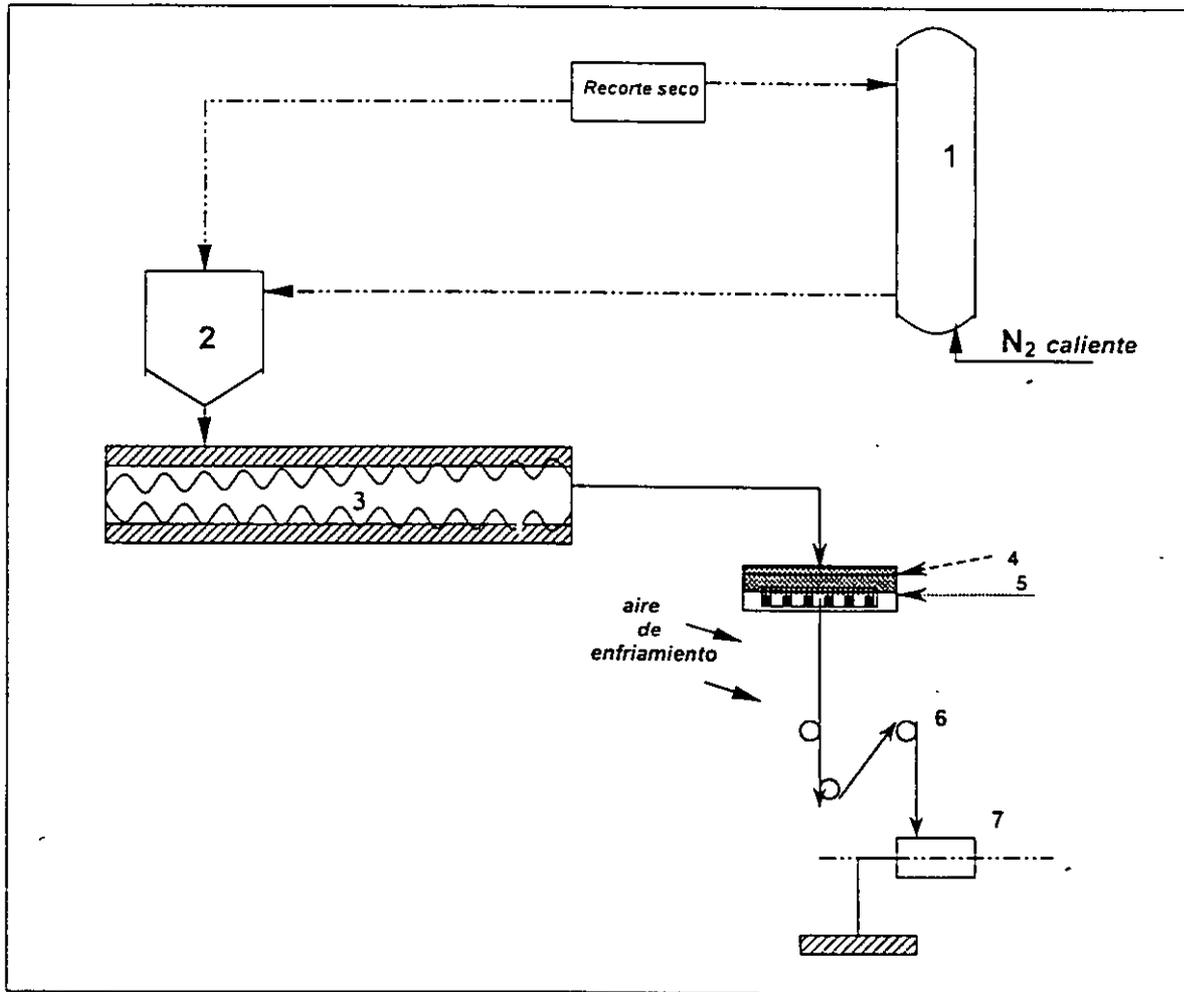


Fig. E (1) columna de postcondensación en fase sólida (SPP), (2) silo contenedor de recorte, seco o postcondensado, (3) extrusor, (4) ensamble de filtración (arenas-mallas metálicas), (5) toberas con n -orificios ($1 < n < 68$), (6) rodillos de estiramiento, (7) bobina o paquete de hilo, a tensado o texturizado.

1.4 PESOS MOLECULARES PROMEDIO Y DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES (\bar{M}_n , \bar{M}_w y MWD)^{1,3,4}

Conociendo que el Nylon-6 es formado mediante policondensación, es de importancia determinar los pesos moleculares promedio y su distribución (M_n , M_w y MWD respectivamente), lo cual en ocasiones explica alguna de las razones por las que el desempeño del polímero en procesos posteriores no es del todo satisfactorio. Polímeros con una MWD tendiente a 2 son preferidos para hilatura.

Peso molecular promedio en número:

$$\frac{\sum w_i}{\sum N_i} = \bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

Peso molecular promedio en peso:

$$\frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Polidispersidad:

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1 + p$$

1.4.1 Propiedades mecánicas³

La mayoría de las propiedades físicas de los polímeros están relacionadas con su peso molecular y la distribución de los mismos, de la misma forma repercute sobre las propiedades de la fibra, así mismo, como del grado de cristalinidad (predominio de la fase cristalina).

Las fibras textiles usuales tienen valores predominantes de esfuerzo tensil entre 5-7 g/den y una elongación a la rotura entre 25-40% de la longitud inicial, si es

probado a temperatura ambiente y 65% HR. Conforme la temperatura incrementa la tenacidad y el modulo elástico iniciales decrecen, mientras que la elongación a la rotura incrementa (Fig. F). Un incremento en el agua absorbida por la fibra cambia la forma del diagrama de la resistencia a la tensión (Fig. G).

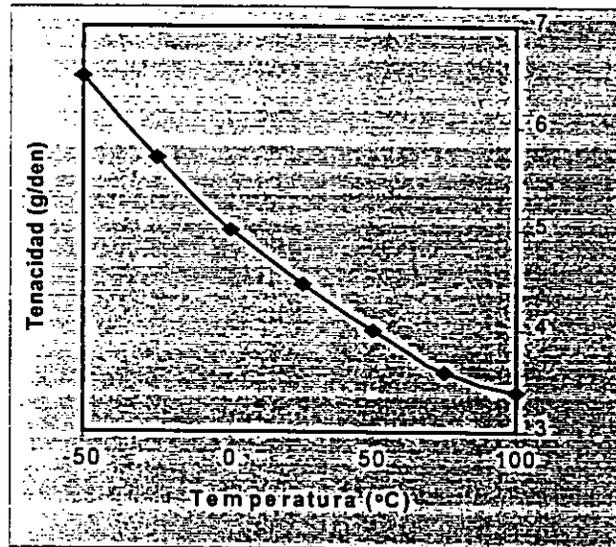


Fig. F Cambio en la tenacidad del Nylon-6 con la Temperatura³

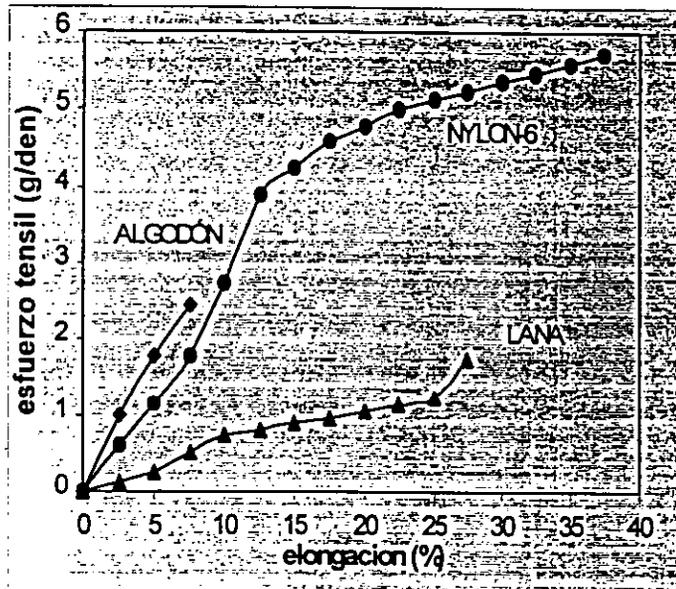


Fig. H Diagrama de esfuerzo de tensión del Nylon-6 a la rotura, en comparación a las fibras naturales³

En comparación con las fibras naturales el diagrama de esfuerzo de tensión para el Nylon-6 se ubica entre el algodón y la lana (Fig. H). El factor más importante a este respecto es un incremento en la orientación cristalina en la fibra ya formada, tal como puede obtenerse por el tratamiento de la fibra bajo tensión a altas temperaturas en presencia de agua. Los valores relativos dependen básicamente de la relación de estirado dado a la muestra (Tabla D).

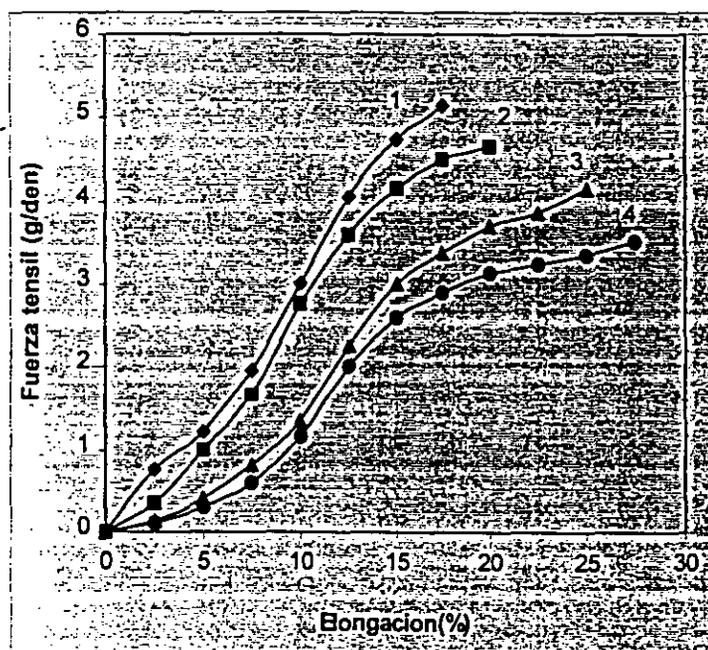


Fig. G Diagramas de esfuerzo de tensión del Nylon-6 acondicionado y probado a diferente humedad relativa. (1) Seco, (2) 60% HR, (3) 95%HR, (4) en agua a temperatura ambiente³

Tabla D. Propiedades de hilos Nylon-6, fijados en agua hirviendo por 2hr³

Estado de tratamiento	Esfuerzo (kg/mm ²)	Elongación (%)	Módulo elástico (kg/mm ²)
Libre	51.3	43.6	9.6
Longitud constante	60	37.7	19.9
5% elongacion	60	38.3	30.5
15% elongacion	68	30.0	35.9
No tratado	59.9	34.5	25

Tabla E. Elongaciones características en hilos de Nylon-6 comerciales

Tipo de hilo <i>proceso de obtención</i>	Elongación residual %	Modificación de elongación (<i>proceso</i>)	Elongación comercial %
LOY(<i>hilo poco orientado</i>)	300-400	½ tensado	30-60
POY(<i>hilo preorientado</i>)	60-80	tensado-texturizado	30-60
FOY(<i>hilo altamente orientado</i>)	30-60	aplicación directa	

1.5 OLIGÓMEROS REMANENTES EN EL POLÍMERO³

Los oligómeros son segmentos de cadena de polímero con bajo peso molecular, conformados por la unión de dos o más monómeros. En adición a los polímeros y oligómeros con grupos terminales, las poliamidas de todos los tipos (particularmente Nylon-6 y 66) contienen una pequeña proporción de oligómeros cíclicos sin grupos terminales, que no juegan un papel importante en las principales reacciones de equilibrio, aunque modifican significativamente las propiedades físicas y mecánicas del polímero y de la fibra.

Los oligómeros son formados simultáneamente durante el mismo proceso de polimerización, y en su momento durante el proceso de extrusión (dada la

reversibilidad de la reacción en ese proceso); dichos oligómeros pueden ser lineales o cíclicos (dímero principalmente), tan grandes como el nonámero.

Los oligómeros cíclicos aparecen en extractos acuosos o alcohólicos de las poliamidas, el principal constituyente viene a ser el dímero cíclico. La proporción de los oligómeros cíclicos en equilibrio con el polímero principal incrementa con la temperatura y el contenido de agua del sistema (*Fig. 1*)

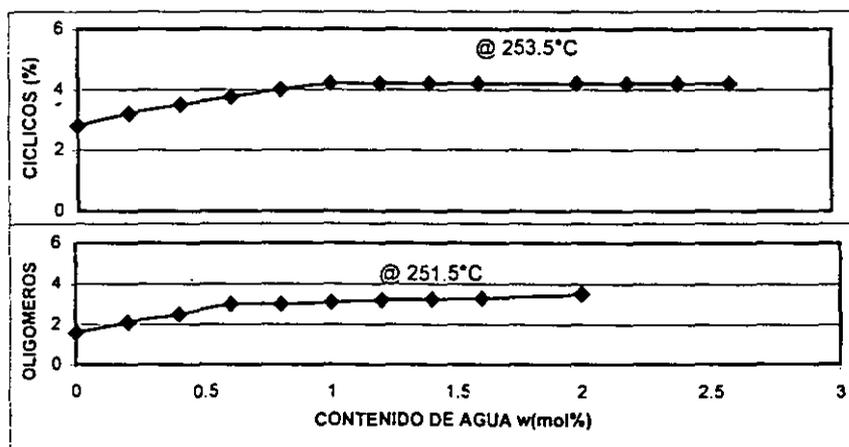


Fig. 1 Contenido de oligómeros en función del contenido de agua en el polímero

Los oligómeros podrían ser formados por ciclización de puntas de cadenas de polímeros con bajo peso molecular o por ciclización directa de segmentos cortos de poliamidas lineales. Este es el mecanismo preferido para conseguir los oligómeros cíclicos hasta el nonámero. Para anillos más grandes un mecanismo más probable es a través de la amidación cruzada entre cadenas paralelas del polímero.

Los oligómeros secos, particularmente el dímero de caprolactama, son muy estables y pueden ser calentados por periodos prolongados antes de alcanzar su punto de fusión. La polimerización ocurre en presencia de agua y el equilibrio

usual es establecido. La Fig. J muestra la relación entre el punto de fusión (T_m) de los oligómeros y su grado de polimerización (DP_n). De la figura puede ser observado que el punto de fusión para los oligómeros cíclicos se ubica arriba del polímero, mientras que la curva de punto de fusión de los lineales esta por debajo.

Con el incremento del DP_n estos puntos de fusión se acercan gradualmente al punto de fusión del polímero.

dímero cíclico

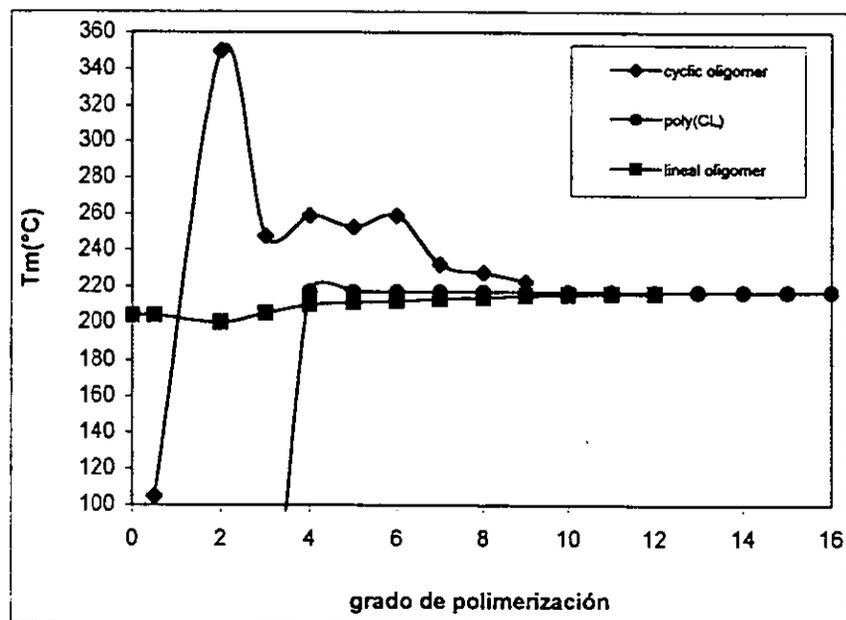
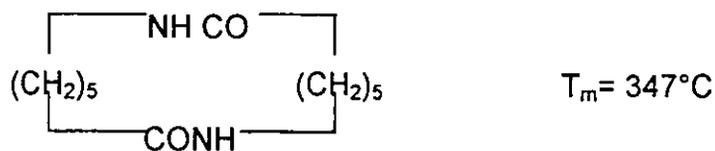


Fig. J relación entre el grado de polimerización y el T_m de los oligómeros de la ϵ -Caprolactama

Tabla F. Oligómeros cíclicos de la ϵ -Caprolactama³

	Tm(°C)	PM		Solubilidad en H ₂ O (%) a T _{amb}
		Teórico	Experimental	
Dímero	348	226.3	225	0.1
Trímero	248	339.5	336	0.9
Tetrámero	242	452.6	439	0.04
ϵ -CL	69	-	-	320

Dichos compuestos pueden ser obtenidos del polímero mediante una extracción en agua o metanol, siendo el primero el mas conveniente para la aplicación industrial por el costo que este medio representa (bajo), además de que no existe una diferencia significativa entre los valores obtenidos con uno y otro.

Tabla G. Contenido de extracto en H₂O y Metanol

	Extracto en H ₂ O	Extracto en Metanol
	%w	%w
Caprolactama	6.1	6.5
Oligómeros lineales	0.4	0.7
Dímero	0.7	0.8
Oligómeros cíclicos(mayores)	1.6	1.7

1.6 Degradación fotoquímica y fotolítica de las fibras de Nylon-6³

La degradación producida por radiación debe ser dividida en fotólisis y fotosensibilización; en el primer caso la cantidad de radiación debe tener la suficiente energía para iniciar un corte de cadena y más aún deberá ser absorbida directamente por el polímero, mientras que en el segundo caso la energía radiante

es absorbida por otro compuesto, el cual debe ser capaz por excitación propia de promover el ataque del polímero ya sea directa o indirectamente.

En el espectro de absorción de la policaprolactama, las bandas de absorción están debajo de los 2400 Å y la fotólisis puede ocurrir así con radiaciones de ultravioleta lejano. Por otro lado, la presencia de TiO₂ anatásico, usado en forma de polvo como agente delustrante, puede actuar como un agente fotosensibilizador en el ultravioleta cercano, por ejemplo las longitudes de onda que están presentes en las radiaciones que llegan a la tierra. En un punto de vista práctico, estos tipos de degradaciones luminosas son por mucho las más importantes.

Tabla H. Propiedades de hilos degradados con Ozono a 100°C

O ₃ %	Tiempo <i>hr</i>	Esfuerzo final <i>kg/mm²</i>	Peso <i>molecular</i>
—	—	66.8	17500
—	8	65.3	17600
0.5	4	65.0	17400
0.5	8	46.4	15000
0.5	32	12.4	12400

Parece estar bien establecido que la cantidad de radiación absorbida por el TiO₂ causa la remoción de oxígeno atómico, con la consecuente formación del Ti₂O₃ metaestable, el cual en reacción con oxígeno molecular se revierte en TiO₂. La presencia de humedad incrementa la actividad fotosensibilizadora. Afectando tanto el peso molecular como el esfuerzo tensil, los cuales decrecen (Fig. K)

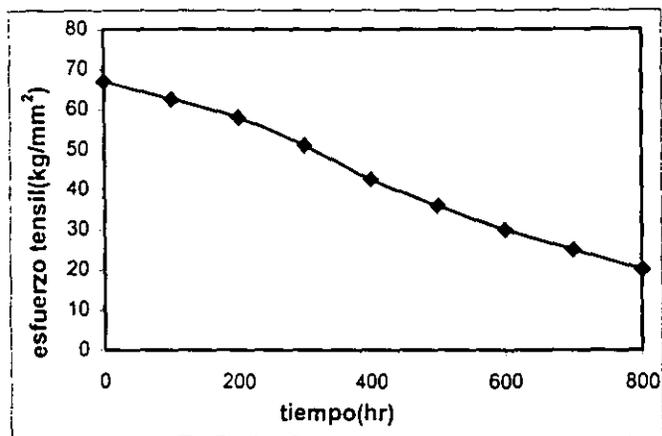


Fig. K Decremento en el esfuerzo tensil a causa de la exposición del Nylon-6 a radiaciones de UV cercano

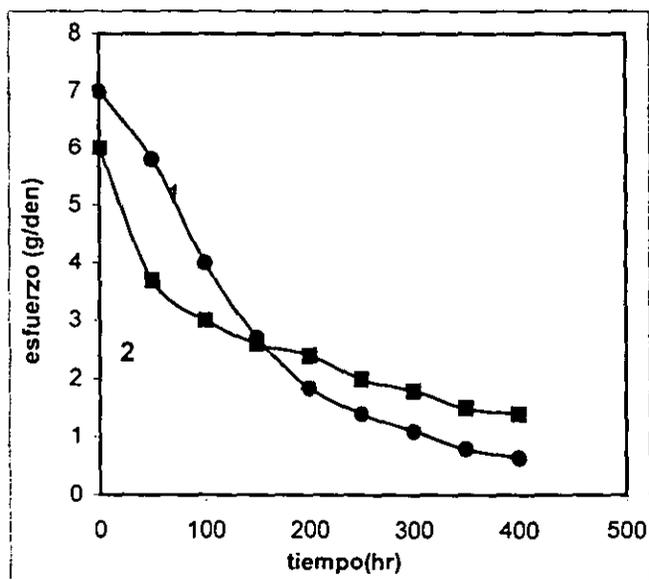


Fig. L Decremento en esfuerzo tensil del Nylon-6 Sin (1) y con(2) TiO₂, expuesto a radiaciones UV lejano

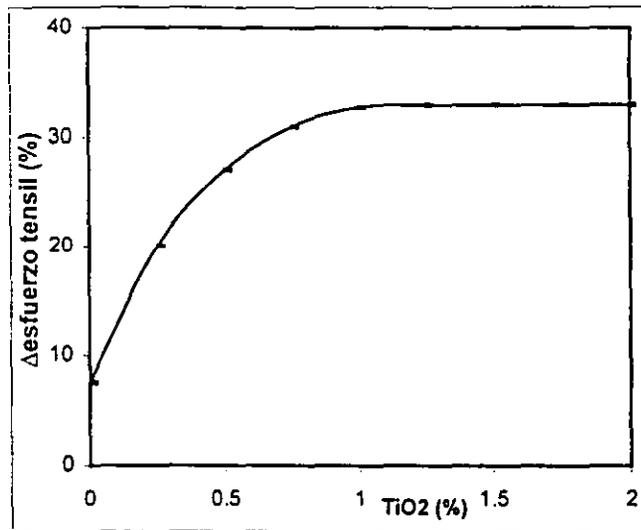


Fig. M Decremento en esfuerzo tensil de Nylon-6, con diferentes cantidades de TiO₂, después de 400hr de exposición a radiaciones UV cercano

Con respecto a la actividad del TiO₂, ha sido encontrado que en el UV lejano, en presencia de oxígeno, las fibras delustradas tienen una menor degradación que las fibras brillantes, la probable explicación para esto, es la desactivación de la reacción de oxidación iniciada por radicales producidos por fotólisis; esta desactivación es probablemente debida a un incremento del oxígeno atómico liberado del TiO₂ (Fig. L y M)

CAPITULO 2. DISPERSIONES DE TiO₂

La importancia que tienen las propiedades del pigmento y los mecanismos necesarios para su uso en la pigmentación de diversos medios, es el interés del presente capítulo

2.1 BIOXIDO DE TITANIO (TiO₂), EN LA INDUSTRIA QUIMICA^{12, 14}

La más importante función de un pigmento es proporcionar a materiales incoloros, blancura, opacidad y resistencia a la degradación (por efecto de la luz y el ambiente); productos tales como pinturas y recubrimientos, plásticos, papel, tintas, comida, cosméticos y fibras.

Aproximadamente 60M TON de TiO₂ fueron usadas en la producción de 21MM TON de fibras en 1997. Estas cantidades representan menos del 0.3% de la producción en el mundo de fibras sintéticas y menos del 2% del total de la producción anual de TiO₂ en el mundo. Aún así esta pequeña cantidad de TiO₂ juega un papel importante en la procesabilidad y calidad de las fibras sintéticas.

El TiO₂ es por mucho el pigmento blanco más ampliamente usado en el mundo; es un sólido fino de color blanco, comienza a fundir alrededor de los 1800°C. Es polimorfo, esto es, existe en tres diferentes modificaciones o estructuras cristalinas, *rutilico*, *anatásico* y *brookita*. Únicamente el *anatásico* y el *rutilico*, son en pocas palabras, técnica y comercialmente los preferidos en las aplicaciones de la industria química. ¿Pero cuales son las propiedades que dan a este polvo blanco su incomparable desempeño?.

A) Índice de refracción (IR)^{7,1}

Primero que todo, únicamente los diamantes tienen un IR mayor que el TiO₂. El IR es una medida de la habilidad para cubrir. Únicamente el óxido de manganeso es más blanco que él, sin embargo, el IR de este material es mucho menor. Esto nos conduciría a requerir mucho más óxido de manganeso en una pintura, por ejemplo, para conseguir la opacidad deseada. Por lo tanto, para efectos prácticos, el TiO₂ es preferido.

Las propiedades del pigmento son extremadamente importantes cuando el TiO₂ es usado como pigmento blanco, estas incluyen poder de aclaramiento (referente al color), poder cubriente, luminosidad, matiz, lustre, alta dispersabilidad de la luz, y resistencia al ambiente. Estas propiedades son función de la pureza química, la estabilidad de su red, tamaño de partícula y distribución de estos, y en ocasiones del tratamiento superficial a que es sometido durante su producción.

B) Poder de Esparcimiento (dispersión de la luz)^{8,2,9}

El índice de refracción es alto en el anatásico y rutilico (2.55 y 2.7 respectivamente): el poder de dispersión depende del tamaño de partícula, que para el TiO₂ está generalmente en un máximo de 0.3-0.4 μm, depende también de la longitud de onda de la radiación emitida; partículas de pigmento con tamaños ≤ 0.3μm esparcen la luz de longitudes de onda pequeñas más fuertemente y por lo tanto muestran un ligero matiz azul, mientras que las partículas más grandes tienen un tono amarillento.

El TiO_2 empleado actualmente en la industria del Nylon-6 es un pigmento tipo anatásico con recubrimientos superficiales, que permiten un mejor funcionamiento en la aplicación a la que va destinado (existen recubrimientos orgánicos e inorgánicos). Es un pigmento micronizado, fácil de ser dispersado en medio acuoso o disolventes orgánicos, provee de una excelente estabilidad a la luz, especialmente en fibras de poliamida; además que presenta baja abrasión.

Las dispersiones de este en medio acuoso y orgánico son empleadas para dar lustre a fibras sintéticas; por procedimientos especiales es muy efectivo en la tecnología de matizado directo y para la producción de poliamidas altamente pigmentadas ("masterbatches").

Tabla I. Datos técnicos Hombitan^R TiO_2 anatásico¹⁵

Tratamiento superficial	Inorgánico (metales)
Tamaño de partícula (promedio)	0.31 μm
Contenido de TiO_2	94.8 %
Densidad	3.8 g/ml
pH	8.5

Debe ser almacenado bajo condiciones secas y limpias en el empaque original, en el cual puede estar hasta 2 años: Una vez abierta la bolsa debe ser consumida inmediatamente debido a que el TiO_2 tiende a absorber humedad del medio ambiente.

C) Estabilidad a la luz - recubrimientos superficiales¹⁴

La función de un recubrimiento inorgánico es proporcionar al sistema estabilidad a la luz, cuando el TiO_2 es agregado al polímero, y proveer una gran dispersabilidad cuando el proceso de dispersión se efectúa en condiciones adecuadas. Los grados anatásico útiles para N-6 y N-66 sensibles a UV, muestran un tratamiento superficial inorgánico rígido, el cual forma una barrera en la interfase TiO_2 y polímero y provee iones metálicos para inhibir los radicales formados.

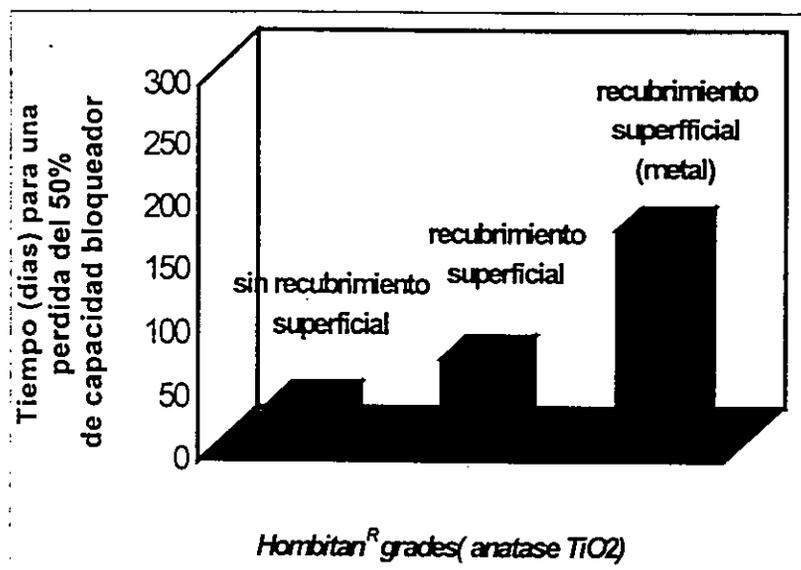


Fig. N Estabilidad a la luz de diferentes grados de TiO_2 anatásico, para fibras de Nylon-6

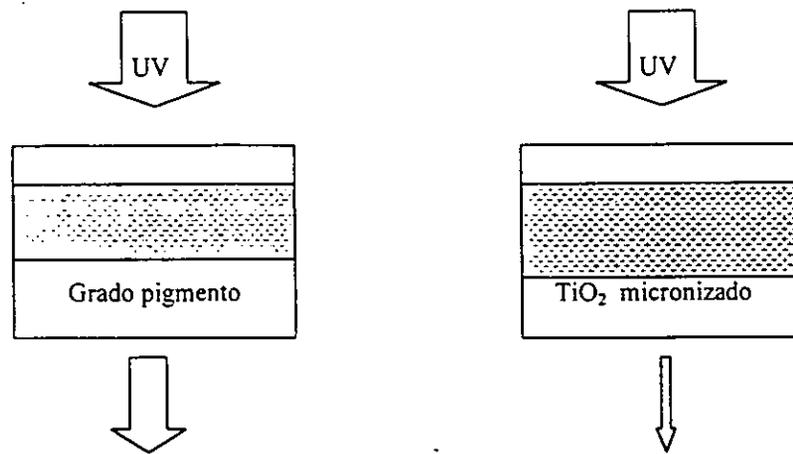


Fig. O El tamaño de pigmentó alcanzado y el tratamiento superficial a que es sometido el TiO₂, repercute en su capacidad bloqueadora, tal recubrimiento favorece su acción sobre radiaciones UV

2.2 DISPERSION DE PARTÍCULAS DE TiO₂^{7.1, 7.4, 8.2, 9}

Los pigmentos en polvo orgánicos e inorgánicos son sólidos cristalinos finamente divididos, que son esencialmente insolubles en el medio de aplicación, tales como pinturas, tintas o plásticos. El medio continuo utilizado para la dispersión del pigmento es usualmente un líquido o sólido, como un polímero, que es deformable en las condiciones de procesamiento de alta temperatura y/o fuerza de corte.

La firmeza del color de un pigmento dispersado incrementa cuando el tamaño de partícula decrece. La firmeza óptima del color en un pigmento, requiere un tamaño de partícula del orden de 0.3 μm o menos, pero puede extenderse considerablemente debido a la formación de aglomerados durante el proceso de producción. El tamaño de partícula del TiO₂ es pequeño comparado con el

espesor de la película o el recubrimiento en el cual es empleado ($0.3\mu\text{m}$ contra 10 o más μm).

Un sistema de dispersión, está sujeto desde luego a contener una muy pequeña cantidad de aglomerados de tamaño considerable; generalmente es importante reducir los más agregados posibles al tamaño de partícula más pequeño, para favorecer la firmeza del color, el lustre, la integridad de la película, la durabilidad de la misma y el costo de la misma.

La reducción de tamaños de partícula hasta el tamaño primario, requiere una energía excesiva, pero esto también tiene un efecto adverso en las propiedades ópticas del pigmento. La energía de agitación para el pigmento en agua, dentro del recipiente de preparación, no es lo suficientemente grande para vencer las fuerzas de atracción entre partículas, previniendo la ruptura de los aglomerados. Si el número de estos aglomerados es ilimitado, las propiedades en el uso final serán afectadas adversamente (*lustre, poder cubriente, firmeza del tono, suspensión pobre, textura áspera en la película*).

El pigmento es diseñado para proporcionar óptimos rendimientos del poder cubriente, lustre y color, estas propiedades básicas podrían no ser obtenidas si la dispersión inicial de TiO_2 es inadecuada. El proceso actual para el rompimiento de aglomerados (por ejemplo dispersión) puede ser visualizado como ocurre, en tres etapas:

1. *Humectación*, constituye una etapa crítica en el favorecimiento de una dispersión estable y uniforme. Se refiere al desplazamiento de gases adsorbidos (generalmente aire) en la superficie de las partículas del pigmento

seguido de la sustitución por el disolvente en la misma superficie, y el "ataque" del dispersante/tensoactivo.

2. *Reducción de tamaño*, en la cual los aglomerados de pigmentos son rotos y separados, para conseguir una óptima distribución de partículas, alcanzando el más pequeño de los tamaños de partícula posible, normalmente la humectación y la reducción de tamaños se dan simultáneamente

3. *Estabilización*, por medio de la cual las partículas óptimamente separadas son mantenidas por cualquiera de los dos efectos: la carga y/o la estabilización estérica (impedimento estérico)

Esta clasificación es útil, porque la experiencia muestra que un pigmento pudiera diferenciarse de otro en cualquiera de las etapas del proceso de dispersión. Sin embargo, las tres fases no son siempre tomadas en cuenta por los usuarios de pigmentos; consecuentemente, un pigmento es frecuentemente descrito como "pobre" en propiedades de dispersión, indiferentemente de la etapa específica en la cual es actualmente deficiente.

Las dispersiones de TiO_2 en pinturas a base de disolventes dependen usualmente de la velocidad de corte, viscosidad en la molienda, tiempo y grado de humectación provista por el vehículo. En sistemas acuosos, los dispersantes son requeridos para humectar y estabilizar. Es importante resaltar que tanto la cantidad como el tipo de dispersante afectan la calidad de la dispersión. Un exceso de dispersante auto-anula su función, particularmente con los de tipo iónico, lo cual debe ser prevenido. La cantidad óptima varía en función del dispersante empleado, el grado del TiO_2 y la dureza del agua.

2.3 REFLOCULACION DE PARTÍCULAS DE TiO_2 ⁹

Una vez perfectamente dispersas, las partículas de TiO_2 pueden estar sujetas a la formación de floculados nuevamente (refloculación), cuando la suspensión es introducida a la línea de polimerización. La refloculación debiera ocurrir bajo la influencia de la carga superficial del pigmento, altamente iónica, algún cambio de pH, viscosidad o temperatura en el tubo de reacción. Si el polímero tiende a humectarse de la superficie del pigmento, los floculados de TiO_2 serán más fácilmente encontrados.

Los cristales individuales son agrupados debido a las fuerzas en la superficie del cristal para formar el agregado, existiendo fuerzas de atracción entre todas las partículas en la dispersión. Estas se interpretan como sistemas estáticos originados por fuerzas de Van der Waals; consecuentemente el proceso anterior resulta en la formación de aglomerados, que son grandes asociaciones de cristales de pigmentos y agregados, comportándose en forma de una matriz relajada. Los aglomerados son mantenidos por fuerzas que son mucho más débiles que las presentes entre cada uno de estos.

Es posible generar una mayor asociación equilibrada de aglomerados del pigmento o floculados durante los procesos posteriores. Los aglomerados están mantenidos de una forma muy *relajada* y son normalmente fáciles de romper con la aplicación de una fuerza de corte. Varios tratamientos superficiales son usados para suprimir la formación de agregados y por tanto facilitar el proceso de dispersión. Estos tratamientos consisten en la incorporación de tensoactivos, durante la síntesis del pigmento.

Sin embargo, ocasionalmente, grandes aglomerados, con diámetros de varios milímetros, se forman durante las etapas iniciales de dispersión en un sistema altamente viscoso. Los procesos comerciales usados en la manufactura de pigmentos dispersos, no eliminan totalmente los agregados. Sin embargo el diseño y la operación de equipos de dispersión está provisto en la aplicación, de fuerzas mecánicas para romper los aglomerados y en ocasiones algunos agregados ligeramente *apretados*. Idealmente una excelente dispersión debería de consistir principalmente de partículas primarias del pigmento y de pocos aglomerados debilmente unidos.

2.4 USO DE SUSPENSIONES DE TiO_2 FINAMENTE DIVIDIDO (DISPERSIONES)^{10,11,18}

El concepto de suspensión, se refiere al proceso de incorporar un sólido en un líquido, de tal forma que al final se cuente con finas partículas del sólido en cuestión, divididas y distribuidas a través del medio de dispersión (fase continua).

En el caso especial en que la policaprolactama (Nylon-6), es pigmentada con TiO_2 , se usa para la producción de filamentos delustrados. Para este efecto, el TiO_2 finamente dividido es introducido en la mezcla reactiva que da origen al Nylon-6. Dificultades considerables son ocasionadas por la floculación de las partículas de TiO_2 , lo cual ha exigido la adición de agentes dispersantes para su buen funcionamiento. Con el desarrollo de la tecnología de hilatura de alta velocidad, han sido muchas las demandas con respecto a la dispersión del TiO_2 y a su finura.

Existe una clasificación de polímeros de Nylon-6, y por consiguiente de filamentos, de acuerdo a su contenido de opalescente:

El polímero que no contiene TiO_2 , es básicamente de uso industrial (artículos moldeados o cuerdas para llantas) y es denominado CLEAR

1. *BRILLANTE* contiene aproximadamente 0.0003 veces el peso del polímero de TiO_2
2. *SEMIOPACO* este polímero tiene aproximadamente 10 veces más TiO_2 que el brillante
3. *OPACO* es el polímero que tiene contenidos de TiO_2 , del doble o más que el semiopaco

La forma en que se introduce el opalescente al sistema de reacción es mediante una suspensión, que puede ser en medio acuoso, o bien, su combinación con algún medio orgánico. En el medio acuoso, se va a utilizar únicamente el agua que la reacción demanda, porque no olvidemos que el agua es el agente "iniciador" de la reacción -junto con la temperatura, claro está-; en la cantidad de agua adecuada se logra dispersar y estabilizar una masa de TiO_2 , que es dada por una relación TiO_2 / CL_{TOTAL} , dependiendo del %w TiO_2 que se desea en el polímero:

$$\frac{kg \ TiO_2}{kg \ CL_{TOTAL}} = \%w \text{ de } TiO_2 \text{ requerido en el polímero}$$

Se requiere de un agente, que impida la formación de aglomerados, ya que se debe manejar una suspensión con tamaños promedios de partícula en los intervalos que se desea (0.2 a 0.7 μm), en consecuencia se tiene que hacer uso de un agente dispersante; posteriormente se requiere de alguna forma mantener esas partículas suspendidas el mayor tiempo posible, por lo que se

emplea un agente estabilizador (antifloculante), cabe recalcar que también intervienen medios mecánicos que favorecen dichos requerimientos. La preparación de la suspensión, ya en planta, es un proceso de transformaciones físicas con medios mecánicos, constituido básicamente por las siguientes etapas:

- 1) *Mezclado (dispersión), 2) Molienda (homogeneización de tamaño de partícula), 3) Sedimentación, 4) Dilución y estabilización (Fig. 9)*¹⁸

Procedimientos tales como la filtración y/o la sedimentación, no son lo suficientemente capaces de remover los aglomerados secundarios. Como resultado de estos se tienen frecuentes roturas en los filamentos pigmentados, durante su hilatura. Debido a esto es necesario proporcionar una suspensión de TiO₂ finamente dividido, que pueda ser introducida al sistema de polimerización, y que permita la máxima eliminación de roturas durante el proceso de hilatura

Las propuestas son diversas (secc. 3.2), desde el empleo de mayores contenidos de agua, dispersiones en medios no acuosos o la combinación de estos con agua, así como procedimientos que parten de mezclas en estado sólido de CL-TiO₂, para proporcionar la máxima homogeneidad en tamaños de partículas y de la misma suspensión.

CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se determinarán algunas propiedades del polímero (secc. 3.1) que puedan servir más adelante de comparación con el polímero que llegara a producirse a mediano plazo con la suspensión que resulte más adecuada para este fin (secc. 3.2).

3.1 CARACTERIZACIÓN DE POLÍMERO Y FILAMENTO DE NYLON-6 EXISTENTES

3.1.1 CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL⁵

Existen varias técnicas "absolutas" para la determinación de pesos moleculares tales como:

- Osmometría (π), determina \bar{M}_n
- Dispersión de la luz, determina \bar{M}_w y \bar{M}_v
- Ultracentrifuga, determina \bar{M}_z y \bar{M}_{z+1}
- Crioscopía (descenso en T_{fus}), determina \bar{M}_n
- Ebulloscopía (elevación en T_{eb}), determina \bar{M}_n

Sin embargo se utiliza ampliamente la técnica de GPC (cromatografía de permeación en gel), la cual es una técnica relativa al PS (poliestireno). La GPC que se ha denominado de tamices moleculares o filtración en gel, es un tipo de cromatografía sólido-líquido que separa los polímeros polidispersos en fracciones por tamizado mediante un gel de poliestireno con enlaces cruzados, e hinchado. El gel de poliestireno, que sirve de fase estacionaria, se puede obtener comercialmente en una gran variedad de tamaños de poro (1 a 10^6 nm).

Puesto que las moléculas pequeñas penetran más fácilmente en las partículas del gel, las fracciones de más alto peso se separarán antes. De esta manera la GPC separa las fracciones de acuerdo a su volúmen hidrodinámico en solución.

3.1.1.1 Solubilidad de los polímeros¹⁸

Los pasos para que se disuelva un polímero, son:

- * hinchamiento o formación de un gel
- * dispersión/ruptura del gel para formar la solución

Siendo necesarios el calentamiento y la agitación vigorosa. Como una regla heurística, se puede afirmar que cualquier polímero con el disolvente adecuado, se disuelve a una temperatura menor de 150°C, con agitación severa.

En dos columnas separadas se bombea por un lado una disolución con el disolvente más adecuado para el polímero (m-cresol para el N6) y por el otro disolvente solo con un caudal de 1.5 mL/min.

3.1.1.2 Procedimiento experimental²¹

El equipo utilizado es un 150 C ALC/GPC WATERS[®] Millipore, equipado con una columna empacada *Styrene Divinil Benzene (Ultra Styragel Linear)* y un detector de índice de refracción, ubicado en el laboratorio de cromatografía del IIM-UNAM, una característica importante de este equipo es que trabaja a temperaturas elevadas (max. 150°C). Con el disolvente a utilizar (m-cresol) se evacúan los restos de disolvente(s) previo(s), para garantizar el buen funcionamiento del medio de arrastre, se necesita asegurar que el m-cresol no posea contenidos significativos de humedad, requiriendo una pureza en la que

se catalogue al disolvente como grado HPLC (99.99% pureza); un contenido considerable de agua puede perjudicar la columna, puesto que el agua ataca al gel de *Styrene Divinil Benzene*.

Una vez terminada la evacuación, se mantiene una alimentación constante del disolvente que actuará como fluido de arrastre; posteriormente se preparan los estándares, que consisten en muestras de PS monodisperso de pesos moleculares conocidos, que van desde 500 - 2,000,000 g/mol (Fig, 1), los cuales son disueltos en el mismo disolvente que ocuparán las muestras, de esta manera se establece la calibración, repitiéndola hasta obtener una correlación aceptable y un error mínimo, para fijarla como predeterminada, dentro del sistema del equipo. Cada disolución de estándar que ha sido inyectada aparecerá en un tiempo de elución (t_{ELU}) característico, teniendo los menores tiempos aquellas fracciones de polímero con mayor peso molecular, de la misma forma el disolvente aparecerá en un tiempo dado; al final tendremos una curva de $\text{Log } \bar{M}$ vs t_{ELU} , que será la curva de calibración.

3.1.1.3 Preparación de muestras y análisis de las mismas

Ya que ha sido ajustada la calibración, se prosigue a la preparación de las muestras; se pesa en un portamuestras especial para GPC WATERS^R Millipore, cierta cantidad de muestra, función del peso molecular \bar{M}_n estimado y con relación a esta una cantidad de antioxidante (Irganox) y un pequeño volumen de disolvente determinados de la misma forma que el peso de la muestra. Se colocan dentro del carrusel del equipo en el cual permanecerán un mínimo de 16hr en "ambientación" (esto se logra con el equipo operando a 110°C). Transcurrido este tiempo se agitan vigorosamente durante 1.5hr con el sistema de agitación propio del cromatógrafo, así pues

están listas para ser inyectadas automáticamente, las veces que se considere necesario, siendo como mínimo dos veces para verificar la consistencia de los resultados y la repetitividad del análisis dada por el equipo. Simultáneamente el detector manda la señal al graficador/analizador, que es proporcional a la masa molecular graficándolo contra t_{ELU} seguida del pico característico del disolvente; las fracciones que aparecen en un t_{ELU} que no corresponden al de un estándar, serán interpoladas automáticamente, para determinar su peso molecular, siempre y cuando se encuentren en el intervalo de pesos moleculares ya mencionado; las fracciones que están fuera de ese intervalo, serán extrapoladas.

Terminada la corrida, con la ayuda del analizador/graficador, se integra la curva con las fracciones que han aparecido dentro del intervalo de t_{ELU} definidos por los pesos moleculares de los estándares, esto se visualiza en la gráfica como el inicio y la terminación de la curva de distribución de pesos moleculares, como respuesta se obtiene el \bar{M}_n , \bar{M}_w y la *polidispersidad*, puntos críticos y de primer interés al plantar este análisis. El método utilizado está basado en la norma ASTM D3593 y E42

Los polímeros con una polidispersidad que tiende a 2, son preferidos para hilatura; pudiera esperarse que la polidispersidad de las muestras analizadas vaya decreciendo y aproximándose a 2, conforme el proceso avanza, esto es, de cortadoras, lavado, hasta recorte seco o postcondensado, no así en el filamento obtenido, dada la reversibilidad en la reacción, sin embargo, la afirmación o negación de esto se remitirá a los resultados experimentales. Lo anterior es entendible, dado que el contenido de humedad y de extracto (oligómeros-monómero) residual es mucho mayor al inicio cuando se obtiene la primer presentación del recorte, a esto principalmente es atribuible la polidispersidad tan amplia que presentan los polímeros de esta etapa.

Tabla 1. Resultado del análisis por GPC, muestras diversas Nylon-6²³

MUESTRA	\bar{M}_n	\bar{M}_w	GP _n	\bar{M}_w/\bar{M}_n
---------	-------------	-------------	-----------------	-----------------------

RECORTE DE CORTADORAS

Nylmex P4-bte C 4136 08-08-98	12 803	69 174	113.3	5.40
NylmexP5-so C 12-08-98	11 932	82 735	105.6	6.93

RECORTE DE EXTRACCION

Nylmex P4-bte criba L 4141 13-08-98	26 024	81 833	230.3	3.16
Nylmex P5-so L 5242 11-08-98	14 345	57 482	126.9	4.01

RECORTE SECO

Nylmex P4-bte sec2b L 4136 11-08-98	28 880	66 745	255.6	2.31
Nylmex P5-so sec-cont L 5248 11-08-98	12 298	70 414	108.8	5.72
Fiqusa-bte V5314-08-98	12 107	70 342	107.1	5.81
Fiqusa-so V41 14-08-98	12 409	67 034	109.8	5.40
Nyltek-bte V37 14-08-98	18 160	71 736	160.7	3.98

RECORTE POSTCONDENSADO

POLI IV silo50	26 683	87 947	236.13	3.29
FIQUSA Bte. Silo53	18 351	71 125	162.4	3.92

FILAMENTO

Nylmex P4-bte V50-9	22 686	75 395	200.8	3.35
Nylmex P5-so V43	17 357	79 704	153.6	4.59
Fiqusa-bte V 53	17 727	68 637	156.9	3.87
Fiqusa-so V41	26 265	72 917	232.4	2.77
Nyltek-bte V37-6	18 408	75 825	162.9	4.12

Mn. Peso molecular promedio en número; Mw. Peso molecular promedio en peso; GP_n.

Grado de polimerización; \bar{M}_n/\bar{M}_w . Polidispersidad. LOS VALORES REPORTADOS SON EL PROMEDIO DE DOS DETERMINACIONES. ANEXO I.A.

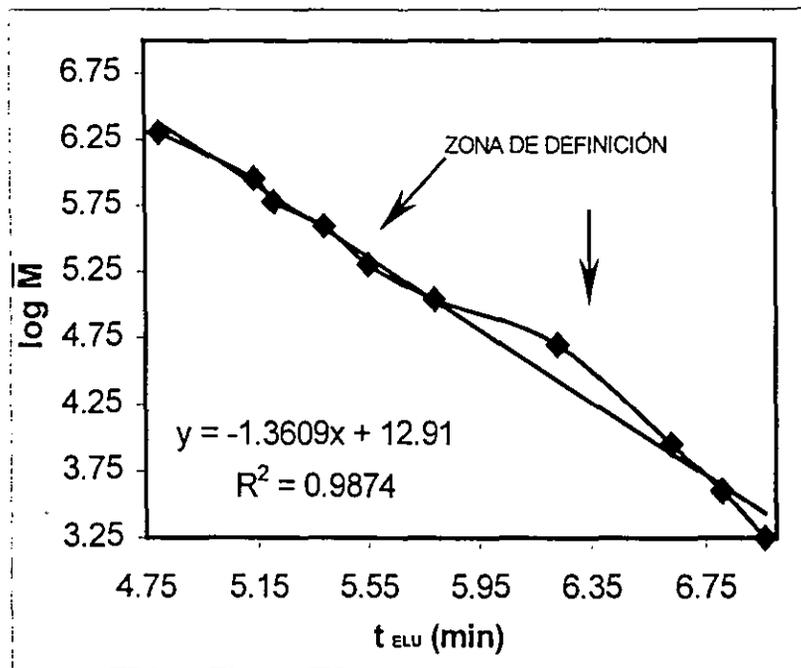


Fig.1 Curva de calibración para Poliestireno, utilizada en la GPC; pesos moleculares de los estándares 1800 a 2×10^6 .²³

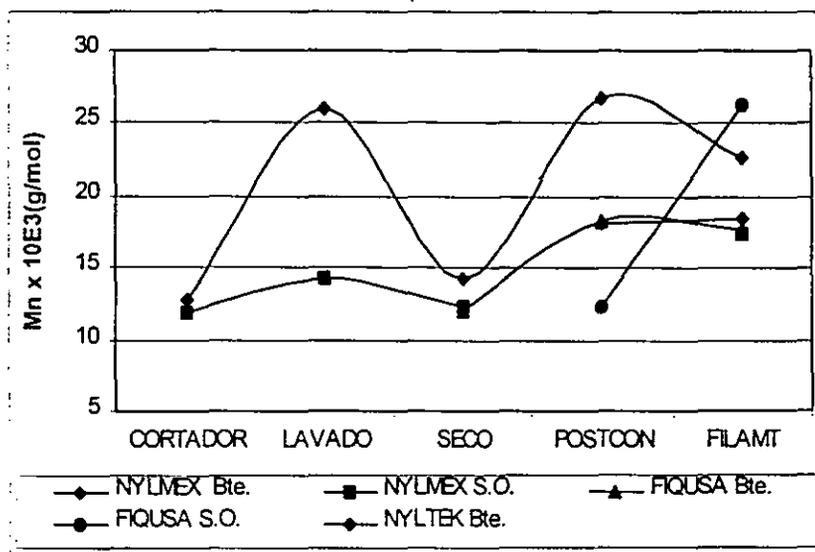


Fig. 2 Variación del \bar{M}_n de muestras de diferentes lustres y procedencia, conforme el proceso transcurre²³

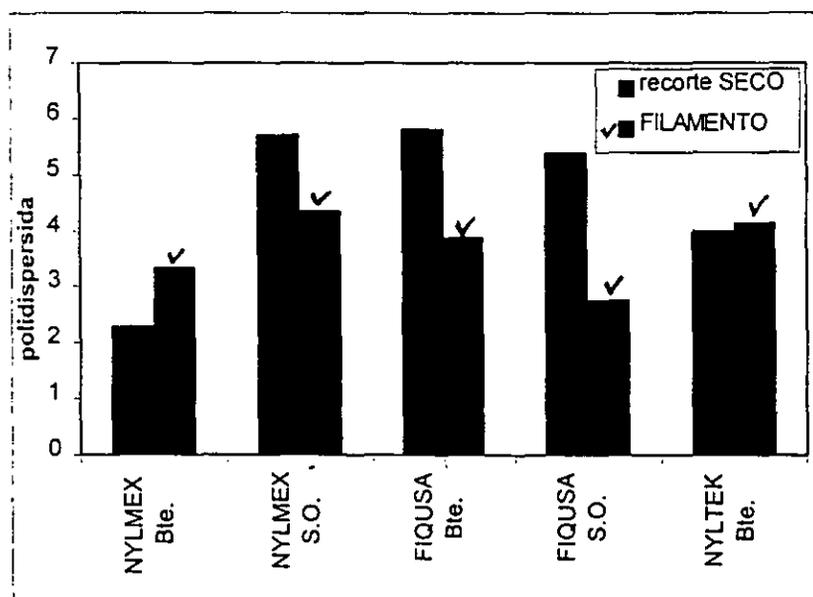


Fig 3. Cambios en la polidispersidad del Nylon-6, de recorte antes de extruir a filamento²³

3.1.2 ANÁLISIS TÉRMICO^{22, 5}

3.1.2.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Análisis propuesto en principio para darnos una idea del polímero que se está produciendo, mediante la determinación de su punto de fusión, que varía de acuerdo al segmento de muestra que se analice; este parámetro térmico puede relacionarse con el contenido de extracto (oligómeros-monómero) en el polímero (recorte) y en la fibra, intentando establecer si existe una conexión entre un punto de fusión alto o bajo con un alto o bajo también contenido de extracto; igualmente puede ser determinada la T_g , la que nos indicaría la

presencia de una parte amorfa significativa en la muestra analizada, dicha determinación se realiza con un equipo TA Instruments DSC 2910 (IIM-UNAM).

Funcionamiento del DSC 2910

Es una técnica mediante la cual podemos detectar transiciones energéticas en un material asociadas con un cambio físico o químico en su estructura, cuando este es sometido a un calentamiento, a incrementos de temperatura normalmente constantes, pudiendo identificar puntos de fusión, transiciones vítreas, cristalizaciones, descomposiciones térmicas o termoxidativas, polimerización, etc.

El aparato cuenta con una celda en la cual se ubican dos termopares, sobre uno se monta la muestra y en el otro una referencia que no es más que un porta muestra vacío; se aplica un flujo de calor por efecto del cual la muestra y el porta muestra sufren una variación en su C_p , de esta forma el sistema de registro capta la diferencia entre C_p muestra y porta muestra, cuando hay una caída energética brusca en el sistema ocasionada por alguna de las transiciones energéticas de la muestra, este mismo responderá compensándola por medio de flujo de calor o bien por presión. El aparato es controlado mediante un paquete (*software*), el cual nos permite elaborar un método para realizar la determinación, este método incluye rampas de calentamiento ($^{\circ}\text{C}/\text{min.}$), selección de la atmósfera (N_2 , O_2 , He, aire), temperatura de inicio y fin del análisis (se usa enfriamiento con N_2 líquido cuando es necesario). Inicialmente las muestras son tomadas al azar, analizando únicamente muestras de recorte seco o postcondensado y filamento, pretendiendo hacer la comparación después del proceso de extrusión.

Tabla 2. Relación de muestras de Nylon-6 recorte, analizadas por DSC

MUESTRAS	T _{reblandec} °C	Calor fusión cal/g	T _{fusión} °C
Fiqusa-bte seco silo53	216.69	9.302	222.94
Fiqusa-bte postc silo53	217.18	8.846	224.33
Nylmex-bte P4 seco L4026	217.80	7.960	222.87
Nylmex-bte P4 postc v50	217.52	10.97	225.10
Nyltek-bte silo 30/31	217.13	7.710	223.30

Nylmex-so P2/3 silo36	217.16	11.23	224.50
Fiqusa-so viga 40	215.20	10.66	222.25
Nyltek-so silo33	216.10	7.506	222.78
Nyltek-so reactor B	217.10	6.780	223.51
Nyltek-so reactor C	217.80	7.090	223.97
Nyltek-so reactor Toray	216.31	8.636	223.63

BASF-opaco	218.50	17.170	221.11
------------	--------	--------	--------

Tabla 3. Relación de muestras de Nylon-6 filamento, analizadas por DSC

MUESTRAS	T _{reblandec} °C	Calor fusión cal/g	T _{fusión} °C
Fiqusa-bte postc viga53 a'	214.01	7.154	221.82
Nylmex-bte postc viga50 b'	213.06	8.037	222.25
Nyltek-bte viga30 c'	214.08	6.112	221.35

Nylmex-so P2/3 viga36 d'	212.31	7.195	221.83
Fiqusa-so viga40 e'	213.88	8.208	221.69
Nyltek-so viga33 f'	215.33	7.323	221.22

Rampa de calentamiento: 20 °C/min., atmósfera de N₂

Las letras a, b, c, d, e, f, relacionan el polímero antes de ser extruído con el filamento al que da origen.

3.1.2.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En un principio se propone el TGA con el fin de determinar el contenido de TiO_2 residente en el polímero mediante calcinación del mismo, sin embargo, la determinación no es cuantitativa para este material, puesto que los valores obtenidos resultan ser mucho mayores a los determinados en laboratorio y establecidos como parámetros de control. No obstante se pudieron observar en los experimentos realizados, las diferentes temperaturas de degradación del polímero de nylon-6, dependiendo de la procedencia de la muestra, siendo esto un punto importante de comparación.

Tabla 4. Resultado de Análisis Termogravimétrico

Muestra de recorte	T_{deg} °C	%w residual
Opaco BASF	414.3	95.02
SO-Fiqusa	394.65	95.03
SO-Nylmex P5	376.69	95.08
BTE-Nylmex P4	400.02	95.04
BTE-Nylmex P3 cort	266.09	95.01
BTE-Nylmex P3 sec5	415.18	95.03

Rampa de calentamiento $10^\circ\text{C}/\text{min.}$, atmósfera de N_2

3.1.3 DETERMINACIÓN DE TAMAÑO DE PARTICULA DE TiO₂

Se requiere determinar el tamaño promedio de partículas de TiO₂, así como al distribución de las mismas en cada una de las etapas de proceso. El tamaño a determinar, es el diámetro \bar{D}_{10} :

$$\bar{D}_{n m} = \left(\frac{\sum N_i D_i^n}{\sum N_i D_i^m} \right)^{\frac{1}{n-m}}$$

Donde: \bar{D} . Es el tamaño de partícula, resultado de la medición

N. Son el número de partículas de tamaño D

i. es el *i-ésimo* elemento

n, m. Subíndices que definen el diámetro a calcular

si n=1 y m=0, se trata del diámetro que representa la longitud de la partícula, por lo tanto el \bar{D}_{10} será e diámetro promedio longitudinal.

3.1.3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Básicamente es una técnica que permite observar muestras con amplificaciones mayores a 1000x, lo cual facilita la identificación de partículas sumamente pequeñas (<< 1 μ m) y la composición de estas mediante un análisis por difracción de rayos-X.

Un haz de luz de alta energía, emite electrones que pasan a través de una cámara en la que son dirigidos hacia la muestra, estos inciden en la muestra y puede ocurrir cualquiera de los tres efectos siguientes, en función de la naturaleza de la muestra:

1. Que reboten en la superficie de esta (electrones retrodispersados)
2. Penetran un poco y rebotan (electrones secundarios)
3. Traspasan la muestras

Se cuenta con un detector de electrones, si este es detector de electrones retrodispersados, envía una señal eléctrica originada por cada uno de los puntos de la muestra en el que incide el haz de luz, este último barre la superficie de la muestra (de aquí el nombre de microscopía de barrido). La señal eléctrica permite generar una imagen en el monitor de la computadora, las zonas de mayor brillo son señales intensas, por el contrario zonas grises son señales débiles, la intensidad de la señal está en función de la superficie de la muestra (rugosidad). Dependiendo de la señal característica de cada elemento, es que estos pueden ser detectados y más aún, cuantificados. De la misma manera si se cuenta con un detector de electrones secundarios, será posible obtener datos de zonas inferiores a la superficie de la muestra.

La muestra sin duda debe tener propiedades conductoras, por esto, las muestras orgánicas tienen que recubrirse con metal que permita a los electrones transportarse; las muestras son recubiertas con oro. Las muestras a recubrir se ubican alrededor de una laminilla de oro, estas son colocadas en una cámara en la que se genera un ambiente inerte, por medio de vacío; posteriormente el oro es bombardeado con electrones de alta energía, permitiendo que el oro recubra la muestra, esto puede ser controlado; así, la muestra es conductora de electrones y está lista para someterse al análisis.

Respecto a la determinación por microscopía de barrido

El haz de luz que incide sobre la muestra, es de una energía tal que daña la superficie de la muestra, *quemándola* y no permitiendo identificar claramente las partículas y su *composición*. La misma amplificación en la muestra va reduciendo la superficie observada de tal forma que se logrará observar una partícula definida, no así el entorno de esta, lo cual es de amplio interés en este estudio; no obstante en la bibliografía son ampliamente recomendadas tanto la microscopia de luz (*light microscopy*), como la de barrido (*electronic microscopy*).

Se analizaron únicamente tres muestras, debido a la problemática ya mencionada anteriormente, las muestras son, Nylon-6:

- a) Recorte opaco BASF
- b) Recorte semiopaco FIQUSA
- c) Filamento brillante TLB

De las cuales se obtienen los siguientes resultados:

Tabla 5. Partículas de diferente micraje presentes en el Nylon-6

TAMANO (μm)	Opaco BASF	Semiopaco FIQUSA	Filamento Brillante TLB
0.1	0	0	2
0.2	13	7	31
0.3	3	4	12
0.4	4	6	3
0.5	5	4	0

Tabla 6. Tamaño de partícula promedio en Nylon-6

MUESTRA	# partículas*	D ₁₀ (μm) avg	Desv. Std	Intervalo de tamaños(μm)
BASF	25	0.39	0.11	0.21-0.57
FIQUSA	21	0.39	0.10	0.21-0.57
BTE-tlb	48	0.32	0.07	0.14-0.50

* son el número de partículas encontradas en cuatro tomas, para cada muestra, da una idea de la densidad de partículas TiO₂ en la muestra

3.1.3.2 MICROSCOPIA DE LUZ ¹³

Se emplea el Microscopio Optico *Leica* equipado con paquetería (*software*) FIBER-QUANT, el cual nos permite analizar características físicas de las fibras, tales como corte transversal, relación de diámetros, entre otros; actualmente se utiliza como una herramienta en el control de calidad de la fibra. En principio este equipo no es utilizado actualmente para la tarea que se describirá un poco más adelante, sin embargo las características del equipo así lo permiten.

Equipado con objetivos de 10x, 20x y 50x –siendo este último el objetivo de trabajo- y adaptado a una cámara de vídeo con 12.5x consiguiendo en total una amplificación de 625x.

A. Descripción del experimento

El haz de luz (*emitido por un acoplamiento resistencia eléctrica-espejos-lentes*) es transmitida a través de la muestra y vista por medio del lente, proyectada a su vez en un monitor de TV (B/N). Con el ratón deslizándolo sobre una base sensible al movimiento de este, se efectúan las mediciones marcando los

extremos de las partículas, sobre el monitor, de esta forma las mediciones realizadas son reportadas en micras (μm).

Dichas mediciones son ordenadas para conocer cuantas partículas de cada tamaño existen, conociendo así la distribución de tamaños, esto es, de 0.1-0.2 μm de 0.2-0.3 μm y así sucesivamente; lo ideal en este caso sería obtener mediciones por debajo de 1 μm y de ser posible menores a 0.5 μm . Esto se realiza para cada tipo de muestra que en esta ocasión serán analizadas. Cabe mencionar que el sistema de medición descrito anteriormente, ya ha sido mejorado, existe en el mercado equipos con paquetes (*software*) más avanzados que analizan de una forma más precisa la imagen que se encuentre esta vez, en un monitor de computadora, lo cual permite manipular más directamente la imagen lograda por los objetivos del microscopio, esto permite un análisis cuantitativo y preciso. Por otro lado, el sistema empleado ofrece un análisis hasta cierto punto cuantitativo, pero más aún cualitativo, el cual aceptaremos como válido con las desventajas que esto representa, basándose en él para efectuar un análisis comparativo entre las diferentes muestras. Se realizan las siguientes determinaciones:

A.1 Análisis de Recorte

Se debe hacer una pequeña *preparación* al polímero, esto es, se toma un *chip* de este y se lleva hasta su punto de reblandecimiento, en el cual se ejerce presión sobre él hasta conseguir una *película* con una superficie prácticamente plana en su totalidad, esto se hace para los recortes brillantes (BTE), semiopaco (SO) y opaco (O). La razón por la cual se efectúa lo anterior es porque si en lugar de formar la *película* optamos por recortar el *chip* obtendríamos una superficie demasiado deforme que dificultaría la observación

de este al microscopio, originando diferentes profundidades en la superficie. Aunque es válido si se desea hacer de esta última forma; cabe mencionar que no existen variaciones significativas entre las mediciones realizadas de las dos formas diferentes. Sin embargo es más fácil enfocar en la primer forma.

A.2 Análisis de Filamento

El filamento que se analiza es aquel que ha salido de las bombas de inyección y pasado a través de los orificios en las toberas, es por tanto un filamento sin estirar, conocido como *estropajo*; se requiere obtener un corte transversal del *estropajo* para poder llevarlo a observación en el microscopio, lo cual se logra con un método de laboratorio empleado en planta como control de calidad y que es conocido como tal, *corte transversal*; consiste en introducir el filamento en la ranura (poco menor de 20 μm) de una pequeña placa metálica, intercalando el filamento de nylon con trozos de un hilo de acetato, hasta colocar unos dos o tres filamentos de nuestro interés, una vez listo lo anterior, se agregan unas gotas de un alcohol sobre los filamentos, a lo cual los hilos de acetato reaccionan hinchándose, esto permite sujetar los filamentos de nylon, enseguida se recortan los extremos sobrantes al ras de la placa obteniendo así el corte transversal listo para ser visto al microscopio; el procedimiento se realiza para los filamentos SO y BTE únicamente, dado que el polímero opaco muestra no es extruido actualmente.

B. Resultados de las determinaciones por microscopía óptica

Durante la microscopía óptica se realizan como mínimo 40 mediciones y como máximo 90, la muestra con mayor número de determinaciones será aquella que muestre un coeficiente de variación más grande. La intención es determinar el tamaño de partícula en el recorte de Nylon-6, así como en el filamento en que

es transformado, para detectar si existe una variación del tamaño o de la distribución de partículas durante el proceso de extrusión y bobinado: si dicho cambio estuviera presente, el proceso de bobinado y/o los posteriores (tensado y texturizado) se verían afectados por constantes roturas, debido a la aglomeración de partículas en el grueso del filamento; dichas aglomeraciones pueden alcanzar tamaños tan significativos que proporcionen a la fibra un alto poder abrasivo que reduzca la vida útil de las partes con las que entra en contacto durante los procesos ya mencionados. De aquí la importancia de evitar aglomerados desde las etapas previas a la polimerización, donde los fluidos no han alcanzado viscosidades altas y pueden someterse a medios físicos no complicados de remoción de partículas (sedimentación, filtración, etc.), lo cual se pretende lograr en la preparación de las suspensiones de TiO_2 , esto será tratado posteriormente.

Tabla 7. Tamaño de partícula de TiO_2 promedio, en Nylon-6(recorte seco y/o postcondensado)

ID muestra de recorte	D_{10} (avg)	Desv. std (sd)
	(μm)	(c.v*avg)/100
Nyltek-bte silo 30/31 (8-05-98)	0.8975	0.1736
Fiqusa-bte silo 32 (8-05-98)	0.6132	0.1889
Fiqusa-bte postcond viga 53	0.6633	0.3104
nm-poli IV-bte sec1b L4019 (3-05-98)	0.8566	0.2007
nm-poli IV-bte sec2b L4020 (3-05-98)	0.7822	0.2044
nm.poli IV-bte postcon L19y20 v51	0.5221	0.1305
nm.poli IV-bte postcon L19y20 v50	0.4965	0.1593
Nyltek-so silo 33 (8-05-98)	0.7788	0.1666
Nyltek-so silo 28 (8-05-98)	0.7033	0.1744
Fiqusa-so silo 29 (8-05-98)	0.7516	0.1916
Fiqusa-so silo 40 (8-05-98)	0.7103	0.1615
nm-poli II y III-so silo 36 (8-05-98)	0.7188	0.1638

Tabla 8. Tamaño promedio de partícula de TiO₂, en filamentos de Nylon-6

ID muestra de filamento	D ₁₀ (avg) (μm)	Desv.std (sd) (c.v*avg)/100
Nyltek-bte-tlb viga30/31 (8-05-98)	0.7187	0.2015
Fiqusa-bte-MM-reddo viga32 (8-05-98)	0.7250	0.2074
Nyltek-so-tlb viga33 (8-05-98)	0.7412	0.1924
Nyltek-so-reddo viga 28 (8-05-98)	0.6641	0.2038
Fiqusa-bte postcond viga 53 (6-05-98)	0.4924	0.1326
Nm-poli IV-bte-tlb(postcd) viga 50 (6-05-98)	0.7516	0.2177
Nm-poli IV-bte-tlb(postcd) viga 51 (6-05-98)	0.7450	0.1381
Fiqusa-so-FF-reddo viga 29 (8-05-98)	0.6532	0.1877
Fiqusa-so-reddo viga 40 (8-05-98)	0.6766	0.1354
Nm-poli Ilylll-so-reddo viga 36	0.6686	0.1532

3.1.3.3 Determinación de tamaño de partícula en suspensiones¹³

Si bien no se consigue de una manera fácil la determinación de tamaño de partícula en suspensiones por medio de la microscopia, es un método válido, no así el más recomendado. El problema que existe en esta determinación en particular, es que al colocar una muestra de suspensión, sobre el porta-objetos (que en realidad es un *micro-volúmen*) la energía asociada al haz de luz del microscopio comienza a evaporar el agua de la suspensión, por lo que las partículas de TiO₂ tienden a aglomerarse, y no es posible entonces efectuar la medición. Aún cuando existen otros métodos para determinar tamaños de partículas de sólidos en medios acuosos, no se adaptan a las suspensiones que se manejan, dichos métodos son función de la variación en la densidad local de la suspensión con respecto al tiempo ($d\rho/dt$), sin embargo las suspensiones preparadas no tienen variaciones considerables en su densidad que nos

permitan emplear estos métodos, determinación de tamaño de partícula de sólidos en suspensión, principio de Stokes:

$$d = \frac{30 \eta h}{980 (\rho - \rho_0) t}$$

- Donde: d = diámetro de la partícula
 η = viscosidad inicial del medio
 ρ = densidad de la partícula del sólido en suspensión
 ρ_0 = densidad de la suspensión al tiempo t
 h = altura neta del líquido, definida por:

$$h = L_1 + \frac{1}{2} L_2 (L_2 - V_b/a)$$

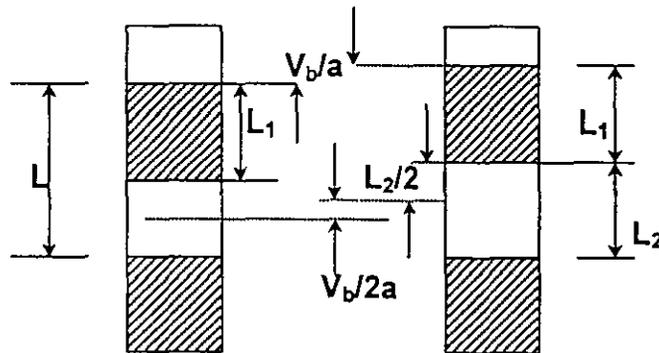


Fig. 4 Representación esquemática del principio de Stokes, para la determinación de tamaños de partícula de sólidos en suspensión

Una medida indirecta del tamaño de partícula que se tiene en las suspensiones, es en la determinación de filtrabilidad de la suspensión (secc. 3.2), en el cual la suspensión se hace pasar a través de un papel filtro con poro de $1\mu\text{m}$; el

volúmen que traspasa el filtro seguro cuenta con partículas de $1\mu\text{m}$ y hasta menos, ¿cuánto menos?, no se sabe; como tampoco se sabe el diámetro de las partículas que se encuentran en el volumen que no atraviesa, aunque es muy probable que son mayores de $1\mu\text{m}$. Esto sólo da una idea muy general del tamaño de partícula en las suspensiones, pero no un dato concreto que represente por poco la realidad.

3.1.3.4 Determinación de tamaño de partícula en polvo (sacos)^{13,16}

La determinación mediante microscopía es ampliamente recomendada, sin embargo para este caso en particular no resulta muy acertada, por lo que no se confían en estas determinaciones. Debiendo conocer el valor más exacto posible del tamaño de partícula que se maneja, se obtiene del proveedor, una curva de distribución de tamaños de partícula, misma que él emplea como un medio de control rápido y efectivo, en su proceso de producción. La determinación esta hecha por métodos de centrifugación, los cuales favorecen la sedimentación de las partículas en algún medio continuo. La variación de las RPM que se apliquen a la muestra, y el tiempo de análisis, serán los parámetros fundamentales para obtener los tamaños de partículas deseados.

Los tamaños de partícula que han sido posibles medir mediante técnicas de sedimentación por efecto de la gravedad, van de $5-0.5\mu\text{m}$. El tamaño menor depende de factores tales como la densidad de la partícula y la sofisticación del equipo de sedimentación. Sin embargo para efectos prácticos, los métodos por gravedad son ya actualmente excluidos.¹³

Con el gran crecimiento de la industria de los pigmentos (procesos en los cuales se alcanzas tamaños de partícula desde 5 hasta $0.05\mu\text{m}$ o menos),

existe la demanda de métodos de dimensionamiento de partículas mucho más rápidos. En el caso de los métodos de sedimentación, un periodo reducido de tiempo se logra únicamente con (a) el acortamiento de la ruta de sedimentación, (b) usando un fluido de sedimentación menos viscoso y/o menos denso y (c) incrementando la fuerza de sedimentación que actúa sobre las partículas. La alternativa (a) es generalmente desechada, debido a la baja resolución en la medición, y la alternativa (b) se desecha también dado que no es deseable o conveniente usar diferentes medios de sedimentación. La alternativa (c) es la técnica normalmente usada, esta permite someter las partículas a una fuerza centrifuga controlada. En la Tabla 11 se muestran las ventajas en tiempo de los métodos centrifugos; también se aprecia el amplio intervalo de eficiencia que coincide con el intervalo de tamaños que es más significativo en la industria de los pigmentos. Las Fig. 10 y 11 muestran resultados de las determinaciones mediante técnicas centrifugas.

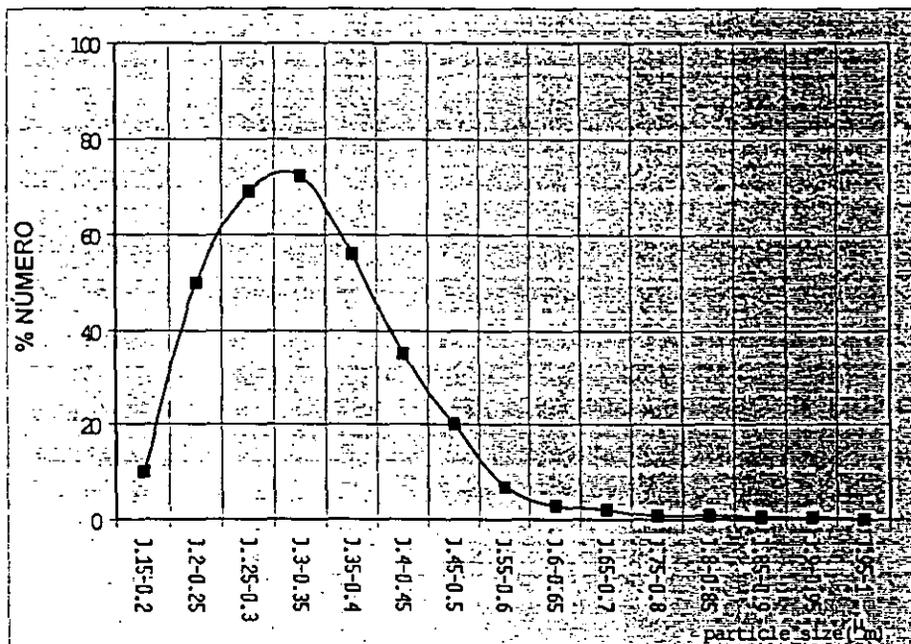


Fig. 5 Análisis de tamaño de partícula para Hombitan® TiO2 anatásico, por medio de fotocentrífuga (Sachtleben Chemie 26-08-1992)¹⁶

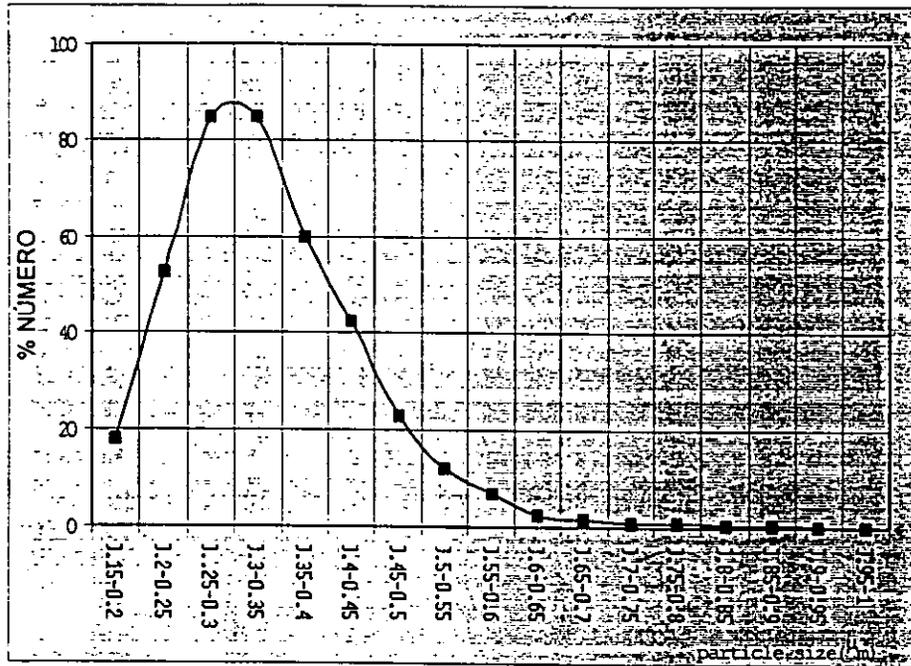


Fig. 6 Análisis de tamaño de partícula para Hombitan® TiO₂ anatásico por medio de fotocentrífuga (Sachtleben Chemie, 17-04-1998) ¹⁶

Tabla 9. Tiempos de sedimentación (min.) para TiO₂, a través de 9.0cm de agua a 20°C ¹³

MÉTODO DE SEDIMENTACIÓN (ventajas en tiempo)

Tamaño partícula (μm)	Gravitatorio t i e m p o	Centrífuga (RPM)				
		250	500	1000	2000	4000
8.0	13	1.5	-	-	-	-
6.0	23	2.6	-	-	-	-
5.0	34	3.8	-	-	-	-
4.0	53	5.9	1.5	-	-	-
3.0	94	-	2.6	0.7	-	-
2.0	210	-	-	1.5	0.4	-
1.0	850	-	-	-	1.5	0.4
0.5	3400	-	-	-	-	1.5
0.2	20800	-	-	-	-	9.2
0.1	83000	-	-	-	-	37
0.05	332000	-	-	-	-	147

3.2 PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN DE SUSPENSIONES DE TiO₂

Antes de describir cuales son las diferentes formas de preparar una suspensión de TiO₂, en medio acuoso o en medio acuoso-orgánico, serán descritos los parámetros que se creen convenientes medir, para evaluar las diferentes suspensiones

3.2.1 Parámetros para evaluación de las suspensiones

3.2.1.1 Filtrabilidad

La cual permite tener una idea del tamaño de las partículas existentes en la suspensión, así como de la formación y/o permanencia de aglomerados. Esto es, una suspensión con alto contenido de aglomerados o bien poco dispersa, tendrá dificultad en atravesar el medio filtrante, o en su defecto lo obstruirá rápidamente; mientras que una suspensión homogéneamente dispersa, tendrá mayor posibilidad de atravesar el medio filtrante durante más tiempo que la poco dispersa.

En la práctica, se pesa cierta cantidad de la suspensión preparada (debe ser la misma para todas las mediciones) se hace pasar a través de un papel filtro de fibra de vidrio, con poro de 1 μ m, montado sobre un filtro *Büchner*. La determinación se efectúa a presión atmosférica, y el único medio que favorece la filtración es la gravedad y la presión de la columna del líquido (aunque es muy pequeña), tomando como referencia el tiempo que dicha masa tarda en traspasar la barrera de 1 μ m, el periodo fue de 1hr como máximo. Los datos reportados son % filtrado vs. tiempo.

La importancia que tiene para el proceso de polimerización y los posteriores, la remoción o la no-formación de aglomerados, durante el proceso de preparación de las suspensiones, es realmente significativa. Puesto que es mucho más fácil retirar los aglomerados en un medio de baja viscosidad y temperatura, como lo es la suspensión, que en aquel con viscosidad y temperatura elevadas (polímero fundido), este último puede someterse a remoción de aglomerados, de hecho se realiza en planta mediante filtros metálicos; pero si lo que hay que retirar son aglomerados de algunas micras (5 o más μm), la elevación de presión y/o la demanda de una mayor área transversal serían inevitables en los ensambles de filtración del polímero fundido (los ensambles se encuentran en los cabezales de extrusión donde se obtiene el *espagueti* de polímero y junto a las bombas de inyección en el proceso de extrusión-bobinado), he aquí una razón de peso para poner interés en este parámetro descrito.

3.2.1.2 Concentración de TiO_2

La determinación se realiza en función de la altura y del tiempo (gradiente de concentración), como medida de la dispersión del pigmento en el medio continuo por el efecto de la preparación y del agente dispersante, y en su momento como medida de la estabilidad del mismo debido al efecto de la dilución y del agente antifloculante.

Consiste en dejar sedimentar la suspensión en un tubo de vidrio de 1.75" ϕ y 1.0m longitud, por 24hr como mínimo, después de las cuales se determina la concentración del TiO_2 a diferentes alturas, tomando en total 5 muestras, 1 en la superficie el líquido, otra aproximadamente en el fondo y las otras tres distribuidas homogéneamente entre los extremos. La determinación de TiO_2 se realiza mediante gravimetría (diferencia de pesos), evaporando primero el agua

de la suspensión y calcinando la CL (en los casos en que se encuentre), así lo que quede al final de esto será TiO_2 únicamente.

Las alternativas que surgen, están establecidas considerando el balance de masa, para la sección de preparación de suspensión de TiO_2 , que se encuentra actualmente en planta; con las relaciones manejadas de H_2O , AA o AB, respecto a la CL se fija una relación de TiO_2 respecto a la misma, dependiendo de la cantidad de TiO_2 que se requiere en el polímero, lo cual ocurre de la siguiente manera:

$$kg TiO_2 / kg CL_{totales} = \%w TiO_2 \text{ en el polímero}$$

Donde, $kg TiO_2$ son los kg necesarios para tener el $\%w TiO_2$ deseado en el recorte, referido a los $kg CL_{totales}$ que van a ser polimerizados, obteniendo una suspensión con un $\%w TiO_2$ característico para cada alternativa de preparación. De la misma forma se establecen las relaciones para el H_2O y el ácido acético o benzoico.

3.2.1.3 Suspensiones en medio acuoso y/u orgánico

La dispersión de TiO_2 se realiza en dos diferentes medios continuos, que son: (a) medio acuoso, se prepara únicamente con el agua que la reacción demanda, mientras que en el (b) medio acuoso-orgánico, parte de la materia prima forma parte del medio continuo, de tal forma que permita el aumento de la concentración de TiO_2 sin que la suspensión deje de ser funcional.

La preparación de las suspensiones está basada en los procedimientos que operan actualmente en planta, los cuales sufren modificaciones a lo largo de los experimentos, en función de su potencialidad para obtener reproducibilidad de

resultados o alguna mejora de estos. No es indispensable encontrar una forma de preparación de la suspensión que sea idéntica a las actuales, sin embargo si se logra una suspensión manejable con las herramientas disponibles, sería bueno, ya que esto no representaría mayores problemas en la parte de instalación y mucho menos de operación de la misma.

3.2.1.4 Preparación de suspensiones de TiO_2 , basada en métodos propuestos por patentes^{10,10*}

Actualmente existen dos propuestas diferentes para lograr incrementar el contenido de TiO_2 en el polímero de Nylon-6:

- A. Suspensiones acuosas de TiO_2 finamente dividido son producidas en presencia de dispersantes por un proceso en el cual el TiO_2 en polvo y la CL son incorporados juntos, en estado sólido entre los 15-40°C, la mezcla resultante es amasada con la ayuda de agua, la pasta obtenida es suspendida en agua, la suspensión es entonces puesta a sedimentar y la suspensión resultante que contiene TiO_2 finamente dividido, es decantada (*USA Patent, No 4,474,681, Oct. 2, 1984*) y queda lista para ser polimerizada. La opción es realmente interesante, sin embargo la forma de preparación que se utiliza en el presente trabajo no es por mucho similar a la propuesta por esta innovación, debido al material disponible; esta opción será descrita más adelante como la opción 5.

- B. Producción de concentrados de TiO_2 (concentraciones mayores de 20%w) en policaprolactama, son producidos en un proceso en el cual de 5-15% w de suspensión acuosa de TiO_2 es alimentada hacia una disolución de caprolactama en agua entre 100-150°C, destilando a la misma velocidad el

agua, enseguida que esto ha ocurrido, la mezcla resultante es polimerizada entre 240-280°C. (USA Patent, No 4,388,425, Jun. 14, 1983). La desventaja de este método es un problema de capacidad de equipos que permitan la remoción del agua que no requiere la reacción.

3.2.1.5 Descripción de los métodos de preparación, para las opciones planteadas:

Es preciso hacer algunas anotaciones que son de utilidad en el planteamiento de la preparación de las suspensiones:

1. La relación H_2O/CL no debe de aumentar drásticamente, puesto que ocasionaría problemas de remoción de agua del reactor durante la polimerización (problemas de capacidad del equipo); de hecho, es preferible que quede como se encuentra actualmente.
2. Las cantidades de dispersante y antifloculante que son usadas, pueden variar en función del comportamiento en la permanencia y estabilidad del TiO_2 en la suspensión, principalmente.

Se prepara cierta masa de suspensión de TiO_2 (2 kg en laboratorio, 15 y 25 en planta) constituida inicialmente por TiO_2 y H_2O (las masas de dispersante y antifloculante no son consideradas en la masa total dado que son muy pequeñas en comparación a esta); las siguientes preparaciones se conforman por TiO_2 , H_2O y CL. La forma en que estas suspensiones son preparadas no cambia drásticamente entre una y otra, a excepción de la opción 5 (basada en método de patente); a continuación se describe brevemente la secuencia de preparación:

A. Para las opciones 1 a 4 y 6 (suspensiones en agua y en agua-lactama):

Se comienza agregando la cantidad de agua al recipiente de preparación, se pone en funcionamiento la agitación (270 RPM en laboratorio, 590 RPM en planta) enseguida la cantidad de TiO_2 necesaria, de acuerdo al %w de TiO_2 de la suspensión en cuestión, se agrega la cantidad de CL (pura o en forma de $\text{CL}/\text{H}_2\text{O}$) que debe representar el %w CL fijado inicialmente (únicamente en las opciones que así lo establecen), se deja agitando unos cuantos minutos y se agrega el dispersante (1 ó 2), es entonces cuando comienza a contar el tiempo de agitación (inicialmente en laboratorio 3 hr, posteriormente 4.5 hr al igual que en planta), transcurrido este se miden los parámetros explicados en el punto 3.2.1.1 y 2, la suspensión es entonces puesta a sedimentar por un periodo mínimo de 24 hr (en columna de vidrio de $L=1\text{m}$ $D=3\text{cm}$, en un tanque metálico cónico en planta) después de las cuales es decantada (midiendo nuevamente los parámetros citados) y diluída con la cantidad de agua y/o CL necesarios (con agitación de 270 en laboratorio y 590 en planta, adicionando el % w del antifloculante) hasta alcanzar la concentración deseada de la suspensión que va a ser alimentada al polimerizador, no sin antes volver a determinar los parámetros ya mencionados. De no cumplir con el % w de TiO_2 , y/o CL, se puede ajustar dicha suspensión adicionando suspensión de TiO_2 más concentrada, o bien, agregar H_2O y/o CL para alcanzar los % w correspondientes.

B. Preparación opción 5 (secc. 3.2.1.4, inicialmente en estado sólido)

A diferencia de la preparación de las opciones anteriores, esta opción parte de una mezcla $\text{TiO}_2 + \text{CL}$ en estado sólido a ciertos %w, la cual es trabajada durante 1hr hasta lograr una mezcla de color y apariencia homogénea (manualmente en laboratorio, con la ayuda de un mortero y pistilo [dispersante

1y 2], o en un tambor rotatorio @ 60 RPM con postas metálicas en el interior [dispersante 1]), posteriormente se adiciona cierta cantidad de agua para formar una pasta, la cual es amasada por 2 hr, o más hasta conseguir una pasta fina a la vista y al tacto. La pasta obtenida es dispersada en agua con la ayuda de un agitación (@270 RPM durante 1hr) y con la adición del antifloculante, la suspensión es valorada de acuerdo a los parámetros ya conocidos y es puesta a sedimentar para observar su estabilidad, nótese que esta suspensión ya está diluida por lo que si se obtienen datos convincentes estaría en ese momento lista para ser utilizada.

Las opciones surgen de una manera meramente especulativa, pensando finalmente en el mejor funcionamiento de la suspensión; cada una de las opciones es preparada y evaluada, de tal suerte que de acuerdo a los parámetros medidos, se descarte alguna de ellas y se opte por repetir alguna otra, en busca de obtener resultados similares, o en el caso particular, mejorarlos, es en este punto donde se proponen las modificaciones, tanto en la formulación de las suspensiones, como en la forma en que son preparadas. La Fig. 8 muestra la serie de alternativas iniciales (6), con las cuales se inician las determinaciones; ya en la Fig. 9 se pueden observar algunas de las modificaciones propuestas, tratando de conseguir consistencia y mejora de resultados.

Una vez que se ha alcanzado reproducir una opción con resultados aceptables, es preciso realizar un escalamiento del experimento, tal que, permita ver la variabilidad del mismo cuando ha sido incrementada la masa de trabajo, esto permitirá tener la certeza de producir una suspensión capaz de ser empleada en alguna línea de polimerización. No se realiza cálculo alguno para efectuar el escalamiento, los experimentos se limitan al equipo existente y disponible en planta, para tal fin.

3.2.1.6 Balance de materia en la preparación de las suspensiones de TiO_2

El proceso actual en planta, representado en un diagrama de bloques (Fig.7), está constituido por las siguientes etapas (proceso para Planta 5):

- Tanque de preparación de agua lactamosa ($\text{CL}/\text{H}_2\text{O}$)
- Tanque de alimentación de aditivos (estabilizador)
- Tanque de reserva, conteniendo $\text{CL}/\text{H}_2\text{O}$
- Tanque de preparación de suspensión (agitación)
- Molino coloidal (recirculando al Tq. de preparación)
- Tanque de sedimentación
- Tanques de dilución (ajuste de la concentración de TiO_2 con $\text{CL}/\text{H}_2\text{O}$, o en caso de ser necesario, adicionar suspensión de TiO_2 con mayor concentración)

El balance ha sido generado mediante datos de consumo de suspensión de TiO_2 , CL y aditivos de la línea de producción que opera actualmente; ya ha sido mencionado que las variaciones en el método de preparación, pero principalmente en la formulación de las suspensiones, se hará de acuerdo a las propuestas mencionadas más adelante. Para fines prácticos se mostrarán únicamente los balances correspondientes para las opciones una vez depuradas, con el objeto de observar los %w TiO_2 necesarios en la preparación, pero principalmente en la alimentación (Tablas. 10 y 11).

El diagrama de flujo propuesto, se genera a partir de los experimentos y de los balances mencionados anteriormente, se muestra en la Fig. 10; como es posible observar no existe diferencia significativa en las principales etapas respecto del diagrama de bloques mostrado en la Fig.7.

Tabla 10. Balance de materia para la preparación de suspensiones

OPCION 2 SUSPENSIÓN PARA 1%w DE TiO2 EN EL RECORTE CON CL/H2O AL INICIO Y EN LA DILUCIÓN; EMPLEANDO TODA EL AGUA DISPONIBLE EN LA PREPARACIÓN DE LA SUSPENSIÓN, PROPONIENDO EL USO DE AA O LA SOLUCIÓN DE BA AL 10 %w EN CL PURA

ELEMENTOS	1	DISPERSANTE	2	3	4,5	6,6*	7	8,8*	9
kg/lote									
CL			3.37		3.37	3.37	3.37	3.37	14.171
H2O			1.446	13.266	14.712	14.712	14.71	14.639	
TiO2	10.152				10.152	10.152	10.15	10.000	
estabilizador									
dispersante 2		0.02030			0.0203	0.0203	0.02	0.0200	
antifloculante									
kg/lote TOT	10.15	0.0203	4.819	13.27	28.24	28.24	28.01	28.01	14.17
					0.36	0.36		0.36	
					0.52	0.52		0.52	
					0.12	0.12		0.12	

ELEMENTOS	10	11	12	ANTIFLOC.	13,14,15	16	17	18	19,20,21
kg/lote									
CL		982.652	3.18		6.550	10.798			10.798
H2O	2.807		1.361		16.000				
TiO2					10.000				
estabilizador							1.200		1.200
dispersante 2					0.020				
antifloculante				0.05	0.05			0.084	
kg/lote TOT	2.807	982.65	4.54	0.05	32.55	10.798	1.200	0.084	11.998
TiO2					0.31				
H2O					0.49				
CL					0.20				

kg/L
 δ CL 1.014
 δ H2O 1
 δ TiO2 3.95
 δ solución estabilizador-CL 1.072
 δ orotan 1.094
 orotan (%w del TiO2) 0.46
 dispersante2 (%w del TiO2) 0.2

CL	kg/loteTOT 1000	CALCULADA	RELACIONES	ESPERADA
		0.01600	kg H2O/kg CL	0.016
		0.001200	kg BA/kg CL	0.0012
		0.0100	kg TiO2/kg CL	0.01

CALCULADO	ESPERADO
10.00	kg TiO2: 10
1.20	kg BA 1.20
16.00	kg H2O 16

NOTAS:

Las corrientes resaltadas en negrilla, indican las corrientes principales
 Las corrientes número y número*, tienen la misma composición; la primera da origen a la otra.

Tabla 11. Balance de materia para la preparación de suspensiones

OPCION 2 SUSPENSIÓN PARA 1%w DE TiO2 EN EL RECORTE
CON CL/H2O AL INICIO Y EN LA DILUCION; EMPLEAR SOLUCION DE BA EN CL/H2O

ELEMENTOS	1	DISPERSANTE	2	3	4,4*	5,5*	6,6*	7,7*	8	9
kg/lote										
CL			3.37		3.37	3.37	3.37	3.37	10.186	
H2O			1.446	10.007	11.453	11.453	11.40	11.395		6.05
TiO2	10.152				10.152	10.152	10.00	10.000		
estabilizador										
dispersante 2		0.02030			0.0203	0.0203	0.0200	0.0200		
antifloculante										
kg/lote TOT	10.15	0.0203	4.819	10.01	24.98	24.98	24.77	24.77	10.19	6.050
					0.406	0.41		0.40		
					0.46	0.46		0.46		
					0.14	0.14		0.14		

ELEMENTOS	X	Y	10	11	ANTIFLOC.	12,13,14	15	16	17	18,19,20
kg/lote										
CL			986.637	3.18		6.550	6.813			6.813
H2O	3.243	2.807		1.361		12.757				3.243
TiO2						10.000				
estabilizador								1.200		1.200
dispersante 2						0.020				
antifloculante					0.05	0.05			0.084	
kg/lote TOT	3.243	2.807	986.64	4.54	0.05	29.31	6.813	1.200	0.084	11.256
TiO2						0.34				
H2O						0.44				
CL						0.22				

kg/L
 δ CL 1.014
 δ H2O 1
 δ TiO2 3.95

δ orotán 1.094
 orotán (%w del TiO2) 0.46
 dispersante2 (%w del TiO2) 0.2

kg/loteTOT	CALCULADA	RELACIONES	ESPERADA
CL 1000	0.01600	kgH2O/kg CL	0.016
	0.001200	kg BA/kg CL	0.0012
	0.0100	kgTiO2/kgCL	0.01

CALCULADO	ESPERADO
10.00	kg TiO2 10
1.20	kg BA 1.20
16.00	kg H2O 16

NOTAS:

Las corrientes resaltadas en negrilla, indican las corrientes principales
 Las corrientes número y número*, tienen la misma composición; la primera da origen a la otra.

NOTA: las masas del antifloculante, dispersante1 y dispersante2 no se consideran para la masa de la corriente en la que aparecen debido a que son pequeñas respecto de las otras

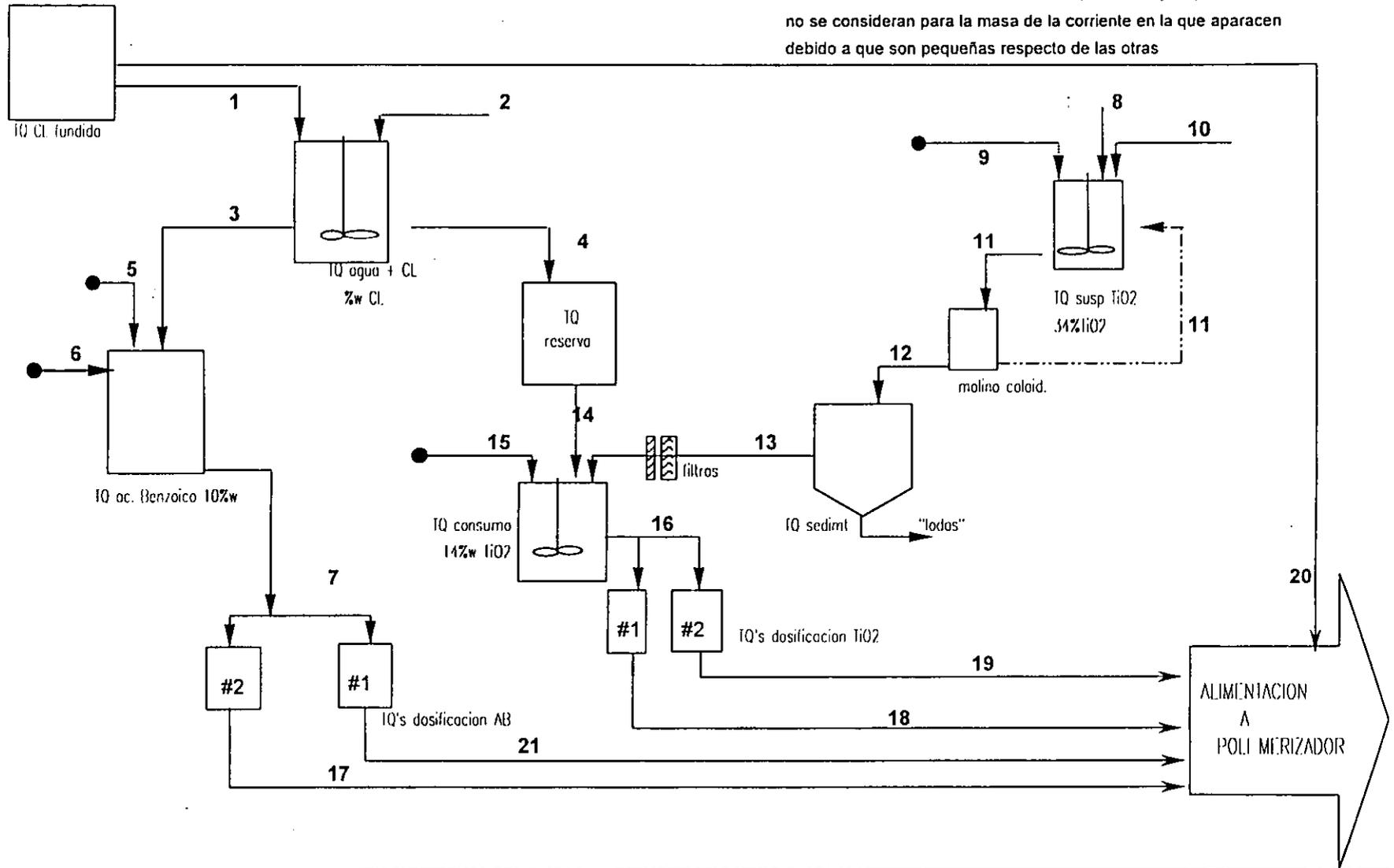
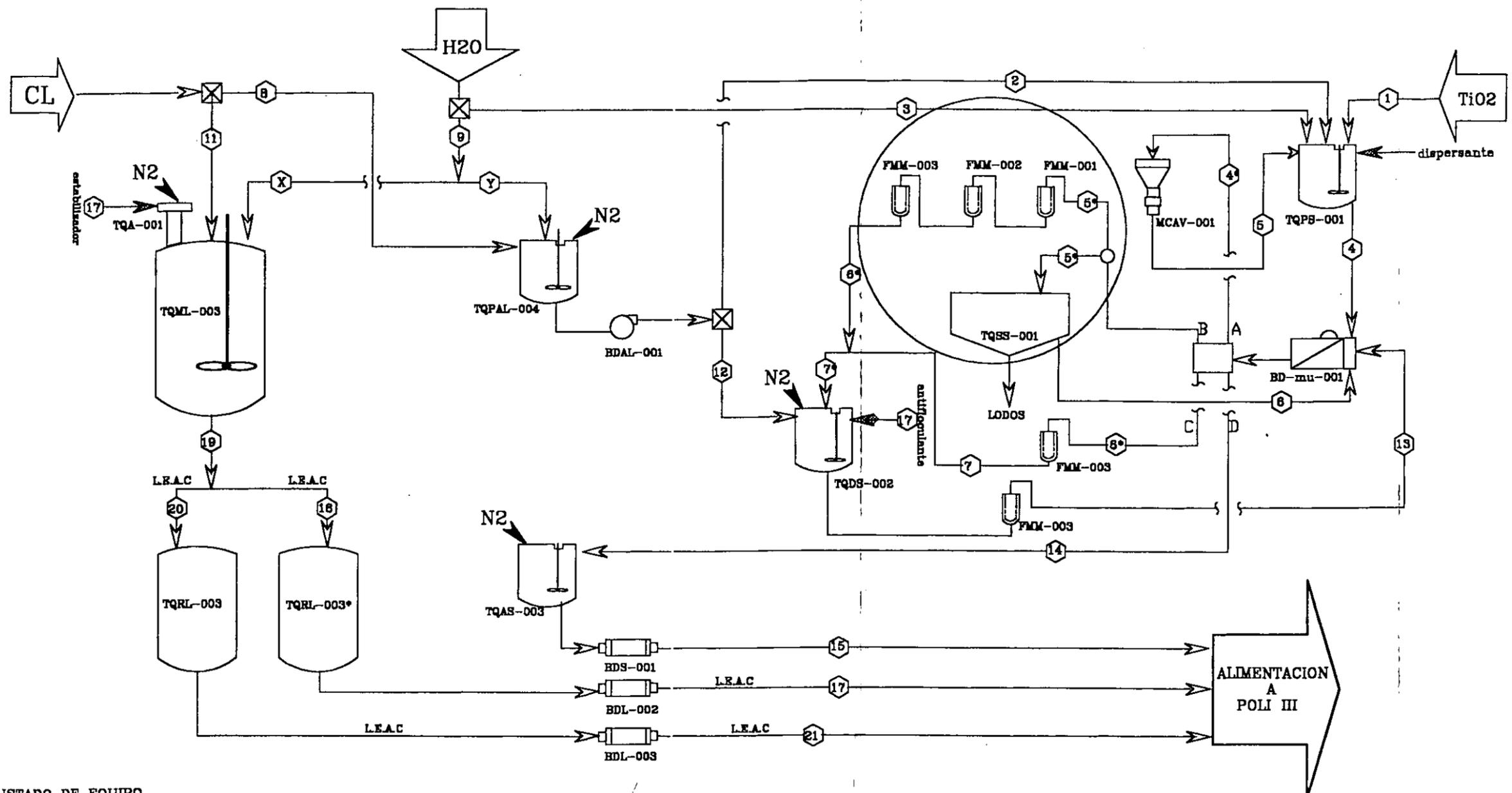


DIAGRAMA DE BLOQUES
PREPARACIÓN DE LA SUSPENSIÓN
DE TiO₂

esquema de preparación actualmente en línea

FIG. 7





LISTADO DE EQUIPO

CLAVE	DESCRIPCION(TQ=tanque)	CAPreq	CAPreal
• TQPS-001	preparación de suspensión c/agitación	120	200
• TQDS-002	dilución de suspensión c/agitación	120	200
• TQAS-003	alimentación de suspensión c/ agitación	120	200
• TQPAL-004	preparación de CL/H2O	120	200
• MCAV-001	molino coloidal de alta velocidad	no importa	
TQSS-001	sedimentación de suspensión		200
• TQML-003	mezclado de CL+aditivos		>1000
• TQRL-003	recepción de CL + aditivos	120	200
• TQRL-003*	recepción de CL + aditivos (no es necesario)		
TQA-001	preparación y/o alimentación de aditivos		
BDAL-001	bomba distribuidora de CL/H2O		
BD-mu-001	bomba de diafragma-multiusos-transporte de suspensión en la preparación		
• BDS-001	bomba dosificadora de suspensión de TiO2		
• BDL-002	bomba dosificadora de CL+aditivos		
• BDL-003	bomba dosificadora de CL		
FMM-001	filtro con poro de 25micras		
FMM-002	filtro con poro de 15micras		
FMM-003	filtro con poro de 5micras		

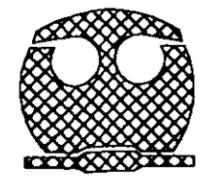
• EQUIPO EXISTENTE

NOTAS

- 1a. La zona delimitada por un círculo indica las dos opciones que se sugieren para la remoción de aglomerados. Una hacia el TQSS-001 y después a un filtro; una mas hacia una serie de filtros
- 2a. El micraje de los filtros es recomendado por Sachtleben Chemie(slurry technology) 5, 15 y 25 micras
- 3a. El vertedero del TQSS-001(zona conica) es sugerido por Sachtleben(H=25cm, lo cual favorece el proceso de sedimentación)
- 4a. Las letras A, B, C y D, indican el orden sucesivo en que las corrientes surgen desde la bomba
- 5a. L.E.A.C= línea enchaquetada con agua caliente

NYLON DE MEXICO, S.A	
ELABORA: HSP	NM-PS-TiO2/CL/H2O
APRUEBA: JMSV	OCTUBRE DE 1998

DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO
PREPARACIÓN DE SUSPENSIONES
TiO2



UNAM-FQ

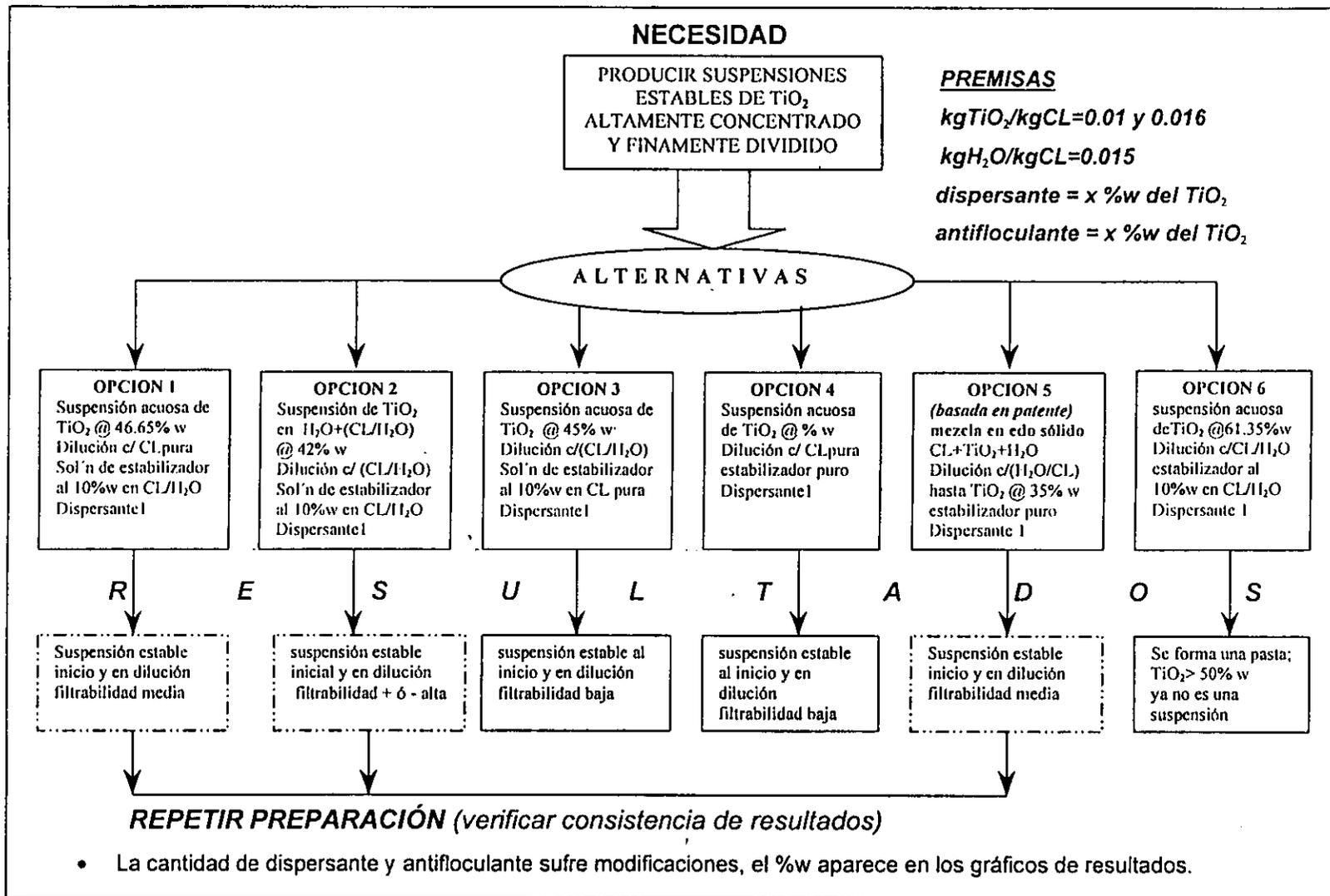


Fig 8. Esquema de las alternativas de preparación de las suspensiones de TiO_2

Existe reproducibilidad de resultados; ¿de que forma mejorar los resultados, o bien seguir reproduciéndolos?

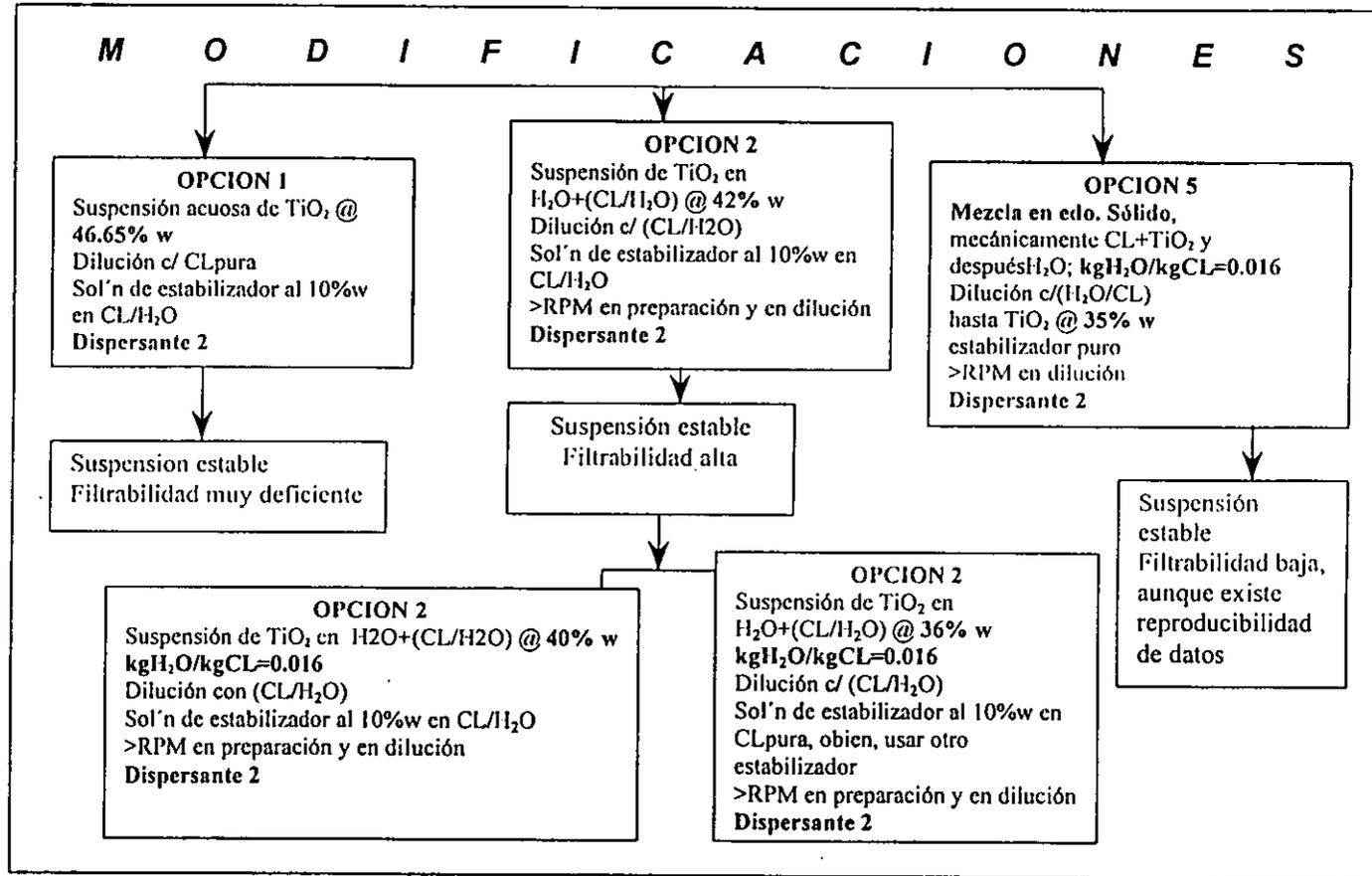


Fig. 9 Representación esquemática de las opciones más viables, con las modificaciones propuestas

3.2.1.7 Descripción breve de las diferencias entre las opciones planteadas (alternativas para 1.0%w de TiO₂ en el polímero):

- A. Se emplea el dispersante1 y antifloculante en la dilución
- B. Se usa solamente el dispersante1, como dispersante y se intenta observar si funciona como antifloculante, por lo que este último no es adicionado
- C. Se usa el dispersante2, además el antifloculante en la dilución
- C'. Se hace lo mismo que en la opción C, se realiza para verificar repetitividad de resultados

En las opciones que son escaladas, también existen diferencias en formulación y en la preparación, estas son:

- D. Se prepara como la opción C o C', se escala 7.5 veces, es preparada en planta con una agitación de 590 RPM en la preparación, la dilución se realiza en laboratorio a 270 RPM; es puesta a sedimentar en la columna de vidrio, en laboratorio
- F. Tal como la opción C o C', escalada 12.5 veces, preparada en planta con agitación de 590 RPM en la preparación (1.5hr) - molienda (molino coloidal, 2hr) - agitación a 590RPM (1hr); a diferencia de las opciones preparadas en laboratorio (opciones A, B, C, C') y de la D (preparada en planta), las cuales proponen alternamente la preparación de la solución del estabilizador (de cadena de polímero) en CL/H₂O, esta opción propone realizarla con CL pura, o bien emplear un estabilizador que pueda ser alimentado directamente (ácido acético), junto con la mezcla reactiva, la dilución se hace en planta a 590 RPM durante 1.5 hr.

Posteriormente la opción planteada será adaptada para producir una suspensión que permita obtener 1.6%w de TiO₂ en el recorte.

CAPITULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Pesos moleculares y su distribución

Por medio del análisis por GPC, es posible conocer el M_n , M_w , la polidispersidad, M_z y M_{z+1} , así como el GP_n y la MWD.

Es conocida la conexión existente entre el peso molecular y las propiedades mecánicas del polímero, por ejemplo aquellas muestras de polímero filamento con mayor peso molecular presentarán mayor viscosidad y elasticidad, mayor tenacidad mecánica, pero mayor fragilidad; en tanto que polímeros con la más ancha MWD serán fácilmente procesables, presentarán menor tenacidad mecánica y menor resistencia al ataque químico.

No existe una tendencia clara en los valores de polidispersidad, en las muestras analizadas, ni en el paso de la extracción al secado, ni en la transformación de recorte seco a filamento; sería deseable que la polidispersidad disminuya conforme el proceso avanza, esto es, los extractables y la humedad son disminuidos en los procesos de extracción y secado, respectivamente (%w de H₂O 0.08 y extractables 0.6 %w), lo que permite la eliminación de compuestos de bajo peso molecular, disminuyendo la distribución de pesos moleculares (oligómeros) y por tanto la polidispersidad. Suponiendo que las condiciones de secado, temperatura principalmente, fueron severas en proporción a la porción de muestra analizada (25 mg), sería muy probable encontrar un aumento en la polidispersidad, ocasionado por el incremento de oligómeros, posiblemente, o bien, de la humedad.

También existe un incremento de la polidispersidad en el paso de polímero seco a postcondensado (Tabla1), una explicación probable es, que viéndose afectado por las condiciones de operación en la postcondensación; (temperatura) en las que operan estos procesos produce en el polímero un efecto de *relajamiento estructural* (no de reblandecimiento), permitiendo que las cadenas de menor tamaño (en un principio retenidas entre las cadenas grandes) salgan liberadas y posteriormente ocupen un lugar del que pueden ser removidas (extractables); es muy difícil pensar en un fraccionamiento de cadena, puesto que las condiciones de operación no son tan severas para permitir que la humedad presente cause un efecto de este tipo. Sin embargo, no existe evidencia alguna que respalde lo mencionado, por lo que no es punto en el que pueda llegarse a una conclusión sólida. Es preciso señalar que aunque la determinación se repite un par de veces, se está inyectando la misma muestra, que además es muy pequeña comparada con el lote que representa.

Lo mismo ocurre en el caso de polímero antes de extruir a filamento, se esperaría en el mejor de los casos, que la polidispersidad aumente, esto debido a que se restablece la reversibilidad de la reacción de formación del polímero, favorecida también por la humedad presente en el polímero y las condiciones de procesamiento.

4.2 Análisis Térmico

4.2.1 Análisis Termogravimétrico

La determinación de parámetros térmicos como la T_{deg} son útiles por ejemplo cuando un polímero no ha sido procesado, y se requiere establecer una temperatura de procesamiento, esta es determinada en el análisis. A partir de que la muestra ha perdido mínimo el 5% de su peso original, el polímero comenzará a degradarse drásticamente. En la Tabla 4 se muestran las diferentes T_{deg} para muestras de recorte de Nylon-6 de diferente procedencia y lustre; una mayor o menor T_{deg} está relacionada con la calidad del polímero, esto es, con la cantidad de extracto y humedad residuales y por lo tanto con el peso molecular del mismo; aquel polímero con un alto peso molecular tendrá una T_{deg} alta, sin embargo la facilidad de procesarlo se verá disminuida si el M_n es muy alto.

4.2.2 Calorimetría diferencial de barrido

En lo que respecta al DSC, las muestras analizadas tienen un comportamiento muy similar, esto es, los termogramas resultantes no revelan la presencia de parte amorfa en el material, esto se determina por la ausencia de una T_g (temperatura de transición vítrea), la cual indica un reacomodo estructural de las cadenas que no están ordenadas hacia una estructura regular o cristalina (orientación), lo anterior es entendible si se toma en cuenta que tanto en el polímero que sale del reactor, como en el que sale de las toberas en el proceso de extrusión, se realiza un enfriamiento drástico, pudiera pensarse que con este efecto se obtendría un material altamente amorfo y que la T_g estuviera presente, sin embargo, en ambos

casos el polímero es estirado simultáneamente, lo cual explicaría la orientación que sufren las cadenas de este hacia una estructura más o menos regular o mayormente cristalina. Solo algunas muestras presentan indicios de T_g , lo cual es explicable por lo anterior, o bien debido a la porción tan pequeña de muestra analizada. Los puntos de fusión de los diferentes recortes oscilan entre los 223 a 225 °C para los recortes brillantes (Tabla 2), mientras que los recortes semiopacos presentan puntos de fusión alrededor de 222 a 224.4 °C (Tabla 2), en tanto que la muestra de polímero opaco de BASF tiene un punto de fusión característico de 221.11 °C en promedio (Tabla 2), los cuales se encuentran dentro del error experimental; los valores anteriores son el promedio de 3 a 5 determinaciones (el mayor número de determinaciones presenta mayor variabilidad, los valores son).

Las muestras de filamento, se comportan de manera similar, encontrando en estas presencia de humedad, lo cual se puede observar en el termograma como una concavidad alrededor de los 100 °C; mientras que el punto de fusión oscila entre los 213 °C para los filamentos brillantes, mientras que para los opacos esta alrededor de 214 °C en promedio. No existe actualmente muestra de filamento opaco (Tabla 3). Los termogramas característicos son mostrados en el APENDICE1

4.3 Determinación de tamaño de partícula de TiO_2

Las herramientas disponibles permiten determinar cualitativamente el tamaño de partícula característico, no así cuantitativamente, sólo en el caso de la microscopía.

4.3.1 Microscopía de Barrido (SEM)

Se puede determinar cuantitativamente y de forma muy acertada, el tamaño de partícula presente en recorte de polímero Nylon-6, así como en un filamento característico generado con polímero del tipo. Se obtiene información precisa, pero poca información realmente, debido a las causas ya mencionadas en la secc. 3.1.4.1A. Los resultados obtenidos se presentan en las Tablas 5 y 6; especialmente en la Tabla 5, se puede observar el tamaño promedio de una partícula de TiO_2 el cual oscila entre 0.29 y 0.36 μm , estos no difieren por mucho de los valores promedios reportados por el proveedor de TiO_2 (secc. 3.1.3.3 Fig. 5 y 6). En el caso particular del recorte de opaco- BASF el tamaño promedio encontrado es sumamente importante, considerando que en un futuro se intentará producir un polímero con características similares a este.

4.3.2 Microscopía de luz

La determinación se adoptará como cualitativa por las limitantes ya mencionadas (secc. 3.1.3.2), y servirá para hacer una comparación genérica entre las muestras de diferentes lustres, si es que el caso lo permite.

Revisando los tamaños promedios reportados en las Tablas 7 y 8, se observa que no hay una relación lógica entre el tamaño de partícula y la

naturaleza del polímero, es decir, ser semiopaco (SO) o brillante (BTE), ni en recorte ni en filamento.

En la microscopía realizada no se tiene la resolución necesaria para poder distinguir partículas de diámetros menores a los encontrados; asumiendo que "una partícula" de tamaño aproximado al tamaño promedio, no es más que la unión de varias partículas de tamaños más pequeños, por lo que la información obtenida no es un indicador de lo que se tiene por determinar. Aunque no se pueden sacar conclusiones efectivas de la información obtenida, la microscopía de luz debe de ser la herramienta para este tipo de determinaciones, siempre y cuando se tenga a la mano la resolución adecuada y las herramientas de análisis de imágenes.

4.3.3 Tamaño de partícula de TiO₂ en polvo.

Gracias a la información proporcionada por el proveedor (Fig. 5 y 6), es como se conoce el tamaño promedio de partícula de TiO₂ de los sacos utilizados; el valor promedio se encuentra alrededor de 0.25µm, tamaño que se pretende mantener no muy lejano de este valor durante los procesos de preparación de suspensión principalmente, y en la polimerización. Los efectos de los medios mecánicos (agitación y/o molienda) y la ayuda de agentes químicos inertes (dispersante y antifloculante) los cuales modifican propiedades físicas (tensión superficial), son las principales efectos en el manejo del TiO₂ en las diferentes etapas de proceso.

4.4 Evaluación de las suspensiones

La validación del procedimiento y formulación de la suspensión, estará sujeta directamente a la medición de los diferentes parámetros y al criterio establecido experimentalmente acerca de aprobar o no una serie de resultados. No se pueden establecer valores puntuales que sean deseados encontrar en los parámetros medidos, por lo tanto los mismos experimentos y la propiedad que se esté midiendo indirectamente establecerán la forma en que se adopte una suspensión como buena.

4.4.1 Preparación para suspensión que proporciona 1%w TiO₂ en el polímero (OPCION 2)

4.4.1.1 Permanencia y estabilidad de la concentración de TiO₂ disperso en el medio

Para determinar los comportamientos de los %w de TiO₂ y CL en las diferentes etapas de la suspensión se establece la siguiente diferencia: cuando la suspensión ha sido preparada y puesta a sedimentar se hablará de permanencia de los %w de TiO₂ y CL, mientras que para una suspensión diluida será estabilidad de los %w correspondientes.

Los puntos de muestreo son fijados en la altura de la columna de sedimentación y/o en el tanque metálico para tal efecto, siendo el punto 0 el fondo del recipiente y el 100 o 50 la superficie que alcanza el líquido en el mismo. Los gráficos de resultados son mostrados en el ANEXO 2.

Una suspensión con una buena permanencia de los %w de TiO₂ y CL y la posterior estabilidad de los mismos es sumamente importante. El

comportamiento se ve reflejado en las Fig. 11 a 14, en las cuales se pueden observar las diferencias de preparación-dilución y/o formulación para cuatro diferentes propuestas. El efecto del dispersante empleado se ve reflejado en la permanencia de los %w respectivos, si la variación de estos es de una forma uniforme se puede hablar de un pigmento bien disperso y más aún que el pigmento está finamente dividido, o lo que es lo mismo de la ausencia de aglomeraciones de tamaño considerable; para las propuestas A y C' se observa un comportamiento en la permanencia del TiO_2 (Fig. 11) con una sola tendencia, mientras que las opciones B y C presentan irregularidades en el comportamiento, nótese que se emplea el mismo dispersante que para C' y las concentraciones alcanzadas son muy parecidas por lo que tal diferencia en el comportamiento es atribuible meramente a la determinación experimental.

En lo que respecta a la CL el comportamiento es demasiado irregular, a excepción de la propuesta A (Fig. 12), en la cual se observa un incremento del %w conforme se desciende en el recipiente, lo que indica una tendencia de la CL a sedimentarse afectando del mismo modo, no así en magnitud el %w de TiO_2 .

Es cierto que durante el proceso de sedimentación, existe una variación del %w de TiO_2 y CL, sin embargo la concentración que sea alcanzada al final no es necesario que sea un valor puntual, dado que el proceso de dilución es el que ajustará la concentración al %w requerido para poder ser alimentada, que es lo que interesa al fin y al cabo. Sin embargo se requiere que la variación no sea tan drástica, lo cual se reflejaría en un mayor consumo de los componentes empleados, por lo tanto en el costo que esto implica. El dispersante 1 y antifloculante utilizados, han sido ya empleados en las suspensiones de las líneas de producción que operan actualmente, el

dispersante 2 es sugerido por una patente, como buen dispersante y en ocasiones de antifloculante.

Una vez que la suspensión es diluida, se deja en reposo con el fin de verificar la estabilidad de la misma, se observará el efecto del agente antifloculante y la forma de dilución (medio de dilución, agitación), es preciso asentar que actualmente en planta, la suspensión ya diluida y ajustada a los %w necesarios está en agitación constante al mismo tiempo que va siendo consumida en la alimentación, por lo que esta evaluación debe considerarse totalmente como cualitativa.

En las Fig. 13 y 14 puede observarse el comportamiento en los %w de TiO_2 y CL respectivamente; existe una variación considerable en el %w TiO_2 para las opciones B y C' en función de la altura del recipiente; es muy difícil establecer una concentración puntual a cualquier altura puesto que se establece un gradiente de concentraciones en función de esta, por lo tanto, la forma en que ocurre la variación de los %w respectivos realmente no es uniforme a lo largo del recipiente (si se considerara esto cm a cm).

Por otra parte, el %w de CL se comporta uniformemente, a excepción de la propuesta C, en la cual existe cristalización de CL en la superficie de la suspensión y por ello un %w CL mayor.

Para el caso de las preparaciones a escala (D y F), el comportamiento en permanencia y estabilidad puede ser visto de la Fig. 21 a 24, así mismo las principales diferencias entre las dos propuestas planteadas.. En un principio es de esperarse que la a masa de trabajo no afecte de manera considerable el comportamiento de las suspensiones, sin embargo, al no tomar en cuenta ningún fundamento de escalamiento es de esperar que ocurran variaciones,

que aparentemente no tienen una explicación lógica; se puede observar que la permanencia tanto de TiO_2 como de CL (Fig. 21) sufre variaciones considerables y no se comporta uniformemente, lo cual es reflejado en una baja filtrabilidad (Fig.18), la efectividad del proceso de agitación es lo que seguramente afecta de manera importante los parámetros de la suspensión ya mencionados.

Una agitación no muy efectiva en la preparación, debida al bajo nivel de la mezcla en el tanque (< de la mitad de la altura del recipiente), aunada a una agitación menor y deficiente en la dilución es la principal razón por la cual el comportamiento en estabilidad no es muy bueno, principalmente en el TiO_2 (Fig. 22).

La generación de otra preparación con un aumento en la cantidad de agua en la preparación, y por consiguiente una disminución del %w TiO_2 , muestra cierta irregularidad en la permanencia de este (Fig. 23), así mismo una variación significativa del %w CL, lo cual afectaría directamente el %w de TiO_2 presente.

La suspensión resulta tener una buena estabilidad del %w TiO_2 , con un comportamiento regular (las variaciones nos son muy grandes) y más aún una muy buena estabilidad de la CL (Fig. 24), en la dilución se tiene por primera ocasión una agitación de 590 RPM (anteriormente 270 y 170 RPM) lo cual puede afirmarse, se ve reflejado en los resultados.

4.4.1.2 Filtrabilidad de las suspensiones

Siendo un parámetro relacionado directamente con el tamaño de partícula de la fase dispersa, será el que tenga un mayor peso en la evaluación de las

suspensiones; el punto de interés será la filtrabilidad de la suspensión diluida, aunque es preferible tener filtrabilidades mayores del 40% en las etapas anteriores.

En la Fig. 15 es posible observar las diferentes filtrabilidades para las propuestas, la diferencia radica en la forma de preparación y algunos cambios en la formulación, viéndose favorecidas las opciones C y C', las cuales consiguen altas filtrabilidades, sin embargo solo la opción C' resulta tener una buena permanencia y estabilidad de TiO_2 . La determinación de filtrabilidad se realiza inmediatamente después de ser preparada, mientras que la estabilidad es una determinación hecha 24 hr después, lo cual pudiera ser una explicación de la no concordancia observada entre los dos parámetros.

Por sí misma, la forma en que se efectúa la filtración es muy restrictiva, (se está filtrando con papel filtro de poro = $1\mu\text{m}$) y aunque es muy probable tener tamaños de partícula menores a $1\mu\text{m}$, la coincidencia de dos partículas atravesando al mismo tiempo por un poro, terminará obstruyéndolo, lo cual ocurre a la vez sobre toda la superficie de filtración. Aunado a esto, las suspensiones con cierto %w de CL, están sujetas a la cristalización de esta debido a factores como la temperatura a la que se encuentra dicha suspensión (T_{amb} aprox. 27°C), principalmente en la superficie del líquido, así como en las paredes del recipiente, lo cual repercute en la facilidad de filtración obstruyendo en cierta medida el medio de filtración.

Lo anterior puede actuar a favor de suspensiones como la C y C' (Fig 15), donde se observa un abatimiento drástico en el %filtrado después de sedimentar, caso contrario a las opciones A y B, que muestran un incremento

considerable en el parámetro mencionado, en comparación con la filtrabilidad inicial (Fig. 15).

Como se mencionó anteriormente, la filtrabilidad de la suspensión diluida es muy importante, con la ayuda del antifloculante, del medio de dilución y la agitación, se requiere conseguir filtrabilidades mayores del 50%, lo cual puede ser observado en la Fig. 17 para las preparaciones C y C', que tienen un poco más de antifloculante y son agitadas a mayores RPM, a diferencia de las preparaciones A y B.

En lo que respecta a las preparaciones escaladas (incremento de la masa de trabajo, preparaciones D y F), la preparación F (Fig. 18) muestra un %filtrado sumamente bajo, en comparación con la D que es de menor masa, esto es atribuible a la disminución de la efectividad que tiene la agitación sobre la masa de preparación, debido a que las dimensiones de los recipientes y la masa manejada no tienen una proporción lógica (el tanque de agitación es demasiado grande para la masa de D, las propelas del agitador son muy pequeñas y agitan más o menos bien; cuando la masa se incrementa en F, el recipiente sigue siendo grande, pero ahora las propelas *mueven* de forma efectiva la mezcla.

Una vez que la suspensión cumplió el tiempo de sedimentación, se decanta y es filtrada, consiguiendo % filtrado demasiado bajos (Fig. 19), lo cual es una consecuencia de la mediana permanencia que tienen los %w de TiO_2 y CL (Fig.21 y 23).

Ya que ha sido diluida la suspensión posee una filtrabilidad buena (Fig. 20), alcanzando %filtrado > 70 y 80% respectivamente; la opción D que en un principio se preparó con una masa mayor a las que se venían manejando, es

diluida en laboratorio, lo cual implica una nueva reducción en la masa de trabajo, lo que es como una ayuda en la efectividad de la forma de dilución; por otro lado la opción F logra buenos resultados debido a una reducción en la masa de trabajo, masa que no representa gran desventaja para las aspas del agitador, proporcionando una buena dilución por agitación y por el efecto mismo del agente antifloculante.

4.4.2 Preparaciones para 1.6%w TiO₂ en el polímero

4.4.2.1 Permanencia y estabilidad del TiO₂ disperso en el medio

El incremento de la masa de TiO₂, para lograr una suspensión altamente concentrada, que permita tener un 1.6 %w de TiO₂ en el polímero, seguramente representa una mayor dificultad de lograr un pigmento bien disperso, así como la estabilidad del mismo.

La preparación realizada en laboratorio muestra una permanencia buena del TiO₂ de una forma uniforme (Fig. 25), sin variaciones importantes, de hecho se puede decir que se tiene un pigmento bien disperso, de la misma forma la permanencia de la CL es buena, sin mostrar variaciones significativas. La problemática se encuentra en la estabilidad de los %w correspondientes, los cuales aunque se comportan de una forma uniforme, presentan variaciones importantes (Fig. 26), cabe recordar que la suspensión diluida (ya en la aplicación práctica) permanecerá en agitación constante por lo cual las variaciones nos indican el cuidado que se debe tener en este punto.

Por lo que respecta a la preparación que se realiza en planta, las modificaciones establecen una diferencia notable en el comportamiento de la suspensión, se requiere *ayudar* al sistema de preparación para poder obtener

resultados aceptables, esto es, la disminución del %w TiO₂ inicial con el uso del agua que era destinada a la preparación de la solución de estabilizador, el acoplamiento agitación-molienda, que permite homogeneizar la dispersión del pigmento y la filtración previa con mallas metálicas de unas 10 μm en cada una de las etapas en la que la suspensión es evaluada. Se puede observar una buena permanencia del TiO₂ (Fig. 27), mientras que la CL, presenta una variación un poco irregular, pero puede ser entendible si se ve que el % w CL inicial aumenta, debiera parecer necesario que el %w TiO₂ variara (según se ha relacionado en casos anteriores), sin embargo los efectos de las modificaciones en la preparación (agitación y/o molienda) pueden ser la diferencia en este caso.

Una vez diluida la suspensión presenta una estabilidad buena, por lo menos un mejor a la preparación de laboratorio (Fig. 28); se mencionó ya que la masa de suspensión no es muy pequeña para el recipiente, ni muy grande para minimizar el efecto de la agitación. Esto es por lo que debe establecerse una proporción más lógica entre la masa de suspensión y la capacidad y dimensiones de los utensilios empleados, teniendo esto es cuenta es seguro que pudiera reproducirse el experimento, a este nivel.

4.4.2.2 Filtrabilidad de las suspensiones

Habiendo conocido el comportamiento de las suspensiones en cuanto a permanencia y estabilidad el TiO₂ principalmente, es fácil en este caso particular establecer la relación con la filtrabilidad de las mismas. De la Fig. 29 a 31 puede observarse el %filtrado alcanzado por las dos preparaciones diferentes; una buena permanencia y/o estabilidad del %w TiO₂ implica buena dispersión de este por lo que el tamaño presente de partícula estará la

gran mayoría por debajo del tamaño del medio filtrante, así pues la mayor parte de la muestra puesta a filtrar atravesará la barrera.

La filtrabilidad después de sedimentar, sigue presentando la tendencia a disminuir, en el caso de la preparación en planta (Fig. 30) la explicación dada es el incremento en el %w CL (4.4.1.2). Es válido preguntar si no ocurre una saturación de los poros del medio filtrante, como ya se explicó con anterioridad (4.4.1.2), de hecho ocurre pero el tiempo que tarda es mayor, se puede observar el comportamiento de gráficas (Fig.31) en las cuales el %filtrado cambia de una forma constante, a diferencia de otras en las que incrementaba bruscamente, para luego volverse constante, o bien, se incrementa un % pequeño y se mantiene así durante el tiempo de la determinación.

4.4.3 Adaptación de la propuesta de preparación en planta

La propuesta radica en adaptar la preparación descrita en la parte experimental, y los resultados de la misma (OPCION 2) a una línea de producción. El proceso de preparación es descrito escuetamente en la secc. 3.2.1.6.A y Fig. 8 y 9. La finalidad de dicha propuesta es que pueda implementarse sin representar mayores complicaciones en la parte operativa para lo cual se propone el uso de equipo existente actualmente en la planta con un arreglo igual al que se presenta en el diagrama de flujo de proceso, de la suspensión de TiO_2 (Fig. 10), además se intenta conseguir las suspensiones para 1.0 y 1.6 %w de TiO_2 en el recorte con el mismo procedimiento, o bien, sin realizar variaciones drásticas en el mismo, tal como el proceso descrito lo permite.

CAPITULO 5. CONCLUSIONES Y/O RECOMENDACIONES

1. Caracterización

La caracterización realizada a los diferentes polímeros conforma un antecedente de gran ayuda en la formulación del nuevo polímero que se pretende producir.

- Los M_n , M_z y M_{z+1} y MWD característicos de las muestras analizadas relacionados con las propiedades del hilo (dtex principalmente), indicarán que peso molecular promedio en número debe conseguirse para el polímero y posteriormente el hilo con dtex pequeño (microfibras)
- Los parámetros térmicos pueden ser establecidos como un dato de comparación entre los polímeros producidos actualmente y el que se desea producir, teniendo en cuenta que se tienen datos suficientes y con una tendencia general más o menos homogénea
- La información sobre tamaños de partícula generada por el proveedor y la obtenida mediante microscopía de barrido, sientan un precedente importante, principalmente en la muestra de BASF, tomando en cuenta que se requiere un polímero con características similares a este

2. Evaluación de suspensiones de TiO_2

- La propuesta que hasta cierto punto ha sido validada, no deja de estar sujeta a modificaciones, pero más bien, preparaciones de la misma en equipo montado tal como se propone, tómesese en cuenta que las preparaciones en planta se realizaron en equipo similar al que se encuentra en línea, por lo que el método de preparación es útil

- Como es posible apreciar, no existen variaciones significativas entre las etapas de proceso de preparación de suspensiones actual y el que se propone, lo cual se reflejaría en una mejor forma de operación y control del mismo
- La mayor masa que se llegó a preparar difiere por poco de la que se requiere para polimerizar 1 TON de CL, es decir, para pigmentarla (ver Tabla 10 y 11); sería muy útil poder preparar la necesaria para 3 TON de CL y comparar resultados teniendo en cuenta el incremento de la masa de TiO_2
- Los parámetros evaluados son sin duda mayormente cualitativos, sin embargo los valores obtenidos de estos dan una idea muy aproximada a la realidad, para poder calificarlos como los más adecuados sería necesario efectuar una polimerización a nivel piloto en la cual se pudiera corroborar que las propuestas mencionadas son aptas para la aplicación que se le desea dar, comparando el polímero producido con el caracterizado anteriormente
- Es de vital interés mencionar que la propuesta 5, referida al método de la patente, no se logró reproducir adecuadamente, por lo que queda latente para un trabajo futuro, en el que habría de proponerse el equipo más adecuado para su preparación y que fuera viable su adaptación en planta

REFERENCIAS

1. Satoshi Mochizuki & Noritsugu Ito, Toray Ind. Inc. Otsu Japan
The hydrolytic polymerization kinetics of ϵ -Caprolactam
Chemical Engineering Science, 1973
Vol. 28 pp 1139-1147
2. Comisión Petroquímica Mexicana
Plásticos de Ingeniería. SEMIP 1988
3. H.F Mark, S.M Atlas and E.Cenia. Man-Made Fibers Vol. 2 Nylon-6 pp 227-295. John Wiley and Sons 1967
4. University of Southern Mississippi. Department of Polymer Science
Making Nylon 6
5. Sánchez, A. Caracterización fisicoquímica de polímeros
Limusa 1994
6. Asociación Nacional de la Industria Química. Anuario Estadístico 1997
 - 6.1 Nylon-6, filamento textil
 - 6.2 ϵ -Caprolactama
 - 6.3 Ciclohexano
7. Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology
 - 7.1 Pigments Dispersion v18, p1059
 - 7.2 Extenders and opacifiers v19, p34
 - 7.4 White pigments, v19 p12,20 4^a ed.
 - 7.5 Caprolactam v18, p 425,429 3^a ed.
 - 7.6 Dispersants v7, p83-85
8. Ullman's. Encyclopedia of industrial chemistry
 - 8.1 Caprolactam vA5, pp 31,49
 - 8.2 White Pigments, vA20, pp271,287

9. E.I. Du Pont de Nemours and Company.
Du-Pont Ti-Pure®, Coatings
http://ni_ind_com/kronos/titanium.html/AOLKRONOS1072.html
- 10 BASF Aktiengesellschaft, Fed. Rep of Germany
Production of Concentrates of titanium dioxide in polycaprolactam
June 4, 1982
US Patent 4,388,425 (June 14, 1983)
- 10* BASF Aktiengesellschaft, Fed. Rep of Germany
Production of aqueous suspensions of finely divided Titanium Dioxide
July 2, 1982.
US Patent 4,474,681 (Oct. 2, 1984)
- 11 Chemical abstracts.
 - 11.1 98:144999d. Concentrates of titanium dioxide in polycaprolactam. Vol. 98, 1983 pp84
 - 11.2 98:145000h Aqueous suspensions of finely divided titanium dioxide. Vol 98
 - 11.3 111:58965v Polycaprolactams containing TiO₂ and their use. Vol 111, 1989.
- 12 Lewis A. Peter. Pigments Handbook Vol.1 TiO₂, Properties and economics, pp 1-42. John Wiley and Sons 1998.
- 13 Patton C. Temple. Pigment Handbook Vol.3 Characterization and Physical Properties pp 1-127. John Wiley and Sons 1988.
- 14 Wedler M. and Kastner J. Dr's, Sachtleben Chemie
Titanium dioxide pigments and new functional additives for synthetic fibers
Duisburg, Germany. IFJ October 1997
- 15 Sachtleben Chemie. Product Data of TiO₂ fiber anatase
Slurry Technology
Duisburg, Germany, 1998

- 16 Sachtleben Chemie GmbH. Business Unit Fibers
Particle size and size distribution curve for *Hombitan*® TiO_2 anatase, using
"Fotocentrifuge". Duisburg, Germany. June 1998
- 17 Santosh K. Gupta and Anil Kumar. Reaction Engineering of step growth
polymerization. Nylon reactors Chap VII p187-235
1987 Plenum Press, New York.
- 18 Stevens. M.P Polymer Chemistry. An Introduction
Oxford University Press 1990
- 19 Seymourd B.R & Carraher Ch.E,Jr. Introducción a la química de los polí-
meros. Ed Reverté 1995
- 20 Nylon de México, S.A., Nyltek, S.A. Manuales e instructivos de Trabajo
Certificación ISO-9002. 1998
- 21 American Standar Test of Materials. Norma ASTM D3593 E42
- 22 Thermal Analysis. Operation Handbook, Laboratorio de caracterización, IIM-
UNAM
- 23 Bermúdez H.C y Santillán P.H. Determinación de Mn y MWD de polímeros
de Nylon-6 mediante GPC, Informe Técnico UNAM-FQ para Nylon de
México S.A

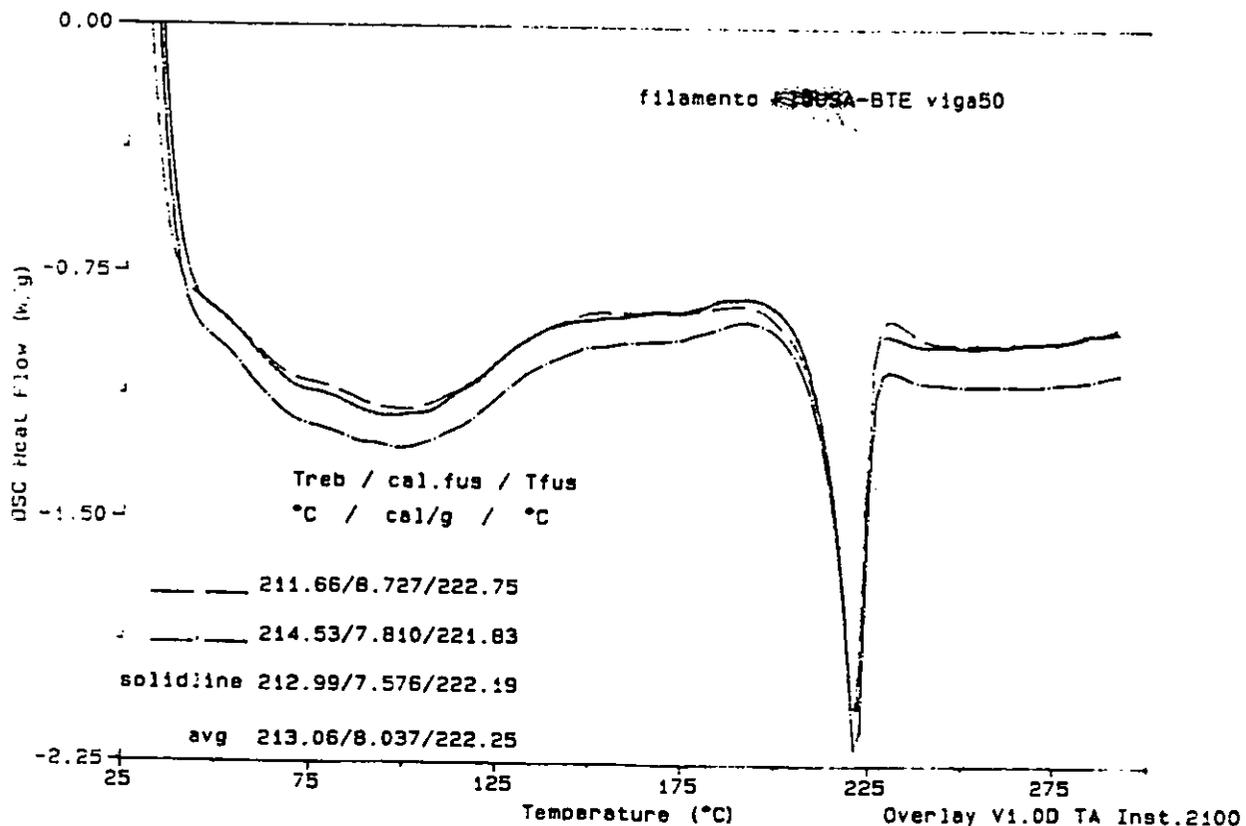
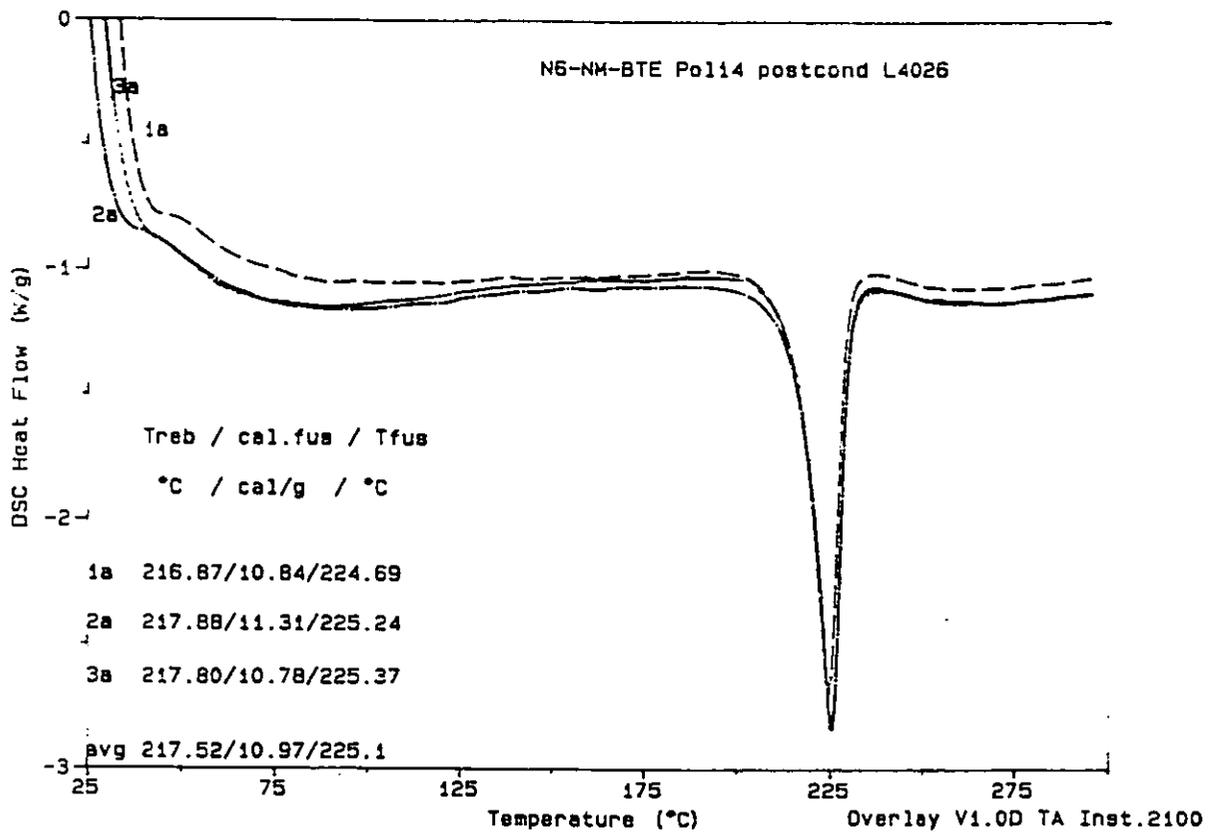
Tesis

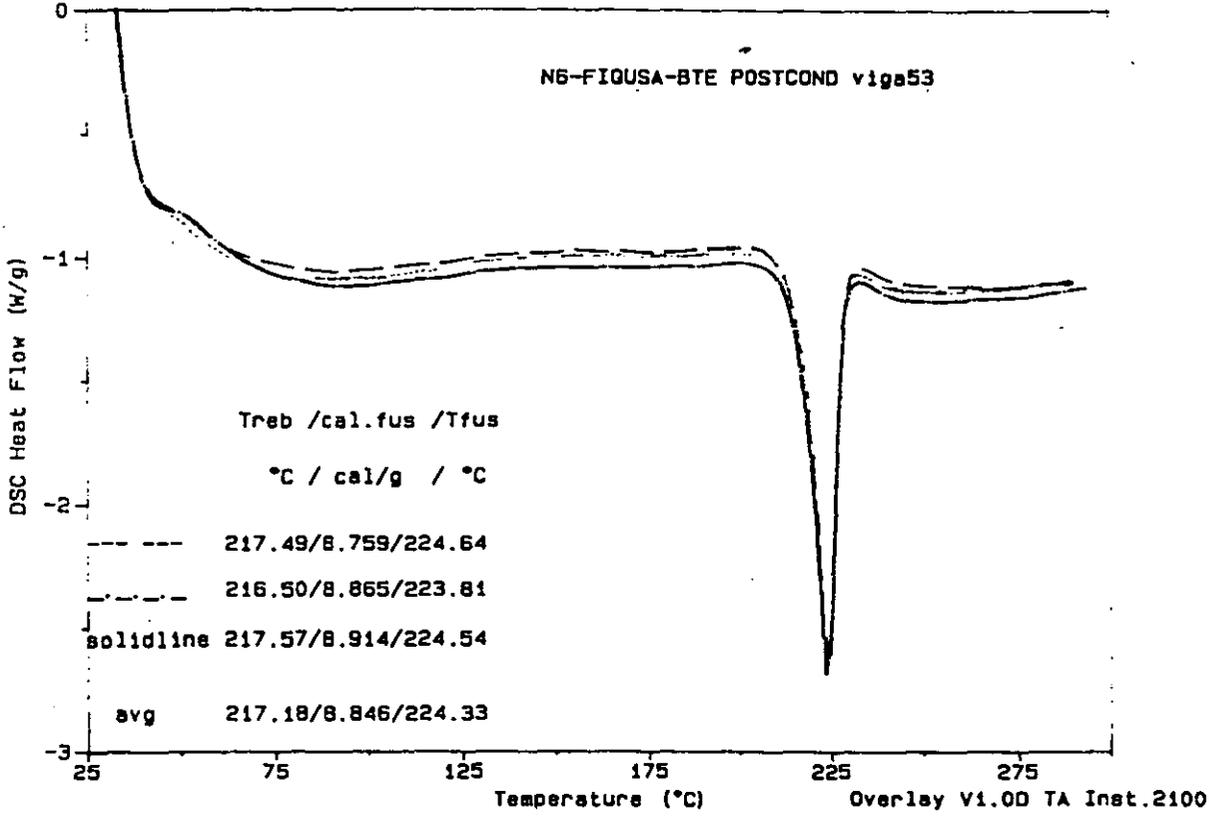
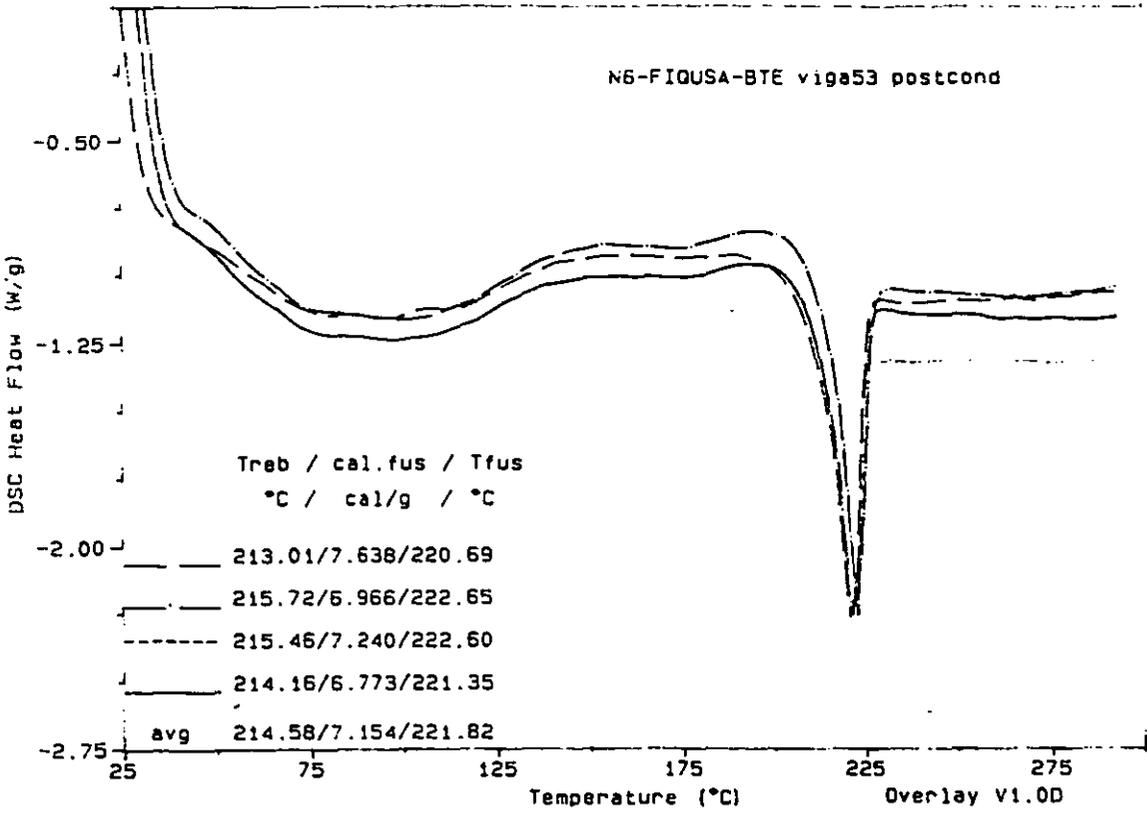
- 24 Espino H. I. Dispersiones de TiO_2 en medio acuoso
Facultad de Química, UNAM, 1997

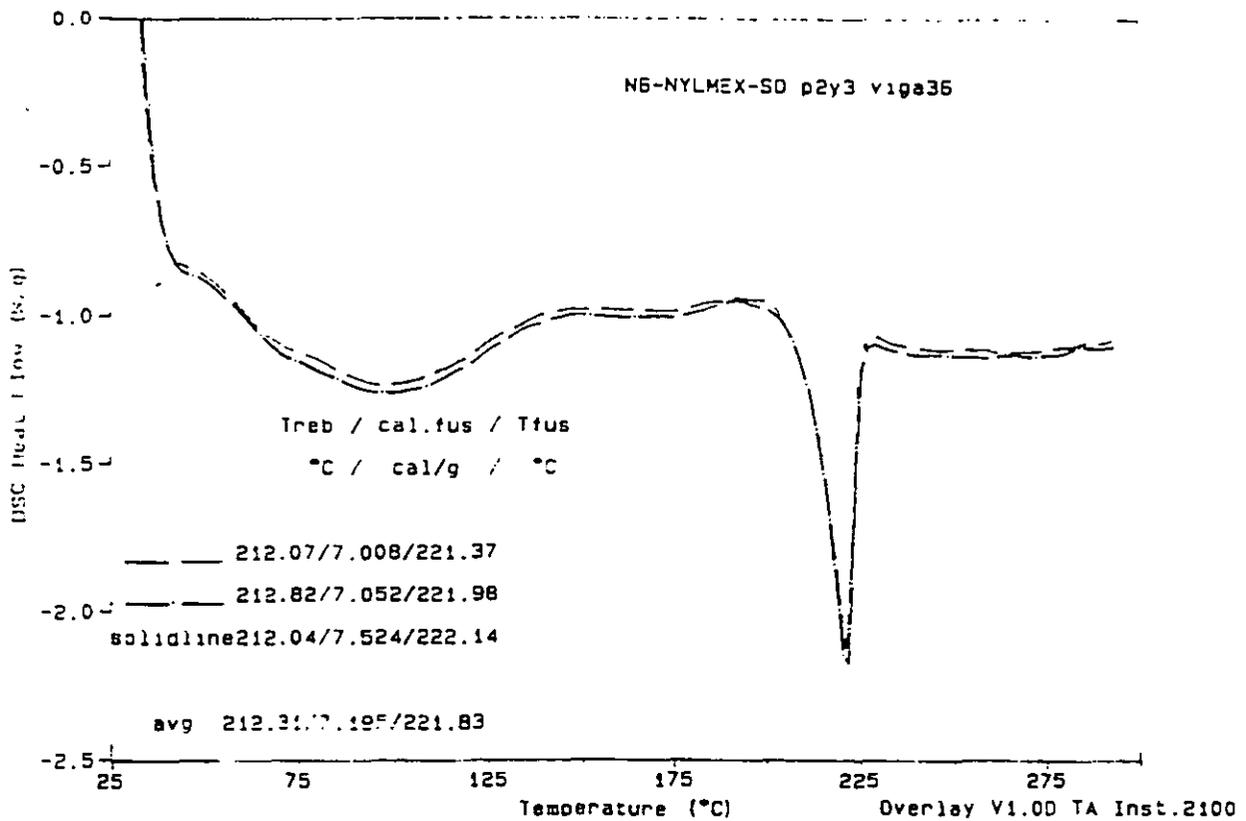
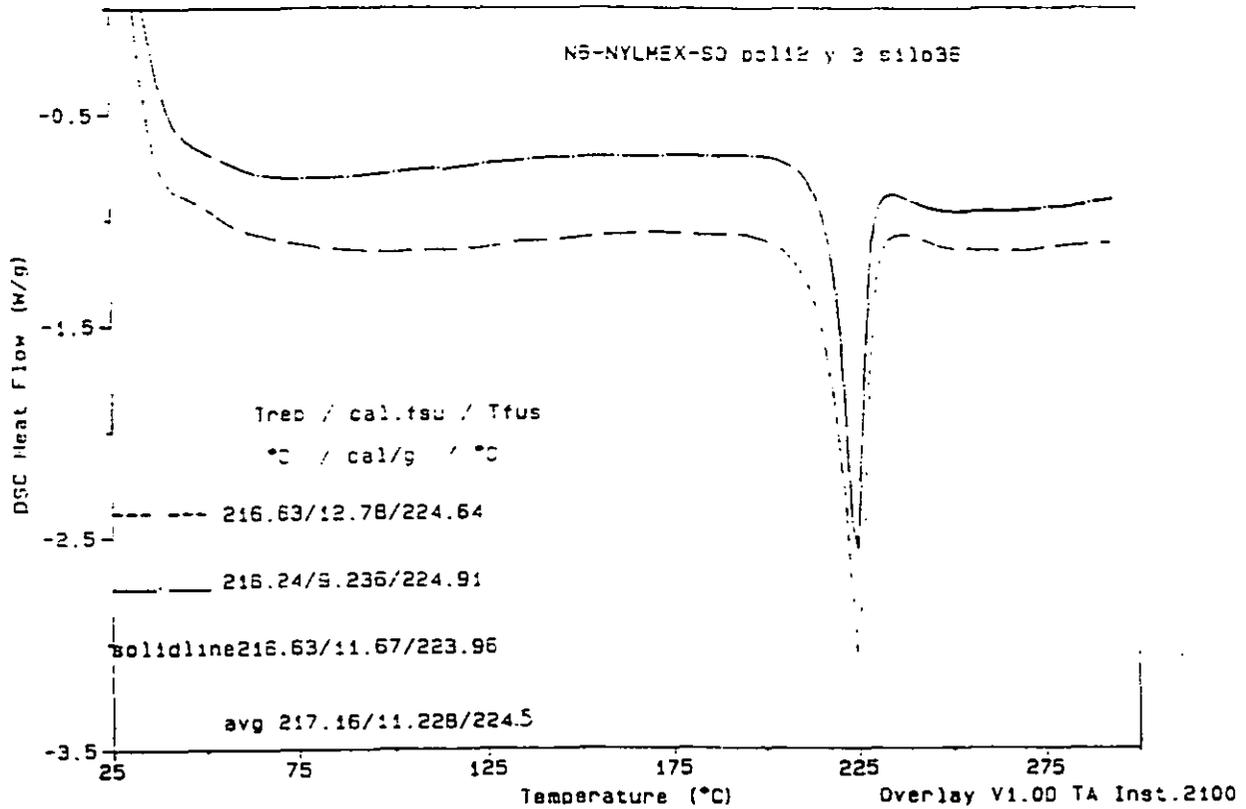
ANEXO 1

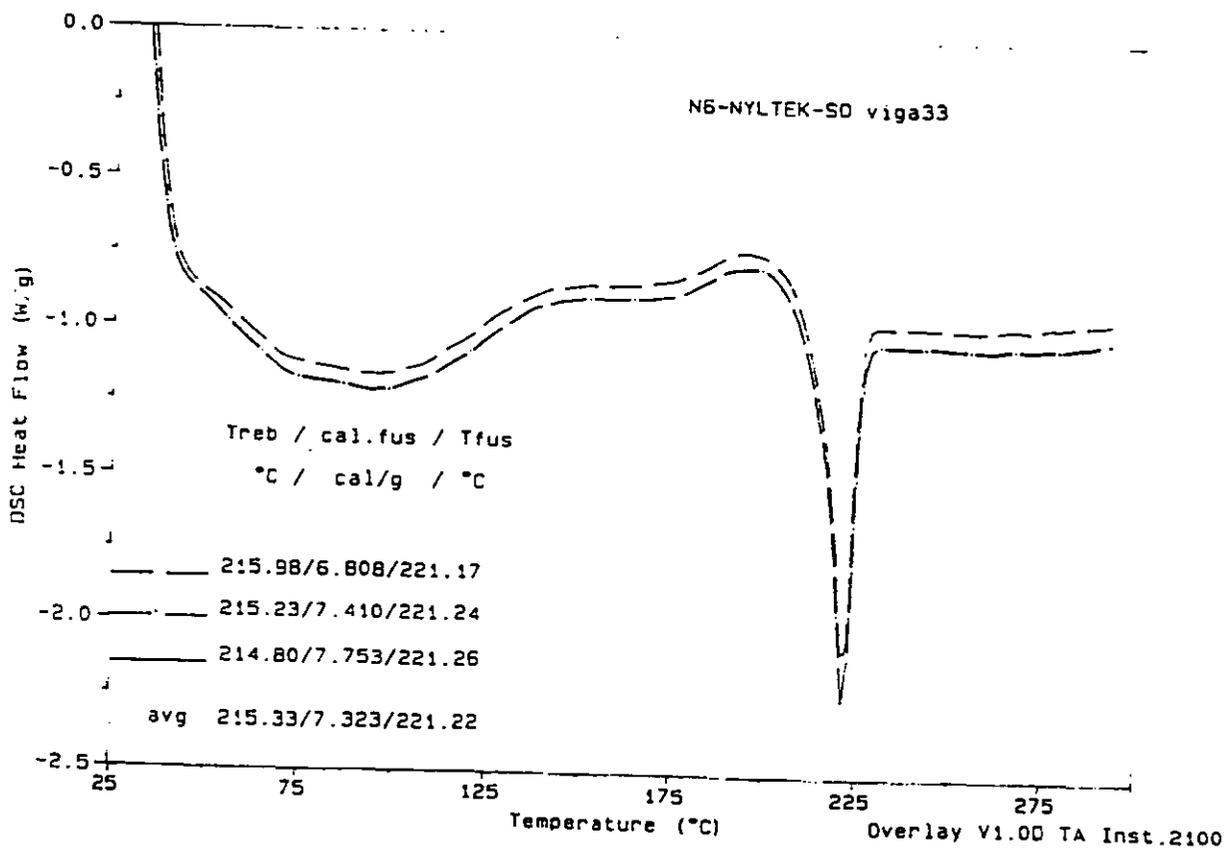
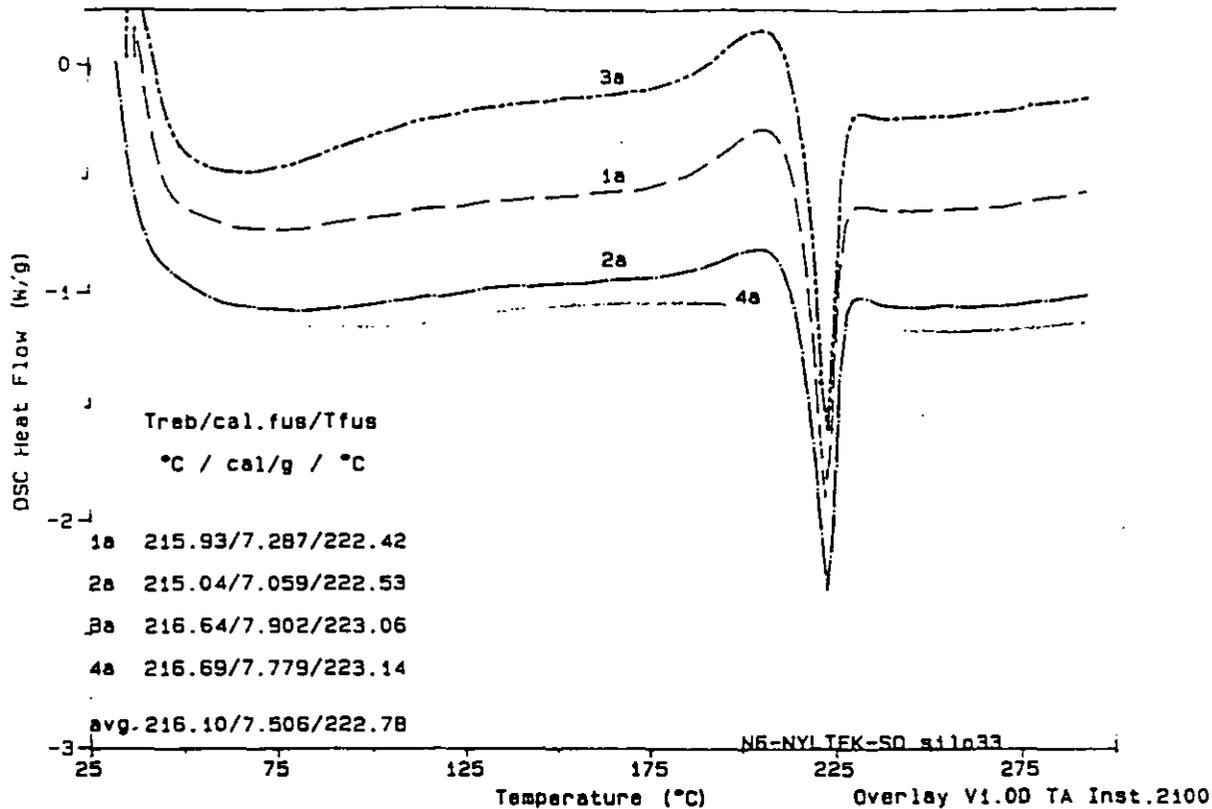
TERMOGRAMAS DSC

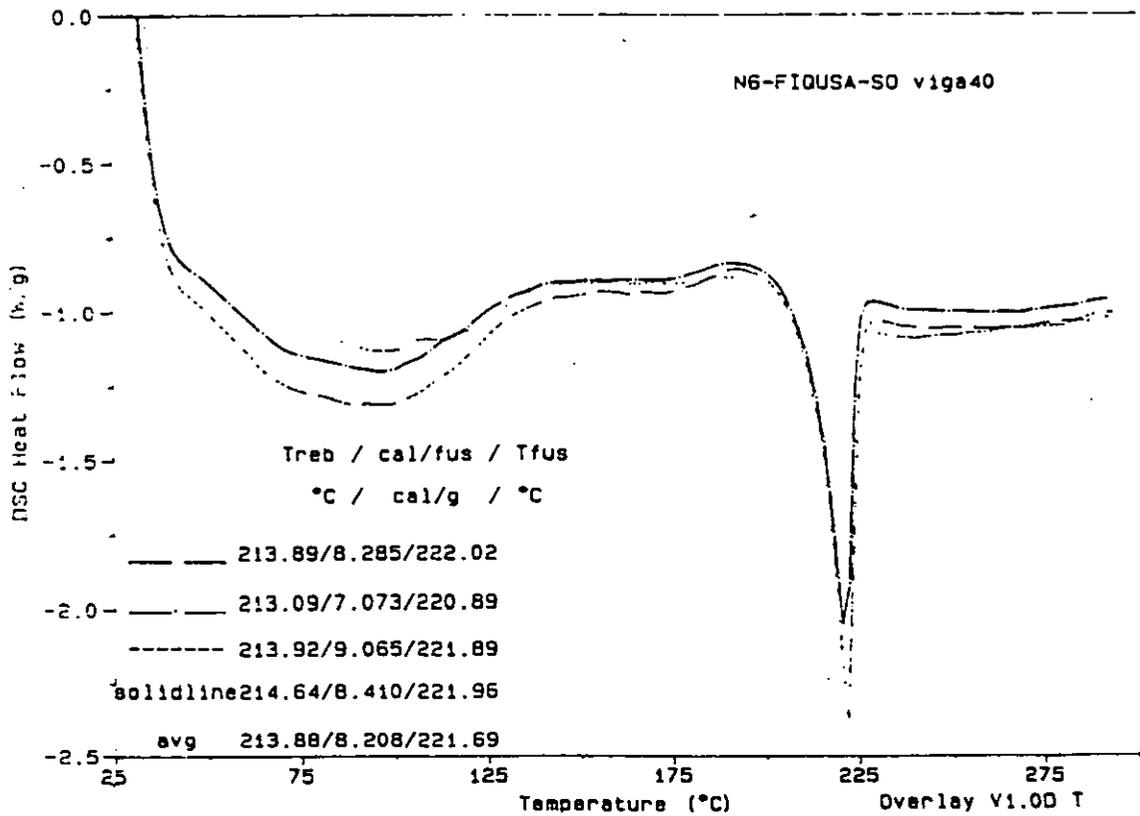
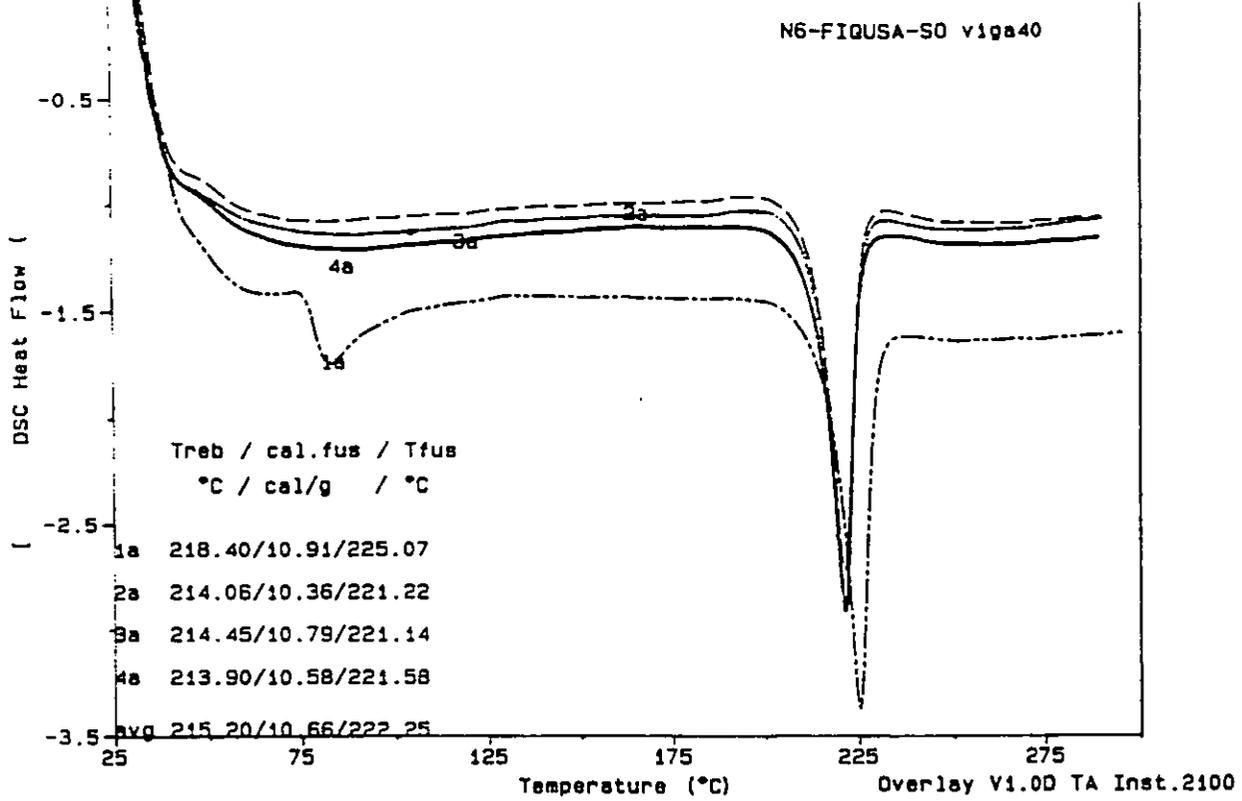
TERMOGRAMAS TGA

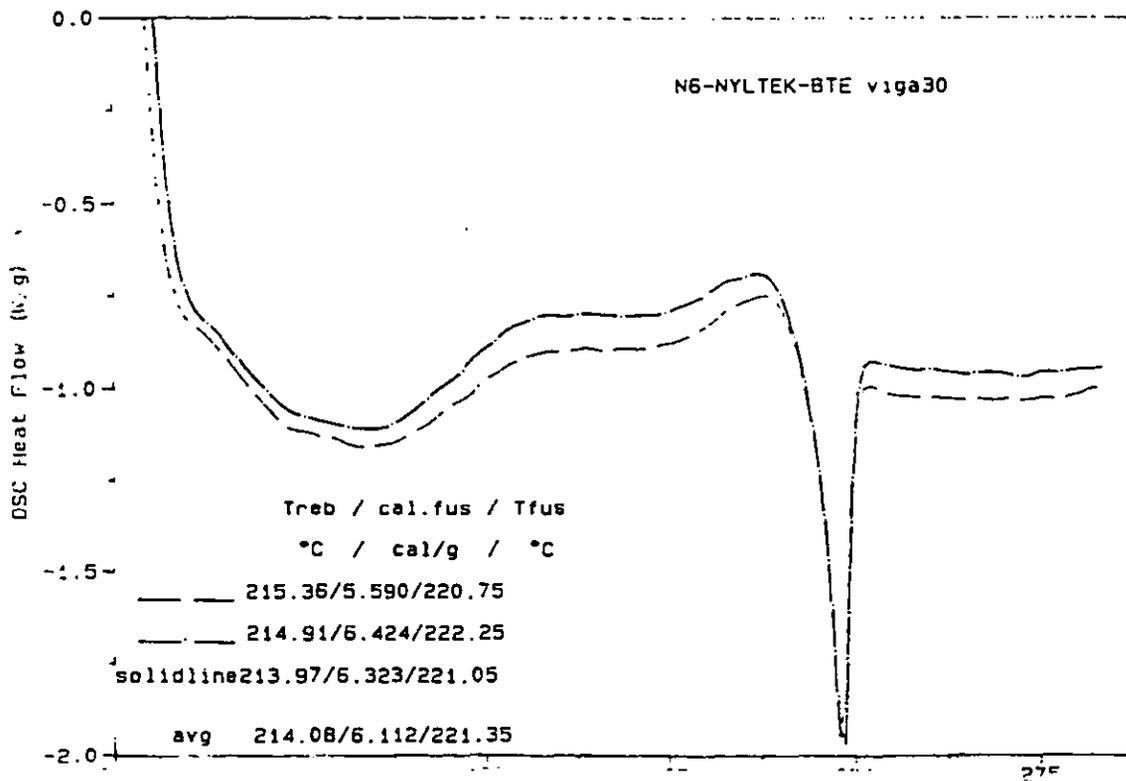
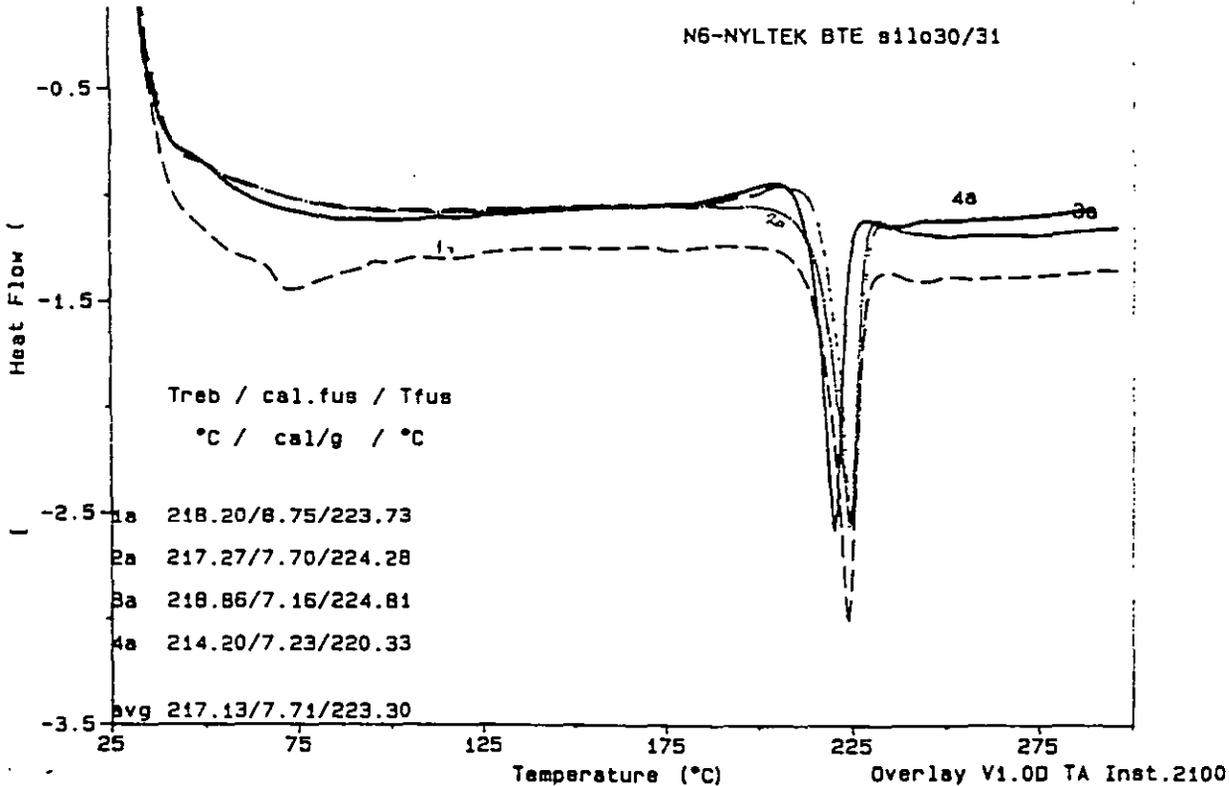








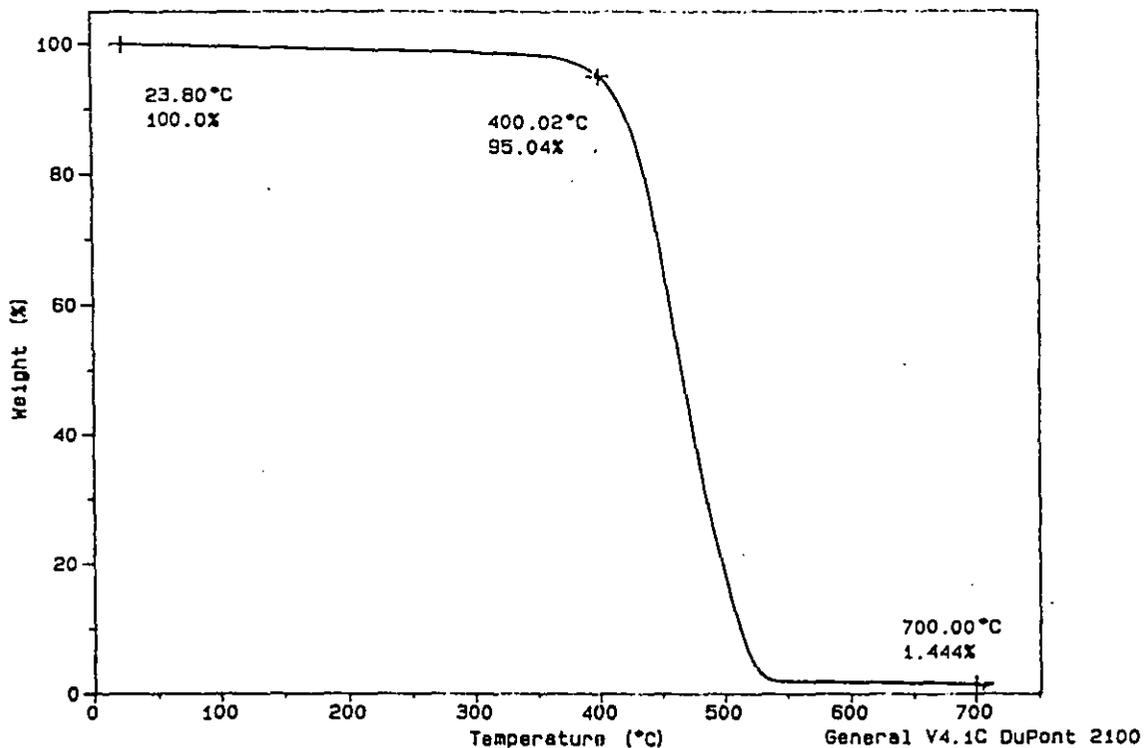




Sample: FQ-UNAM N6-bte nm-poli IV
Size: 20.2180 mg
Method: NYLMEX
Comment: ATM N2 CAL 10°C/MIN.

TGA

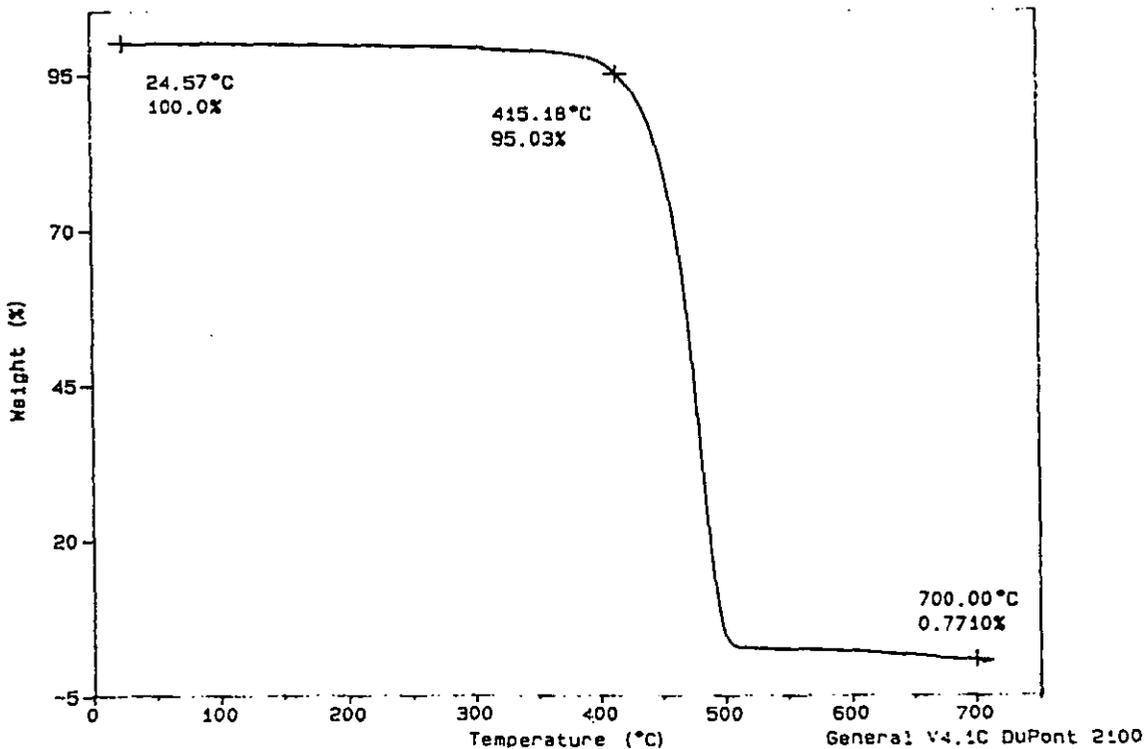
File: C:N6-BTEPIV.059
Operator: C. VAZQUEZ-h.santillan
Run Date: 22-Apr-98 12:51



Sample: UNAM-FQ N6-bte nm-poliIII sec5
Size: 19.0340 mg
Method: NYLMEX
Comment: ATM N2 CAL 10°C/MIN.

TGA

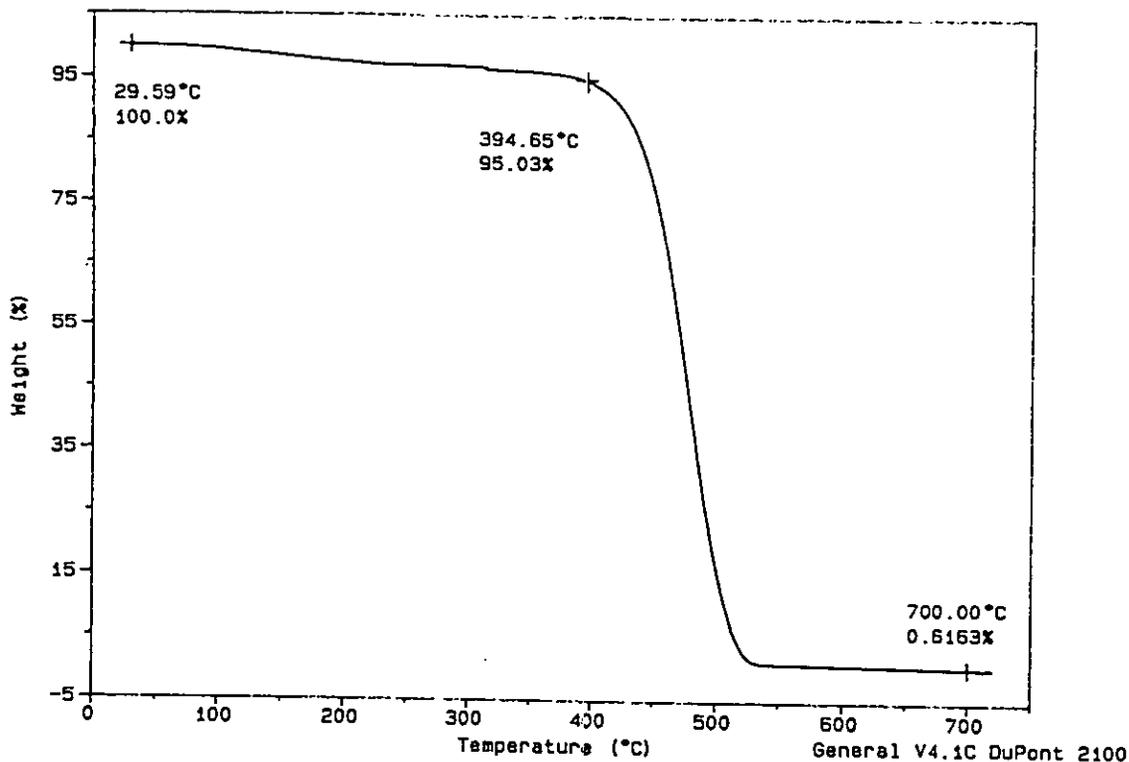
File: C:N6P3SEC5.075
Operator: C. VAZQUEZ-H.SANTILLAN
Run Date: 24-Apr-98 10:31



Sample: UNAM-FQ N6-so FIGUSA
Size: 13.3200 mg
Method: NYLMEX
Comment: ATM N2 CAL 10°C/MIN.

TGA

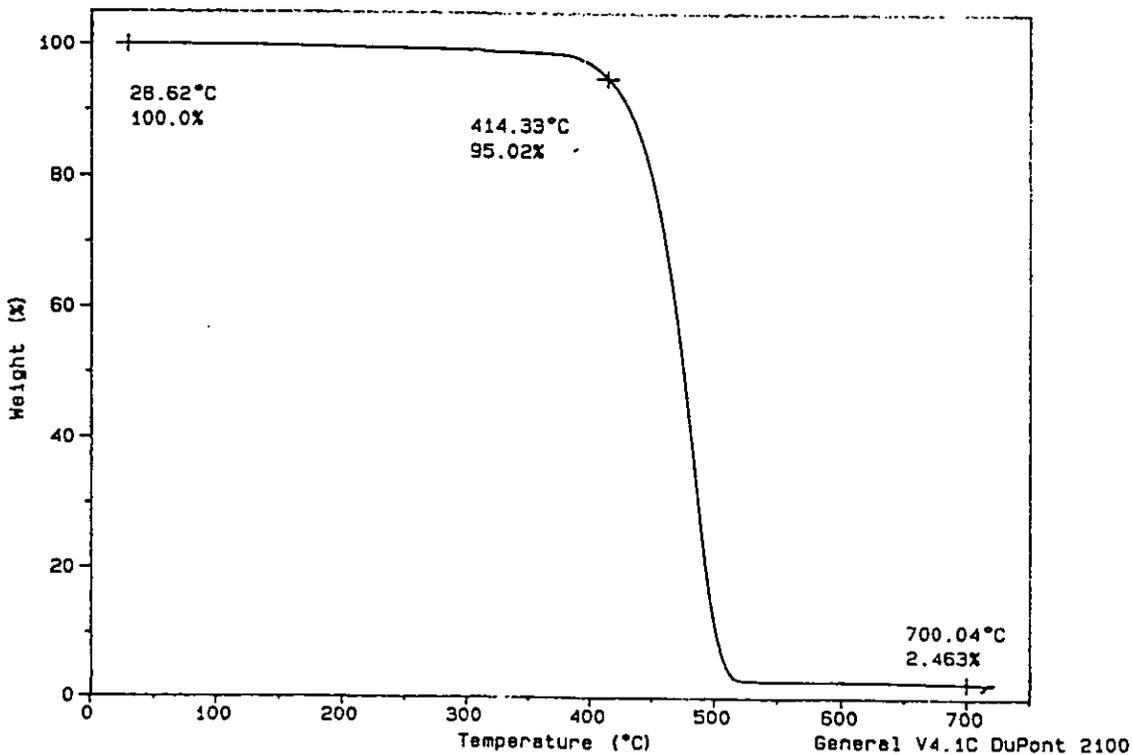
File: C: N6-SOFIGU.052
Operator: C. VAZQUEZ-H.SANTILLAN
Run Date: 16-Apr-98 14:37



Sample: UNAM-FQ N6-so BASF
Size: 32.7620 mg
Method: NYLMEX
Comment: ATM N2 CAL 10°C/MIN.

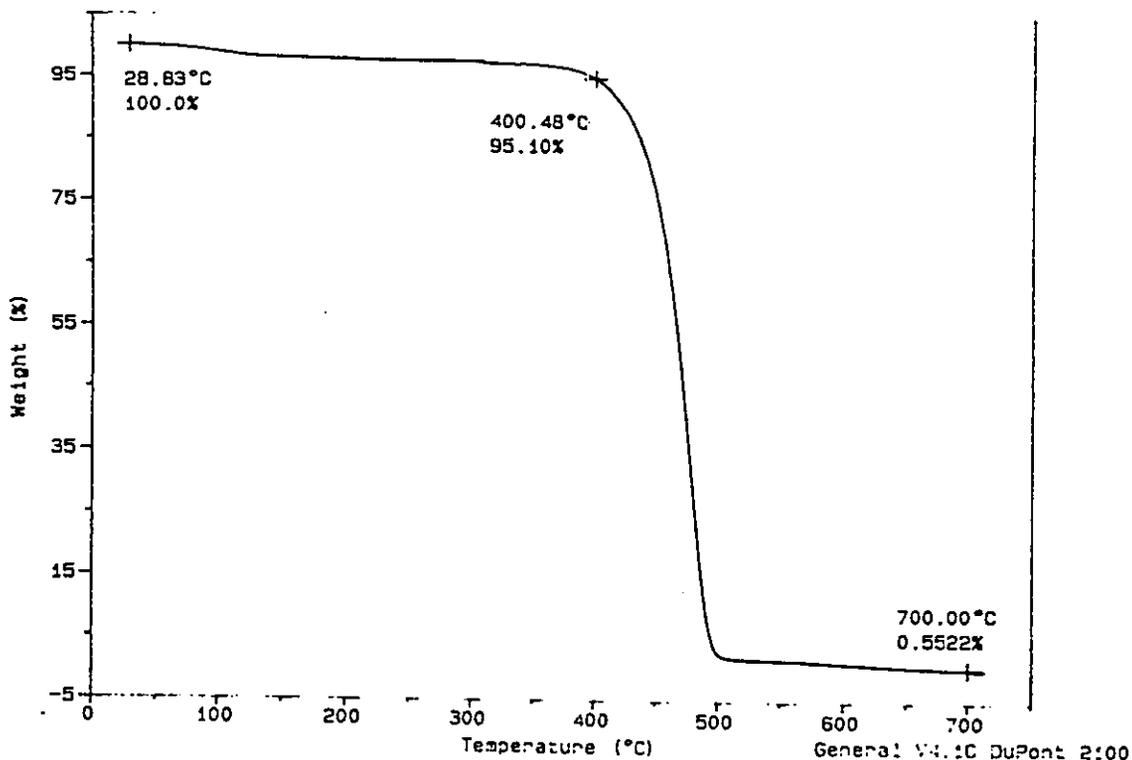
TGA

File: C: N6-SOBASF.051
Operator: C. VAZQUEZ-H.SANTILLAN
Run Date: 15-Apr-98 16:49



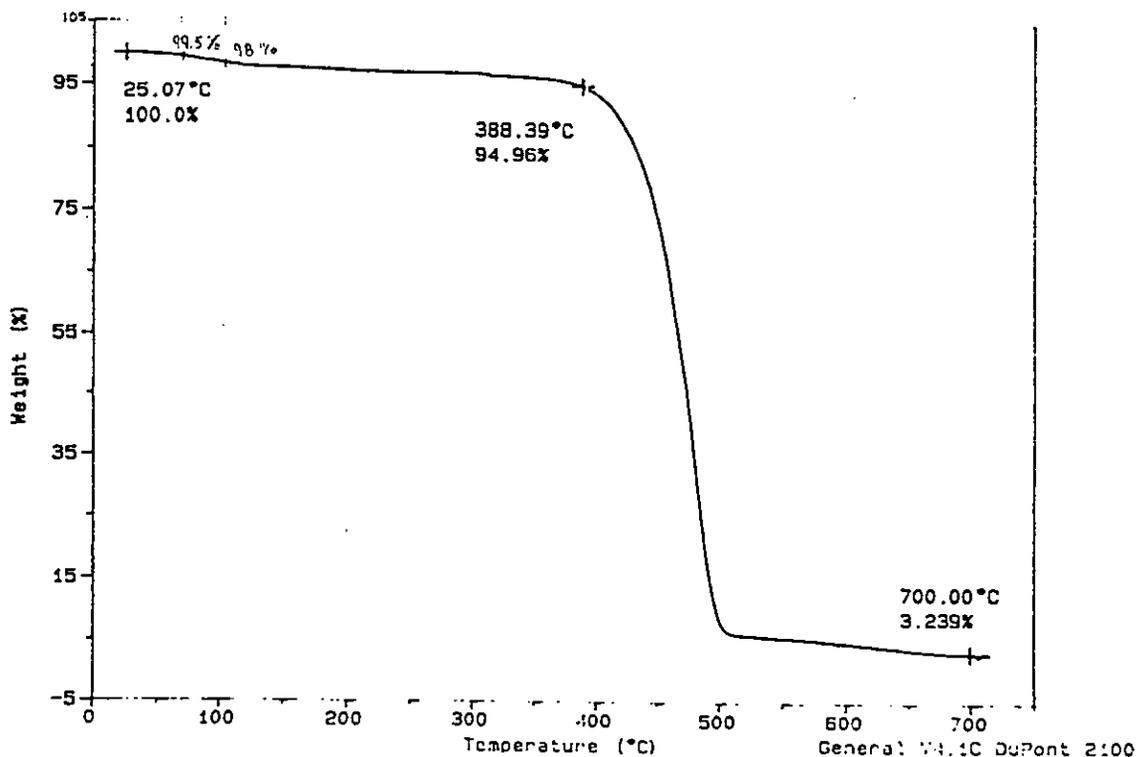
Sample: UNAM-FQ LOYbtetnil viga50 fiqua
Size: 5.1020 mg
Method: NYLMEK
Comment: ATM N2 CAL 10°C/MIN.

File: C:\LOYBTV50FQ.085
Operator: C.VAZQUEZ-H.SANTILLAN
Run Date: 28-Apr-98 09:30



Sample: UNAM-FQ LOYsored viga36 fiqua
Size: 5.1350 mg
Method: NYLMEK
Comment: ATM N2 CAL 10°C/MIN.

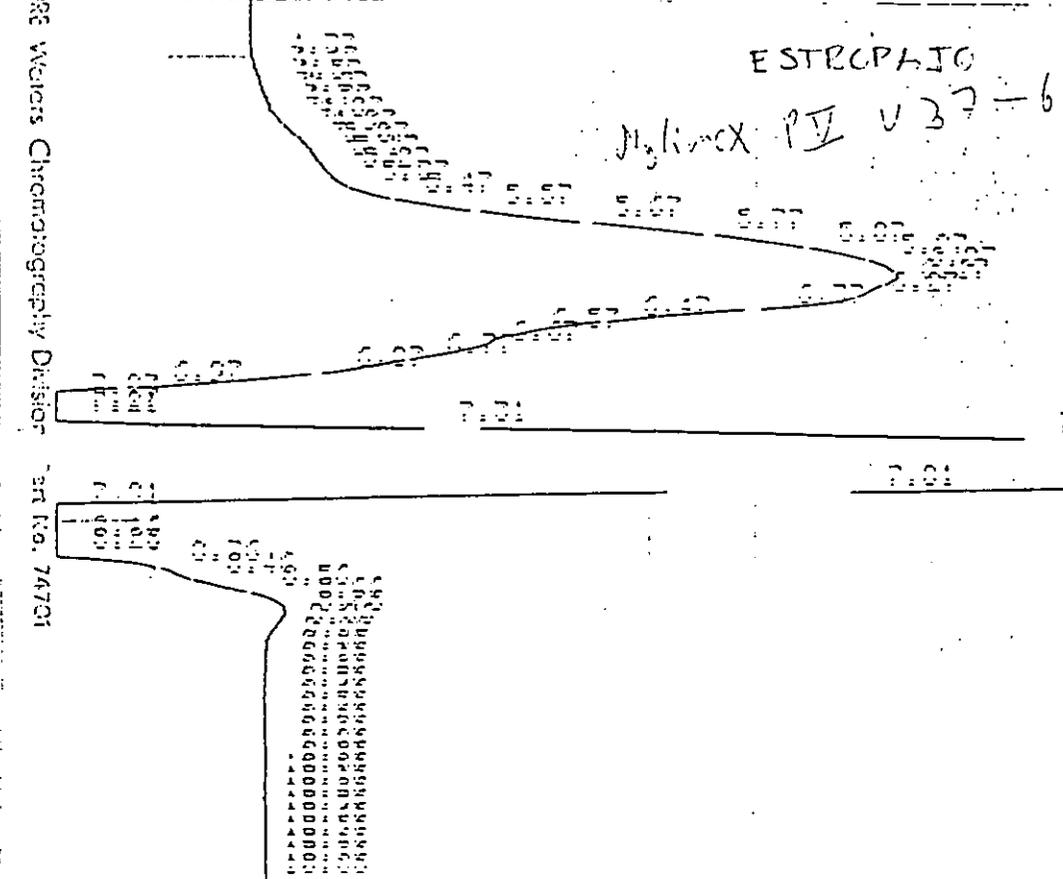
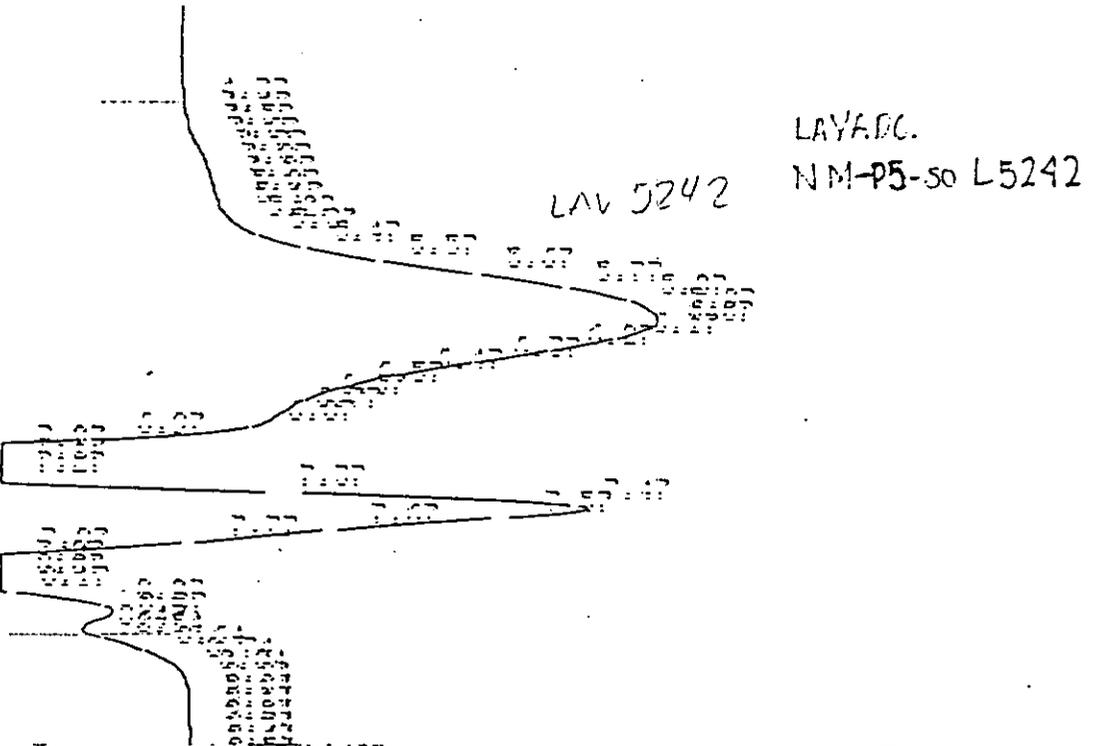
File: C:\LOYSQV36FQ.085
Operator: C.VAZQUEZ-H.SANTILLAN
Run Date: 28-Apr-98 11:50



ANEXO 1.A

CROMATOGRAMAS GPC

Part No. 74701



IRE Waters Chromatography Division

Part No. 74701

1000
1000
1000
1000

FG-ble copy 3

FG - BTE SECC V53

FG - BTE POSTC. V53

Post. - C50M4 - bte

FG - BTE ESTELPAIC V53 - 4

V53-4 FIL.

ANEXO 2

GRAFICOS DE:

**FILTRABILIDAD DE LAS SUSPENSIONES
PERMANENCIA Y ESTABILIDAD DE TiO_2 Y CL**

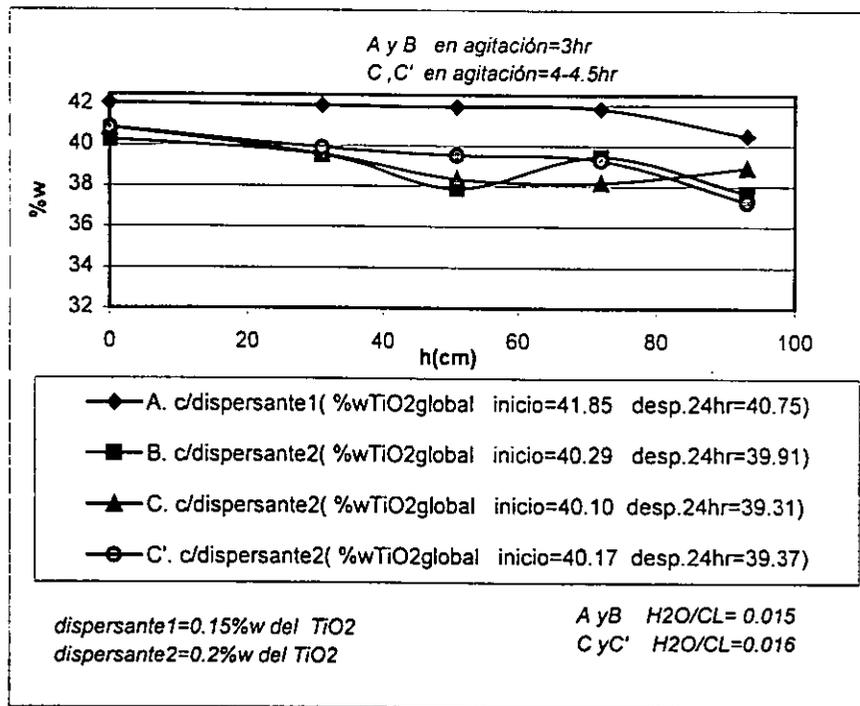


Fig 11. %w de TiO₂ para la OPCION 2, después de sedimentar por 24hr

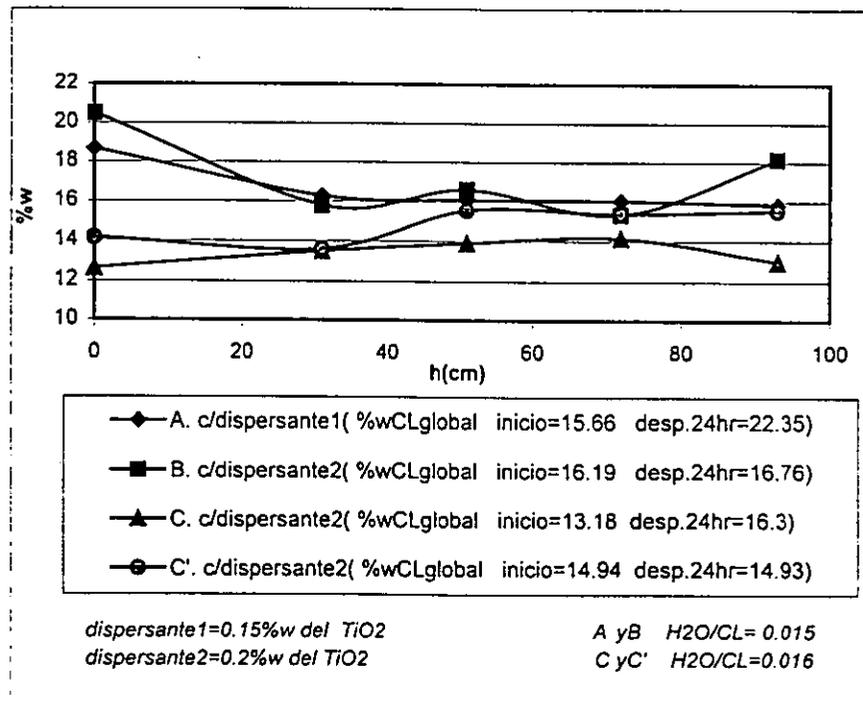


Fig 12. %w de CL para la OPCION 2, después de sedimentar por 24hr

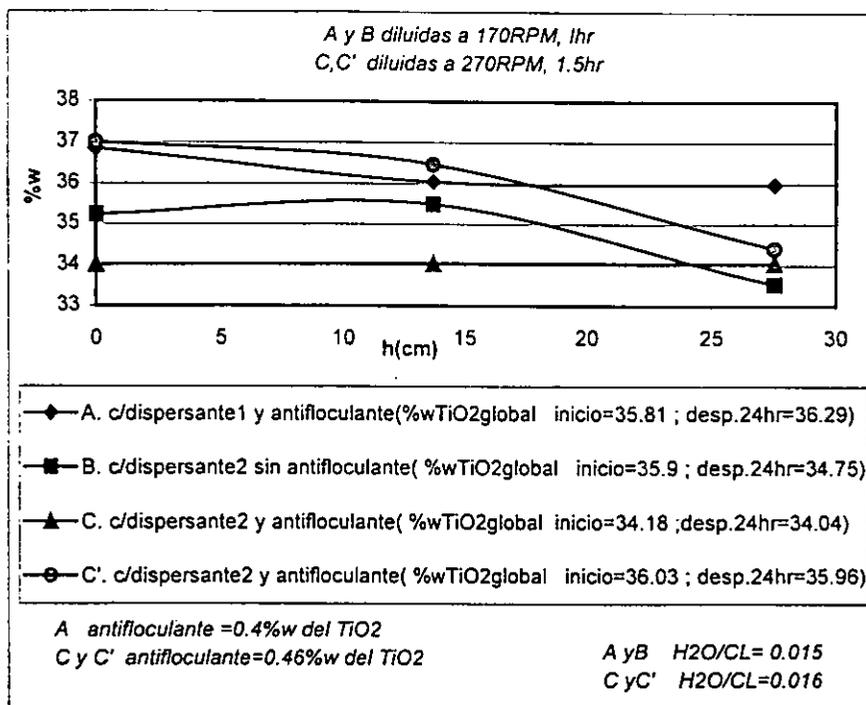


Fig 13. %w de TiO₂ para la OPCION 2, diluida, después de 24hr

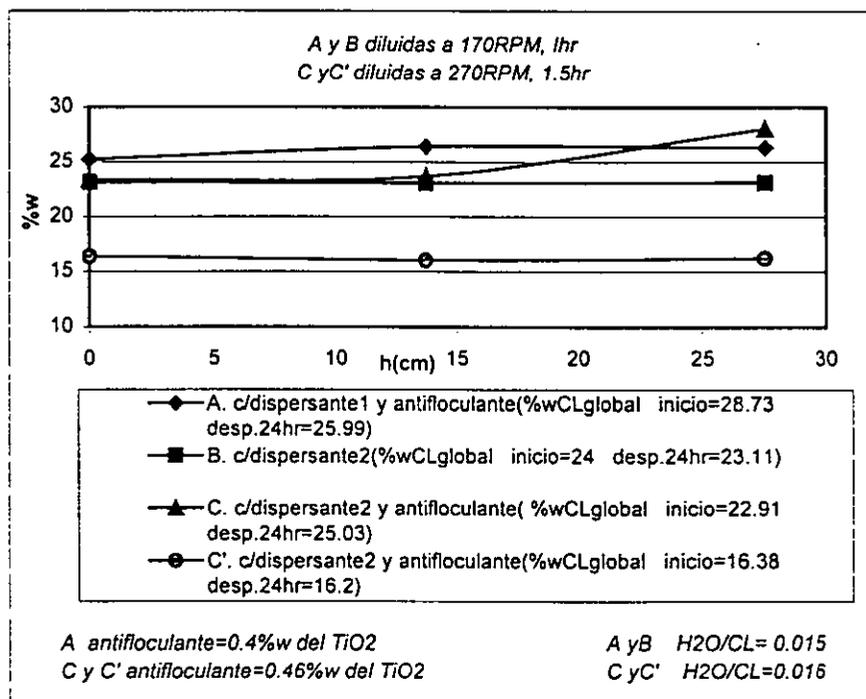


Fig 14. %w de CL para la OPCION 2, diluida, después de 24hr

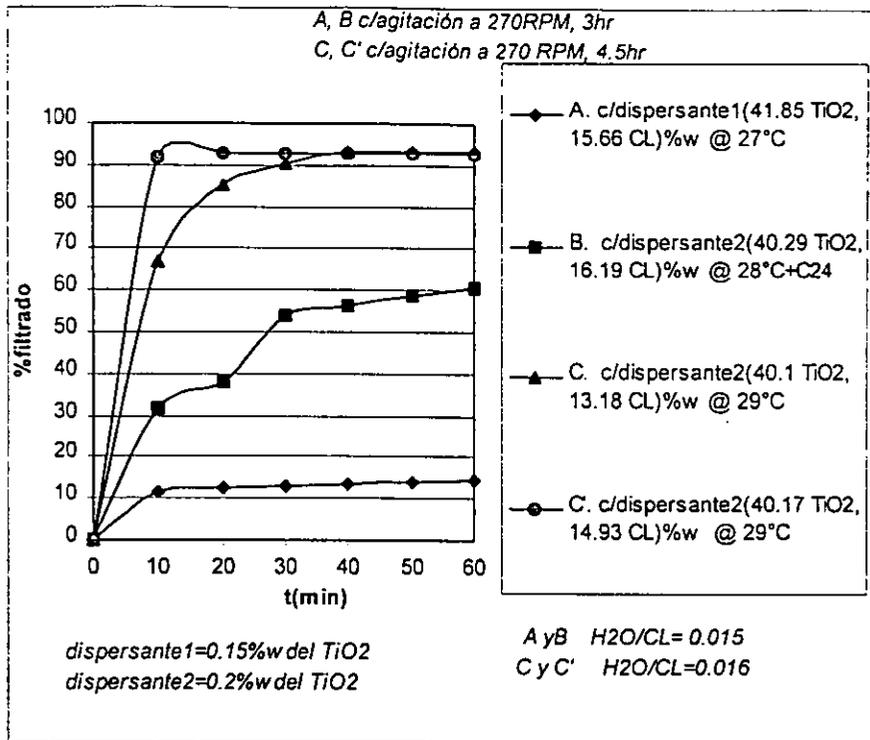


Fig 15. filtrabilidad inicial para la OPCION 2

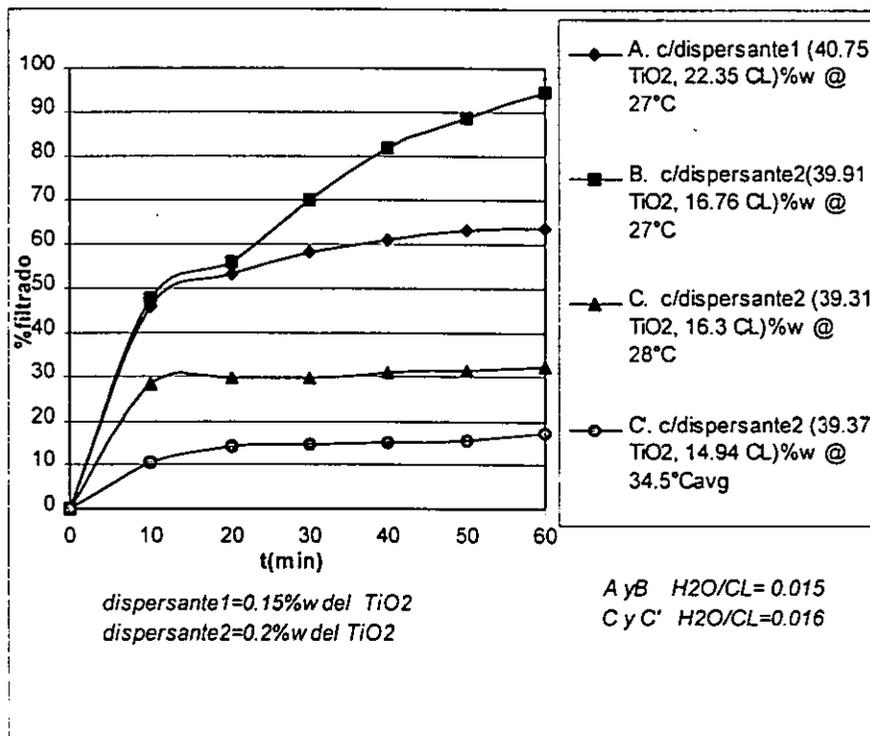


Fig 16. Filtrabilidad después de sedimentar, para la OPCION 2

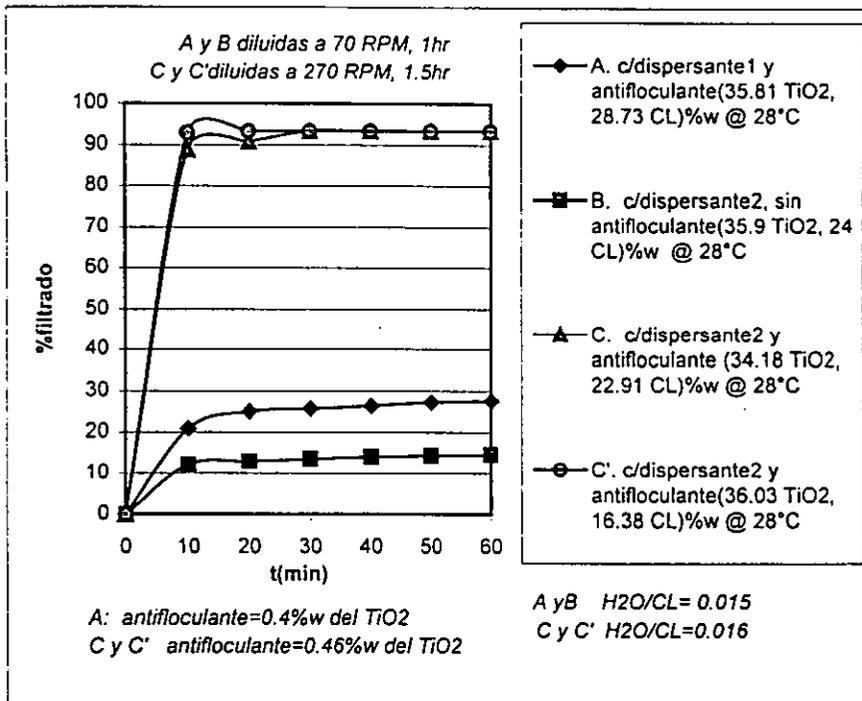


Fig 17. Filtrabilidad inmediatamente después de diluir, OPCION 2

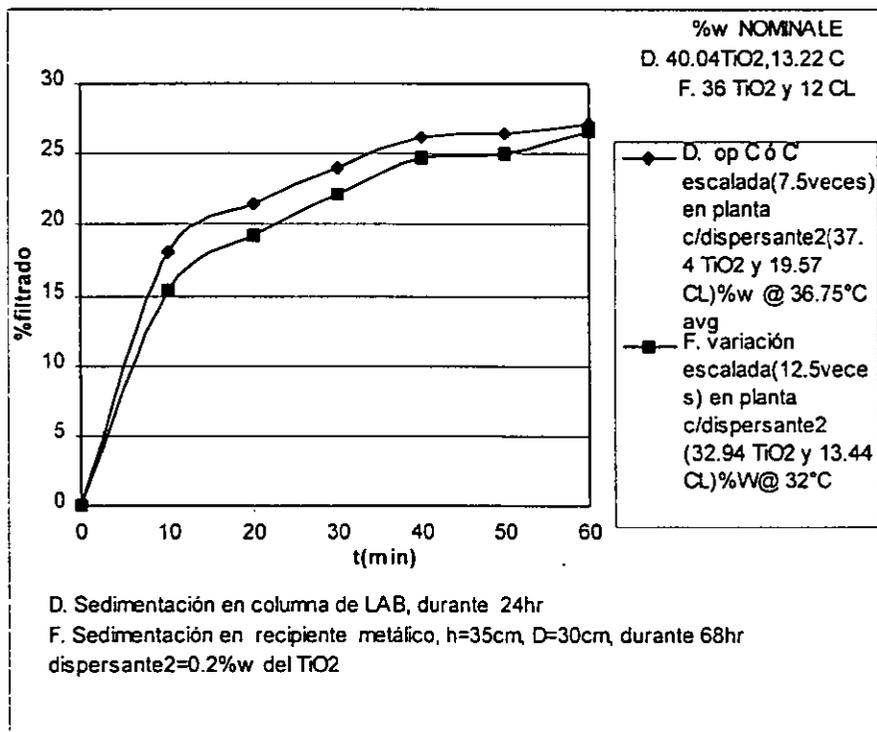


Fig 19. Filtrabilidad para la OPCION 2 escalada, desp. De sedimentar 24hr

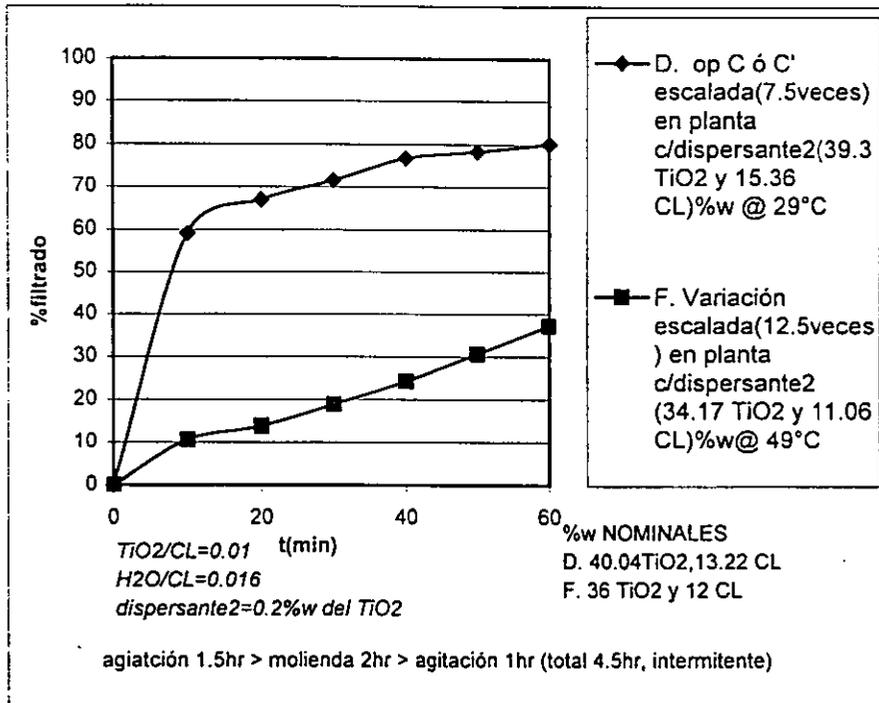


Fig. 18 Filtrabilidad inicial para la OPCION2 escalada

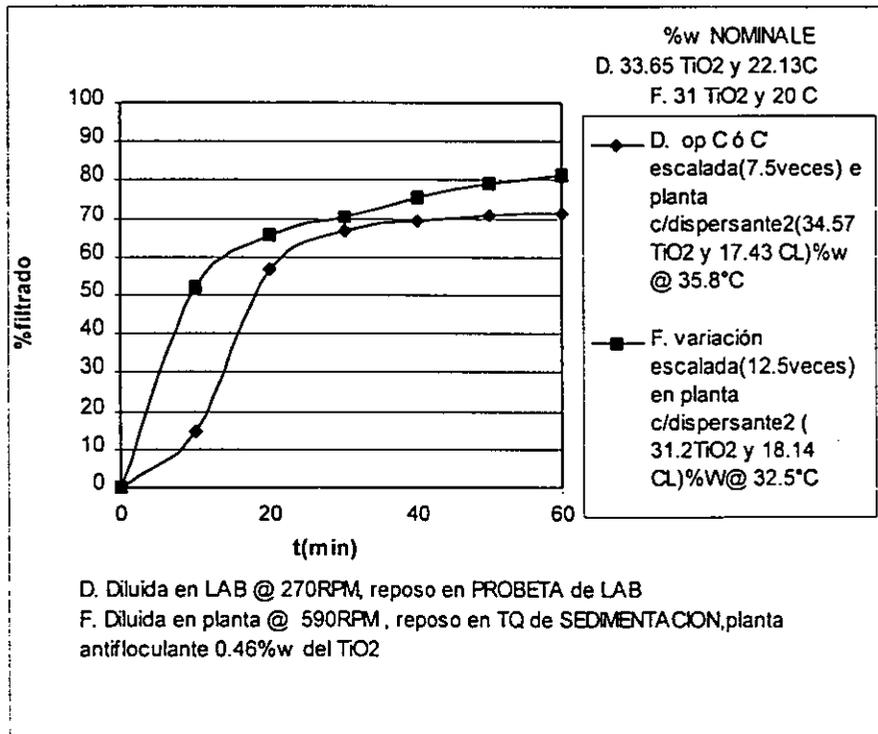


Fig 20. Filtrabilidad inmediatamente después de diluir, OPCION2 escalada

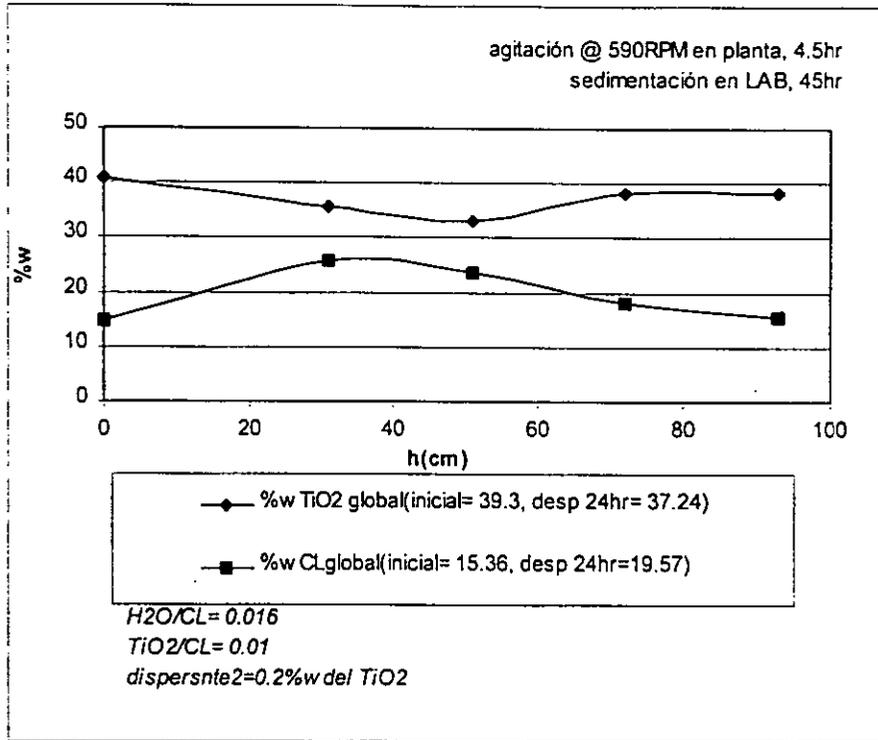


Fig 21. %w TiO₂ y CL en OPCION 2 escalada (D), después de sedimentar

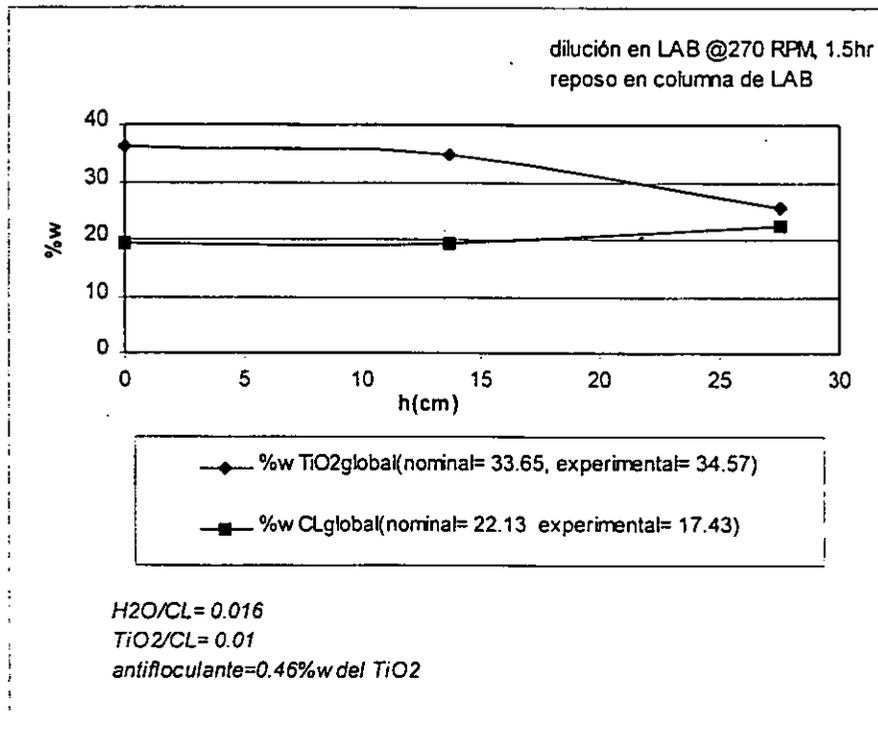


Fig. 22 %w TiO₂ y CL en OPCION2 escalada (D), una vez diluida (@ 24hr)

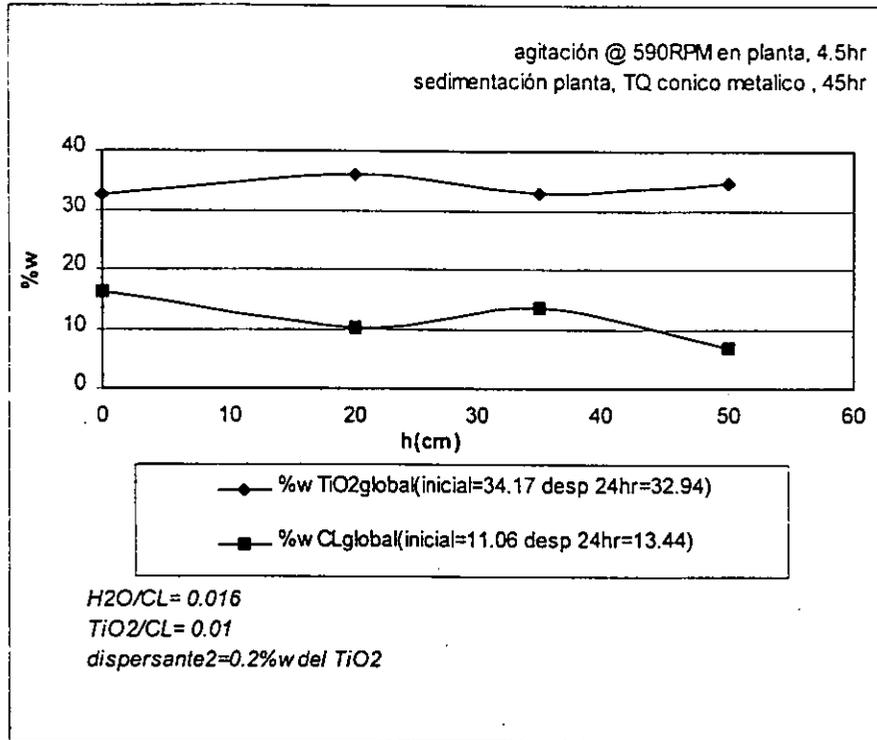


Fig. 23 %w TiO₂ y CL en OPCION 2 escalada (F), después de sedimentar 24hr

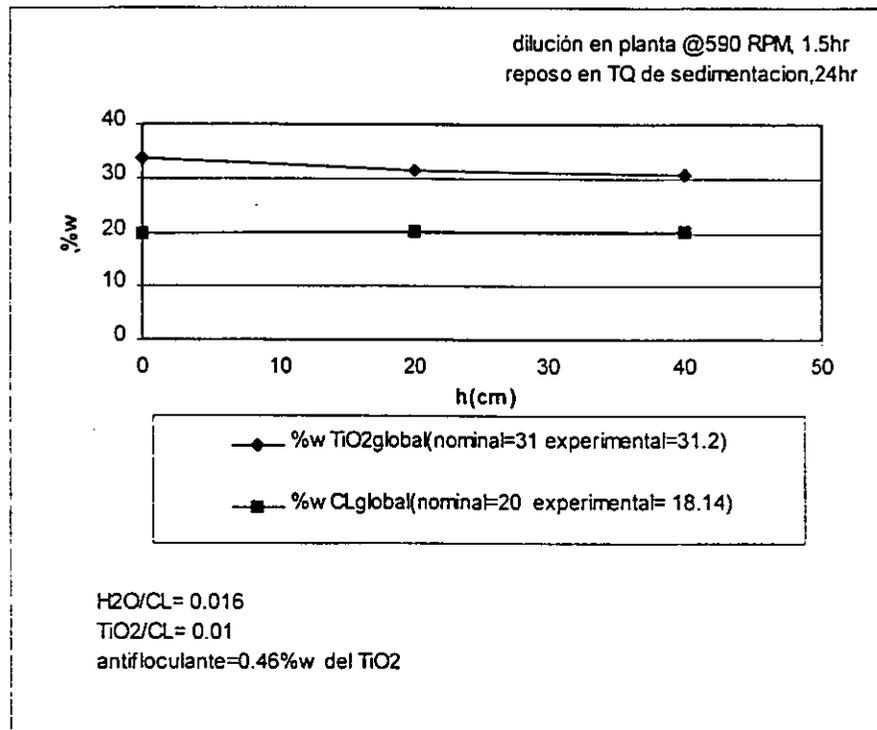


Fig 24. %w TiO₂ y CL en OPCION 2 escalada (F), una vez diluida (@24hr)

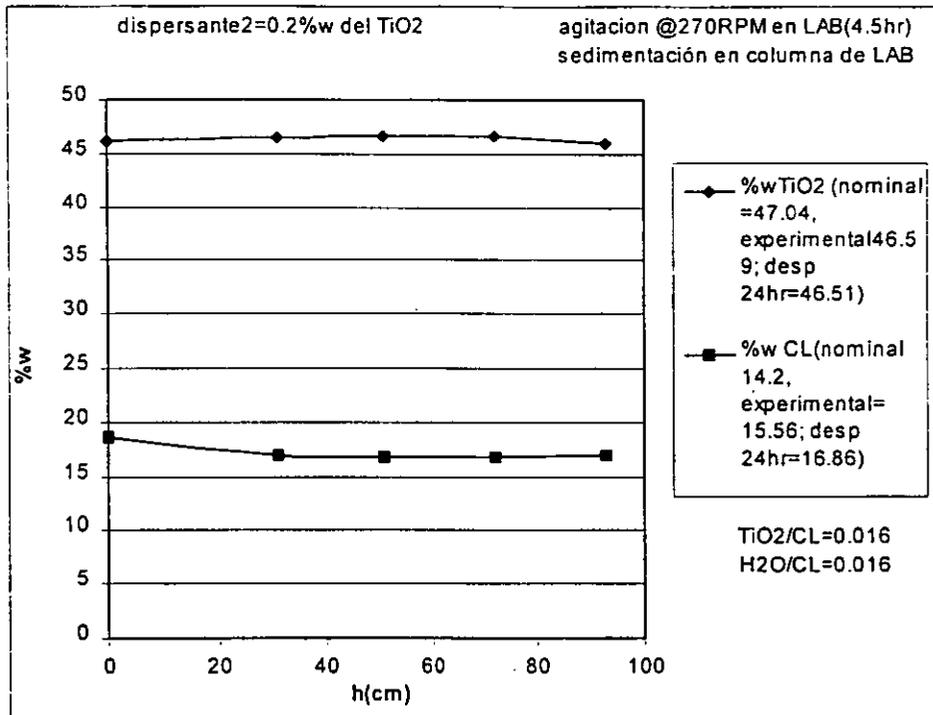


Fig. 25 Permanencia de las concentraciones de TiO₂ y CL, en la suspensión inicial (OPCION 2 para 0.016%w de TiO₂ en el recorte)

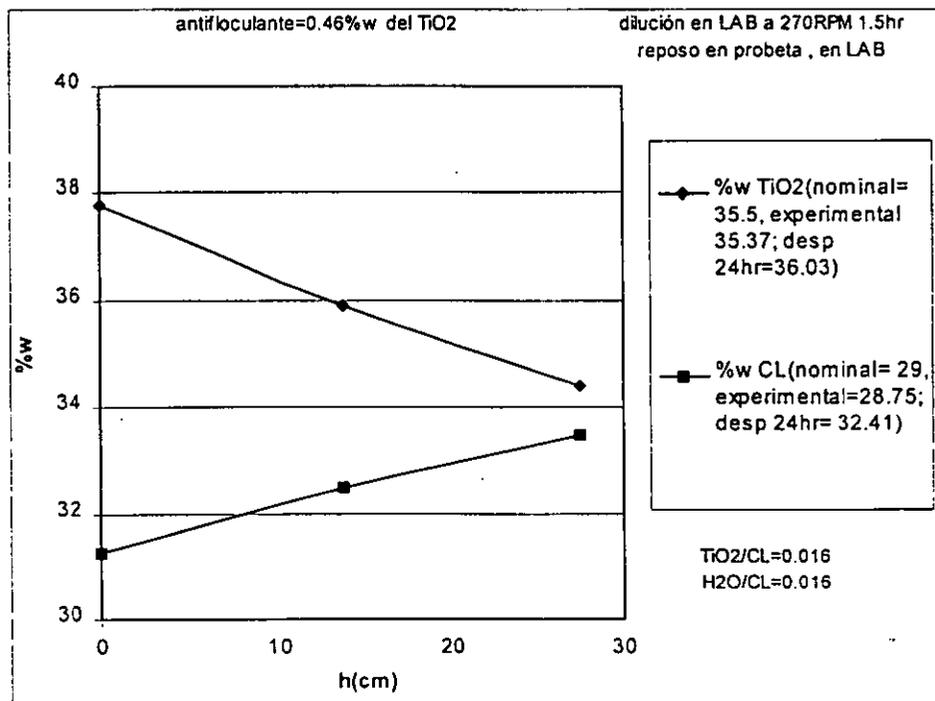


Fig. 26 Estabilidad de las concentraciones de TiO₂ y CL, en la suspensión diluida (OPCION2 para 0.016%w de TiO₂ en el recorte)

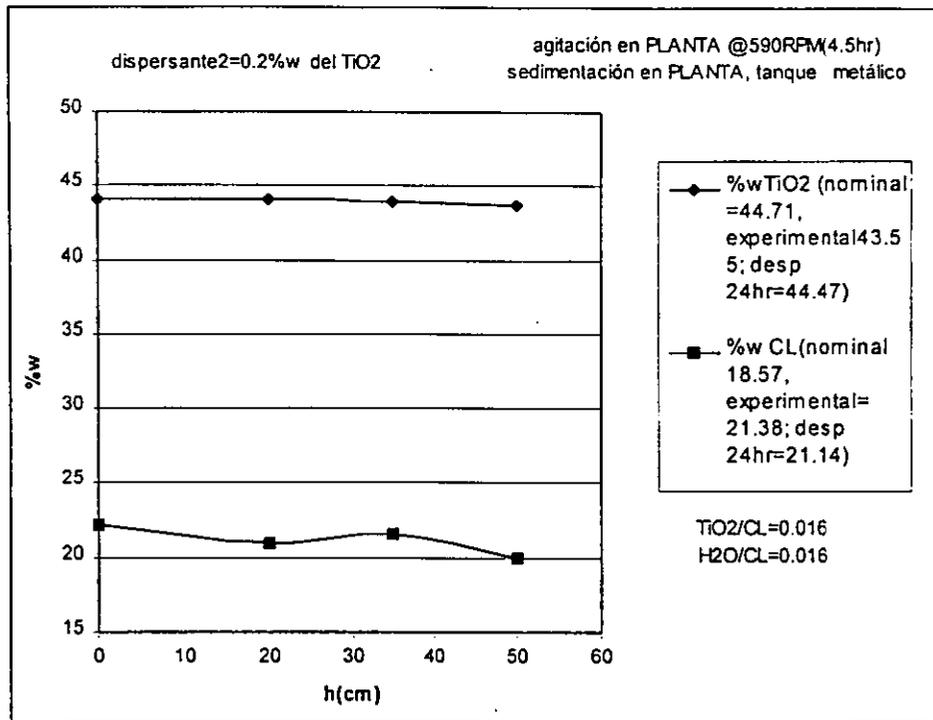


Fig. 27 Permanencia de las concentraciones de TiO₂ y CL en la suspensión inicial (OPCION 2 para 0.016%w de TiO₂ en el recorte, escalada 12.5 veces)

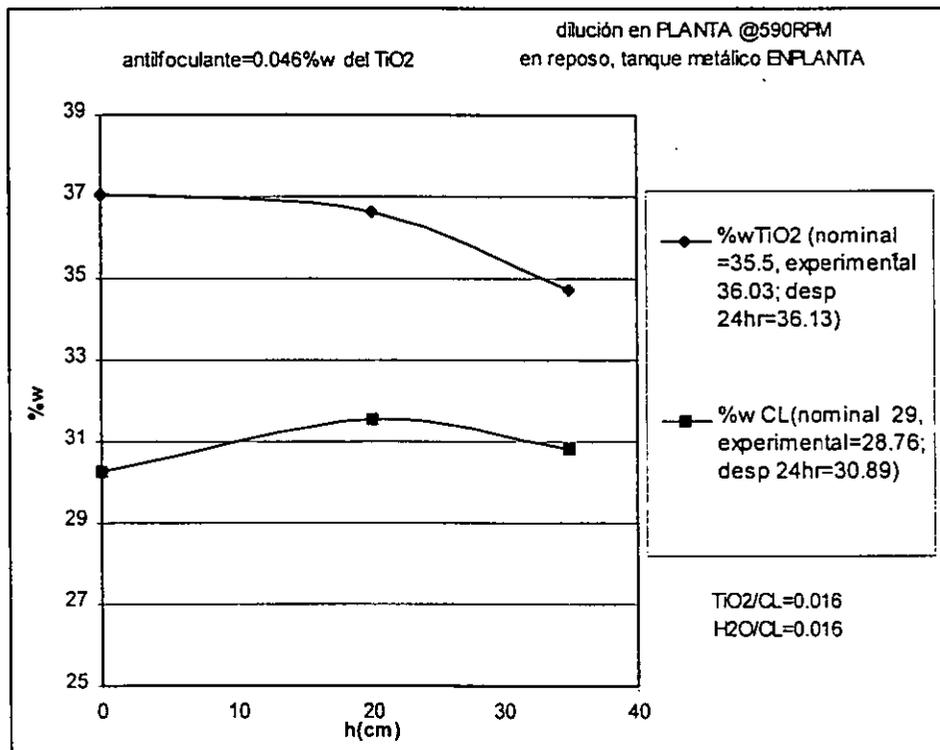


Fig. 28 Estabilidad de las concentraciones de TiO₂ y CL en la suspensión diluida (OPCION 2 para 0.016%w de TiO₂ en el recorte, escalada 12.5 veces)

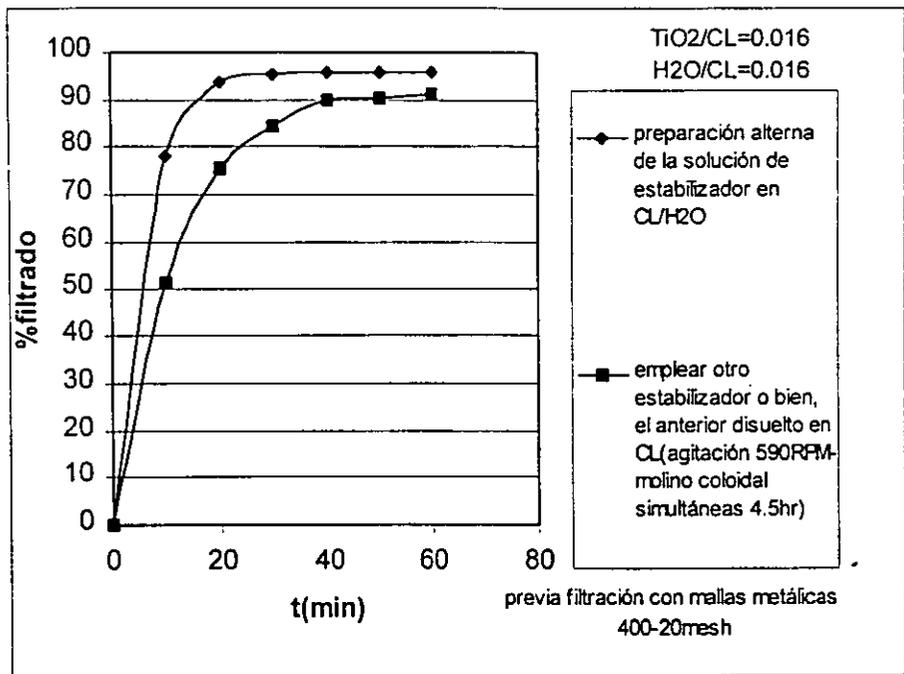


Fig. 29 Filtrabilidad inicial para suspensión(OPCION2 para 1.6%w TiO₂ en el recorte)

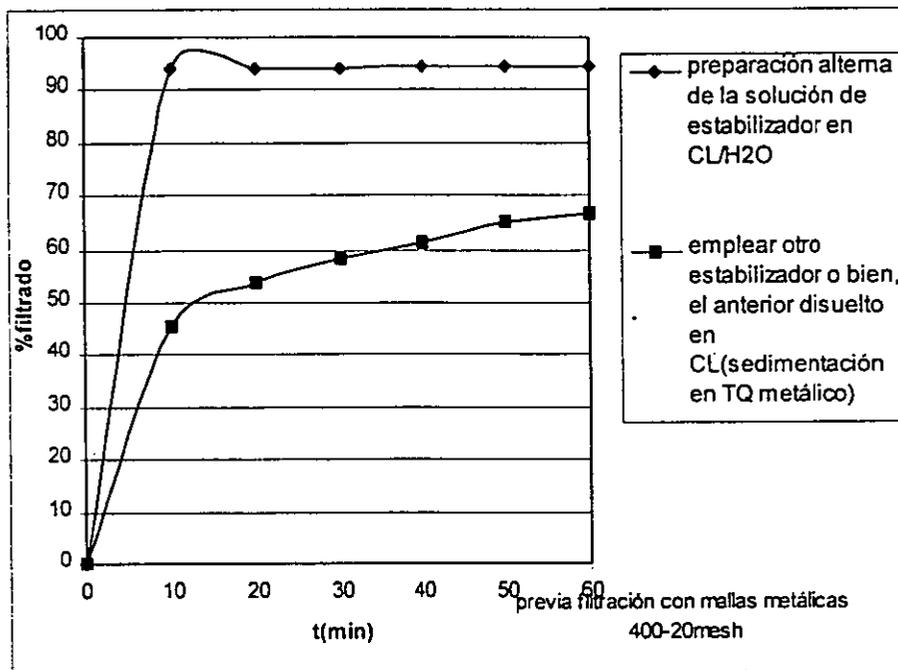


Fig. 30 Filtrabilidad después de sedimentar(OPCION 2 para 1.6%w TiO₂ en el recorte)

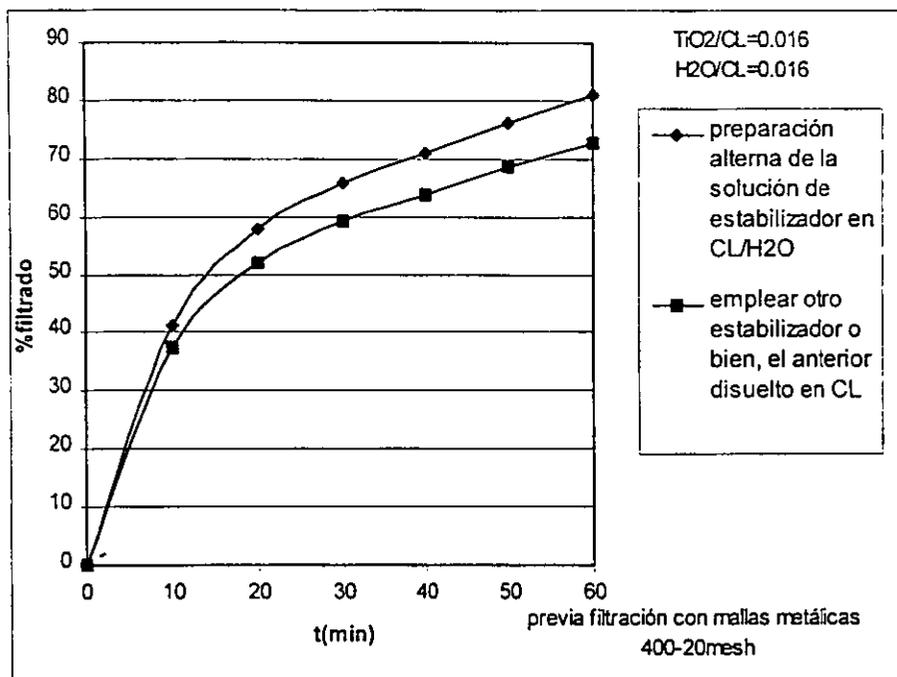


Fig. 31 Filtrabilidad después de diluir(OPCION 2 para 1.6%w TiO_2 en el recorte)