

00521
144



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**LÍQUIDOS PENETRANTES COMO TÉCNICA PARA LA
DETECCIÓN DEL STRESS CRACKING EN
RECIPIENTES DE PLÁSTICOS PET PARA CONTENER
BEBIDAS EMBOTELLADAS**

T E S I S
PARA OBTENER EL TÍTULO DE
I N G E N I E R O Q U I M I C O
P R E S E N T A
LUIS ALBERTO ROMÁN LEMUS



MÉXICO, D.F.

2003

**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**



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 : Marco Antonio Uresti Maldonado

Vocal : Reynaldo Sandoval González

Secretario : Jaime Medina Oropeza

1er. Suplente : Eduardo Marambio Dennett

2do. Suplente : José Guadalupe Pérez Ramírez

Sitio donde se desarrolló el tema: Instituto Mexicano del Petróleo.

Asesor del tema:


Reynaldo Sandoval González

Supervisor técnico:


Benjamín Alfonso Castillo López

Sustentante:


Luis Alberto Román Lemus

A mis padres, que siempre me han
dado su apoyo y cariño y que sin ellos
nada de esto hubiese sido posible

A Sandra, mi compañera de juegos
y amiga desde la infancia

A mis tíos y primos,
por su apoyo y cariño

A mis Abuelos, por el amor
que siempre me han prodigado

A Dios, por permitirme llegar
hasta aquí con mis seres queridos

Para el Ing. Benjamín Castillo,
sin su invaluable apoyo este trabajo
no se hubiera logrado

Al Dr. Reynaldo Sandoval,
por haber creído en este trabajo

A Adriana, por su amor,
Y por darle un rayo de luz a mi vida

A Omar, Carlos, Luis Armando, Iván, Isaac,
Aldo, Vianey, Carlitos, José Miguel y Paco,
por llenar mi vida de fantasía e ilusión

A Miriam Lynn, Rubén y Emilio
por compartir conmigo su
amistad y cariño

Si esperara hasta lograr la perfección, mi libro nunca estaría terminado
Tai K'ung, siglo XIII

INDICE

RESUMEN	7
INTRODUCCIÓN	9
CAPÍTULO I. POLIETILENTEREFTALATO: MÉTODOS DE OBTENCIÓN, DESARROLLO HISTÓRICO Y MERCADOS	11
GENERALIDADES	11
APLICACIONES TÍPICAS	14
RUTAS TECNOLÓGICAS PARA LA OBTENCIÓN DE PET	15
ANÁLISIS GENERAL DE LAS RUTAS PARA PRODUCIR PET GRADO INGENIERÍA	16
DESCRIPCIÓN DEL PROCESO PARA OBTENER PET A PARTIR DE DMT Y ETILENGLICOL	18
CONSUMOS UNITARIOS DE MATERIAS Y SERVICIOS AUXILIARES	21
COSTOS	21
DESCRIPCIÓN DEL PROCESO PARA OBTENER PET A PARTIR DE TPA Y ETILENGLICOL	23
CONSUMOS UNITARIOS DE MATERIAS Y SERVICIOS AUXILIARES	25
COSTOS	25
DESCRIPCIÓN DEL PROCESO PARA OBTENER PET A PARTIR DE ÁCIDO TEREFTHÁLICO Y ÓXIDO DE ETILENO	27
COMPARACIÓN ENTRE LOS PROCESOS PARA OBTENER PET	29
MERCADO INTERNACIONAL DE LOS POLIÉSTERES DE INGENIERÍA	32
SEGMENTACIÓN DEL MERCADO	33
DISTRIBUCIÓN PORCENTUAL DE LA DEMANDA	37
SITUACIÓN ACTUAL Y PERSPECTIVAS DE LOS POLIÉSTERES DE INGENIERÍA	37
PRECIOS DE LOS POLIÉSTERES DE INGENIERÍA	39
MERCADO NACIONAL DE LOS POLIÉSTERES DE INGENIERÍA	40
MÉTODOS DE PROCESAMIENTO	42
NUEVOS DESARROLLOS	44
SEGMENTACIÓN DEL MERCADO NACIONAL	47
TENDENCIAS DEL CONSUMO	48
PROPIEDADES DEL PET (POLIETILENTEREFTALATO)	51

CAPÍTULO II TÉCNICA DE LOS LÍQUIDOS PENETRANTES PARA INSPECCIÓN DE GRIETAS EN SUPERFICIES	52
LIMPIEZA DEL ÁREA	53
APLICACIÓN DE LA TINTURA PENETRANTE	54
REMOCIÓN DEL EXCESO DEL PENETRANTE	55
APLICACIÓN DEL REVELADOR	56
INSPECCIÓN DE LAS GRIETAS	57
REMOCIÓN DEL REVELADOR	58
CONDICIONES ESPECIALES DEL PROCESO	58
PRUEBAS DE FUGAS AL INSPECCIONAR GRIETAS	58
CAPÍTULO III EFECTOS DEL STRESS CRACKING EN EL PROCESO DE EMBOTELLADO DE BEBIDAS	60
TÉCNICA PARA LA DETECCIÓN DE STRESS CRACKING EN ENVASES DE PET DE BEBIDAS EMBOTELLADAS	61
ANTECEDENTES	61
OBJETIVO	61
DESARROLLO	62
CLASIFICACIÓN DE LOS ENVASES	62
CICLO DE ENVASADO	63
RECEPCIÓN DEL ENVASE EN PLANTA	63
LAVADO DE LOS ENVASES	63
SUPERVISIÓN VISUAL	64
LLENADO Y SELLADO	64
DISTRIBUCIÓN Y REPARTO	65
CONSUMO	65
RETORNO A LA PLANTA	65
PARTE EXPERIMENTAL	66
MUESTRAS	66
MATERIALES	66
PROCEDIMIENTO	67
TÉCNICA DE LÍQUIDOS PENETRANTES	68
TABLAS DE RESULTADOS	70
CAPÍTULO IV DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES	74
ANÁLISIS DE RESULTADOS	74
CONCLUSIONES	82
GLOSARIO DE TÉRMINOS	83
APÉNDICE: NORMAS ASTM INVOLUCRADAS CON EL STRESS CRACKING	84
BIBLIOGRAFÍA	88

RESUMEN

El desarrollo de los plásticos cada día resulta más importante, tanto por su calidad como por los diferentes usos a los cuales se destinan. En este sentido, los poliésteres de Ingeniería como el polietilenterefalato (PET) y el polibutilenterefalato (PBT) son dos de los materiales que mayor diversificación han tenido en sus aplicaciones.

Tradicionalmente las bebidas embotelladas para consumo humano se envasaban en recipientes de vidrio o metal y, por costumbre, este hecho se consideraba totalmente normal; sin embargo, por cuestiones económicas, distintas industrias decidieron volver su atención hacia los materiales plásticos.

Las empresas refresqueras, no queriendo quedarse atrás, decidieron probar con los plásticos, y fue así como aparecieron los primeros envases de esta naturaleza, y junto con estos primeros envases, aparecieron los primeros problemas.

Uno de los principales inconvenientes es la aparición de fisuras en los puntos de mayor tensión en la estructura de los envases, problema conocido como STRESS CRACKING, este problema provoca serios trastornos en el proceso de envasado, comercialización y consumo de las bebidas.

Así, el objeto de esta tesis es exponer la "TÉCNICA DE LÍQUIDOS PENETRANTES", desarrollada en el IMP, como una herramienta para la detección de este problema, cuyo origen fue achacado, entre otras cosas, a la calidad de los diferentes productos usados en la industria refresquera, así como la de los materiales utilizados para fabricar los envases.

El método permite detectar la presencia de fisuras durante la fabricación de las botellas y el proceso de embotellado de las bebidas.

La técnica consiste en aplicar sobre el envase, un líquido penetrante el cual permite el desarrollo de una huella que evidencia la presencia de la concentración de esfuerzos residuales en el plástico. Con objeto de ubicar si el origen de los problemas se encontraba en el proceso de fabricación o en el de llenado, se aplicó la técnica tanto en envases nuevos como en envases usados.

Con base en los resultados obtenidos de más de 40 ensayos realizados en envases procedentes de distintos fabricantes y usuarios, se ha logrado determinar en un 100% de los casos si hay presencia de fisuras en el material de envase, con lo cual se demuestra que esta técnica resulta ser una herramienta adecuada en los procesos de fabricación y reutilización de envases del tipo plástico.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, los plásticos se han convertido en una parte muy importante en la satisfacción de muchas necesidades de las sociedades civilizadas del mundo, en los países altamente industrializados, el consumo *per cápita* de estos materiales se encuentra entre los 100 y 200 Kg anuales[®], sin duda alguna nos encontramos inmersos en una era en la cual los plásticos son de gran preponderancia, en donde el desarrollo de estos materiales no se detiene en el presente siglo.

Debido a múltiples factores, nuestro país se encuentra en un punto en el que será de gran importancia el desarrollo de los plásticos (el consumo *per cápita* de plásticos en México es de unos 50 Kg anuales) ya que, debido a la cercanía geográfica y comercial con uno de los países más desarrollados del orbe, las posibilidades para el crecimiento de los mercados en los que sean necesarias las aplicaciones de diversos plásticos son muy amplias. Además, hay que tomar en cuenta que el crecimiento del consumo de plástico en el país, se ha incrementado considerablemente en la última década. Cabe mencionar en este momento, que hacia cualquier lado en que se fije la vista, se encontrará algún objeto hecho de plástico, sea éste en forma estructural (como el chasis de un televisor) o un recipiente para contener cualquier líquido o sólido.

Todas estas circunstancias, han conducido al desarrollo de diversos recipientes. Uno de los principales casos es el de los recipientes de plástico para contener bebidas refrescantes, hasta llegar al grado de que dichos contenedores han desplazado casi totalmente al vidrio. Sin embargo, estos cambios han traído consigo problemas que antes no se presentaban. Uno de los principales, consiste en la aparición de fisuras en las botellas (STRESS CRACKING), cuyo origen podría detectarse durante el proceso de fabricación o durante su uso, estos defectos se caracterizan por la dificultad de ubicarlos y por lo tanto existe un peligro latente de causar daños a los usuarios de dichos envases o hacer que los productos envasados pierdan algunas de sus propiedades.

De ahí que, el **OBJETIVO PRINCIPAL** de esta tesis es dar a conocer una nueva técnica de detección de estos problemas, la cual permite la identificación temprana de los defectos

[®] Fuente: Enciclopedia del Plástico, Segunda Edición, México, 2000; Tomo I Capítulo 1; pp. 41-42

para así poder realizar acciones de control de calidad y evaluación de los envases de plástico, tanto en el proceso de fabricación como durante su vida útil. La aplicación de este método permitiría optimizar procesos, costos y calidad del producto.

El primer capítulo, expone un panorama general del origen del plástico policetilencetato (PET) y sus propiedades, procesos de obtención, así como las aplicaciones que tiene y su mercado, con el fin de situar al lector en una perspectiva adecuada para entender las ventajas que trae consigo el uso del "TÉCNICA DE LÍQUIDOS PENETRANTES" como una importante herramienta para el control de calidad en la fabricación de todo tipo de envases de plástico.

El segundo capítulo explica la "TÉCNICA DE LÍQUIDOS PENETRANTES" y la amplia variedad de aplicaciones de que puede ser objeto, yendo desde la fabricación de envases de plástico, hasta aplicaciones de aeronáutica y mecánica.

En el tercer capítulo se presenta la aplicación de la técnica en envases de bebidas gaseosas, con el fin de determinar la existencia del Stress-Cracking, incluyéndose los resultados del estudio de laboratorio en el cual la Técnica de Líquidos Penetrantes fue desarrollada para esta aplicación.

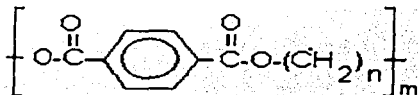
Finalmente, en el cuarto capítulo, se realiza el análisis de los resultados obtenidos en una serie de pruebas realizadas a varios envases para determinar la presencia de Stress Cracking originada por las condiciones de proceso a los que son sometidos durante el lavado y llenado en una planta embotelladora, así como las conclusiones obtenidas de este estudio.

CAPÍTULO I

POLIETILENTEREFTALATO: MÉTODOS DE OBTENCIÓN, DESARROLLO HISTÓRICO Y MERCADOS

Generalidades

Los poliésteres de Ingeniería, básicamente provienen de dos resinas del grupo genérico conocido como resinas "poliéster de tereftalato", derivados del dimetil tereftalato (DMT) o el ácido tereftálico (TPA) y que tienen la siguiente estructura general.



- Cuando $n = 2$ El poliéster se denomina polietilentereftalato (PET)
IUPAC: Poly(oxyethyleneoxyterephthaloyl)
- $n = 4$ El poliéster se denomina polibutilentereftalato (PBT)
IUPAC: Poly(oxybutyleneoxyterephthaloyl)

Dependiendo de la aplicación que se vaya a realizar, se elige el tipo de material más adecuado. En el caso del PET, se produce principalmente para las siguientes aplicaciones:

- Resina grado envase (mayor uso, menor pureza)
- Película de Poliéster (menor cantidad, mayor pureza)

En forma preliminar es fácil diferenciar los grados del PET por su viscosidad intrínseca y por su peso molecular, siendo ésta mayor, para la resina grado envase.

Debido a sus propiedades de flujo (fundidos), la mayor parte de los termoplásticos de ingeniería, incluidas estas resinas, se convierten en productos finales mediante moldeo por inyección, siendo este método de procesamiento comparativamente más económico que los procesos para obtener productos de vidrio o metal. No obstante, las aplicaciones de

extrusión, para producir película, hoja y filamento han ido en un rápido aumento de producción en los últimos años.

Como plásticos, las resinas de ingeniería PET y PBT poseen una mayor dureza que las poliolefinas, manteniendo cierto grado de ductilidad. Así mismo, las resinas PBT exhiben una buena resistencia a la tensión, tenacidad, baja absorción de agua, buena resistencia química y buenas propiedades eléctricas y de fricción; sin embargo, para las aplicaciones que requieren de resistencia a temperaturas elevadas, se requiere de reforzamiento con fibra de vidrio. Entre el 80 y 85% de todo el PBT vendido contiene entre 7 y 30% de reforzamiento de fibra de vidrio y/o mineral, lo que ocasiona una mejora en sus propiedades mecánicas. Este reforzamiento logra, además, una disminución en el precio de resina por pulgada cúbica, lo que permite hacerla competitiva con otras resinas de ingeniería como lo son las acetales, el nylon y los policarbonatos.

Por lo que se refiere al PET, la principal desventaja que presentaba era que sus tiempos de cristalización resultaban demasiado grandes para que su procesamiento, a través de moldeo por inyección, fuera económico a nivel comercial. Para resolver este problema, Du Pont desarrolló una tecnología para lograr una cristalización más rápida, lo que permitió a esta compañía introducirlo en Estados Unidos en 1978 bajo el nombre comercial de RYNITE.

En general, para mejorar el proceso de fabricación del PET, se le adicionan tres tipos de sustancias modificadoras:

- Un agente nucleante, que promueve una cristalización uniforme y rápida.
- Materiales orgánicos, que modifican la estructura química del polímero, y
- Materiales para reforzar la estructura del polímero: (fibra de vidrio por ejemplo) lo cual sirve para hacer más resistentes los objetos moldeados.

Los agentes nucleantes más usados son, en su mayoría, sólidos inorgánicos finamente divididos, tales como:

- Óxidos metálicos (por ejemplo óxido de magnesio)
- Metales (cobre o antimonio)
- Sales metálicas (carbonatos de calcio o silicato de aluminio)
- Otros materiales (grafito, polvo de vidrio, etc.)

Entre los compuestos orgánicos que modifican la estructura del PET, se encuentran los diglicóteres de alto o bajo peso molecular, polialquilenglicoles o diepóxidos cíclicos.

Todo el PET grado ingeniería se refuerza en forma similar a las resinas de PBT, salvo que el refuerzo con fibra de vidrio en el PET llega a ser hasta 55%. El mercado para las dos resinas es el mismo, sin embargo, se espera que se desarrollen nuevas aplicaciones para el PET, particularmente en aplicaciones en las que se requiere de alta rigidez y resistencia al calor, además de que su deformación es mas reducida comparada con la del PBT convencional.

Todas las resinas PET grado ingeniería se formulan por sus productores a partir del PET virgen o bien del PET grado envase.

Por otro lado, tanto Celanese como General Electric y GAF (en Estados Unidos solamente), ofrecen mezclas con refuerzo y sin refuerzo de PBT/PET como parte de sus líneas de productos de estas resinas; las cuales presentan una apariencia excelente, lo que ha permitido utilizarlas en varias aplicaciones en aparatos electrodomésticos y vajillas.

Las mezclas PBT/PET tienen un menor costo, un mejor brillo y resisten temperaturas más altas con respecto a la resina de PBT, lo cual se debe a la presencia del PET. La mezcla PBT/PET también presenta mayor facilidad al moldeo con respecto a la resina simple, debido a la presencia de PBT, en este caso presenta una complementariedad de las propiedades de ambas resinas.

Los productos emergentes, para los que se espera una amplia penetración en el mercado, son las aleaciones de PBT y PET con policarbonatos y/o elastómeros.

Un ejemplo de ello, es el lanzamiento al mercado, por parte de la Du Pont en el primer trimestre del año de 1984, de un nuevo producto a base de resina PET al que llamó RYNITE SST (Strong Super Tenacious o "duro súper tenaz"), éste es uno de los termoplásticos de Ingeniería más rígidos que existen actualmente y, poco a poco, este material ha venido reemplazando las partes metálicas automotrices que requieren de dureza.

Aplicaciones típicas

Las resinas de tereftalato han venido reemplazando a las resinas termofijas, de origen fenólico. Las aplicaciones típicas incluyen partes de enseres domésticos, tales como asas, bases y armaduras de tamaño mediano para tostadores y planchas, por ejemplo, en las cuales se utiliza un refuerzo de fibra de vidrio para ajustarse mejor a la temperatura elevada.

Otras aplicaciones pueden ser encontradas en el área de plomería y cerrajería, donde las resinas de tereftalato se encuentran principalmente en carcazas de bombas, componentes de albercas, soportes, partes de herramientas, cerraduras de puertas, cámaras de medidores de agua y válvulas de irrigación. Las resinas base PET son excelentes para utilizarlas en aplicaciones donde se maneje agua fría; sin embargo su uso no se recomienda en donde la temperatura del agua sea mayor a los 52 °C, ya que presentan deformaciones y filtraciones.

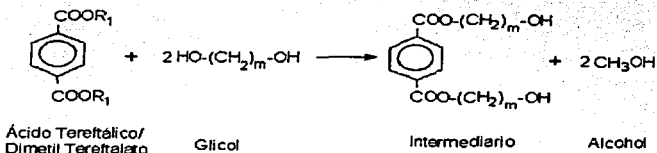
También pueden encontrarse presentes las resinas de PET en aplicaciones que requieran de una buena resistencia a la corrosión, alto grado de ductilidad y una buena capacidad de colorearse. Estas aplicaciones, entre otras, son: cuerpos de bolígrafos, partes de bicicleta y calculadoras de bolsillo. Los usos industriales incluyen muebles y accesorios, como hebillas, clips, cierres, botones, engranes y mangos para cepillos de dientes.

Por último, debido a su bajo costo, a su gran durabilidad y resistencia, y a que químicamente es un compuesto muy estable, la industria alimenticia poco a poco ha venido cambiando los tradicionales envases de vidrio y metal por envases hechos con resinas de PET, como es el caso de los envases retornables para bebidas gaseosas.

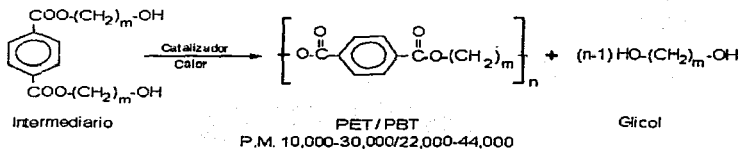
Rutas tecnológicas para la obtención de PET¹

Como se mencionó al principio de este capítulo, el polietilentereftalato (PET) grado ingeniería, y el polibutilenterftalato (PBT) forman el grupo conocido como resinas poliéster de tereftalato, ya que se derivan del ácido tereftálico o del dimetil tereftalato y se obtienen a partir de una reacción de policondensación.

Este hecho ocasiona que las rutas de procesamiento para obtener las dos resinas sean similares. Tanto el PET como el PBT se obtienen mediante las siguientes reacciones genéricas:



Primera reacción



Segunda reacción

Si $R_1 = \text{CH}_3$ se parte del dimetiltereftalato y si es H se parte del Ácido tereftálico

En las reacciones donde $m = 2$ se obtendrá PET; mientras que las reacciones donde $m = 4$ conducen a la obtención del PBT

¹ Plásticos de Ingeniería., Huesca Romero, Nicolás. Comisión Petroquímica Mexicana. México, 1988. pp. 135-149

En virtud de lo anterior, las rutas tecnológicas para obtener los poliésteres de ingeniería son:

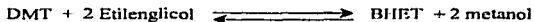
RESINA	RUTA
PET y PBT	A partir del dimetiltereftalato y etilenglicol (o butanodiol)
PET y PBT	A partir del ácido tereftálico y etilenglicol (o butanodiol)
PET	A partir del ácido tereftálico y óxido de etileno

Esta última se utiliza mas cuando se quiere controlar mejor el rendimiento de conversión a PET

Análisis general de las rutas para producir PET grado ingeniería

Tal como se demuestra en la Figura No.1, las alternativas de procesamiento existentes difieren solamente en la primera etapa, en la que se produce el intermediario bis (2-hidroxiethyl)-tereftalato (BHET). A partir de esta etapa las operaciones necesarias para obtener el polímero final son: prepolimerización, polimerización, separación de solventes y subproductos y terminado del polímero y formulación.

En el primer caso, la primera etapa es la reacción de transesterificación:



Para desplazar el equilibrio a la derecha, la reacción se lleva a cabo bajo condiciones que volatilicen el metanol y que pueda eliminarse fácilmente de los reactores de transesterificación. Se emplea usualmente presión atmosférica y una temperatura que va de 170 °C al inicio de la reacción, a cerca de 230 °C al final de la misma.

La reacción de prepolimerización se conduce normalmente a presiones menores a la atmosférica, hasta alcanzar 1 mm Hg, con temperaturas que van de 230 a 285 °C.



El etilenglicol formado se elimina como vapor conforme avanza la reacción. El peso molecular obtenido en este paso es de aproximadamente 6,000 g / mol

ANÁLISIS GENERAL DE LAS RUTAS PARA PRODUCIR PET GRADO INGENIERÍA

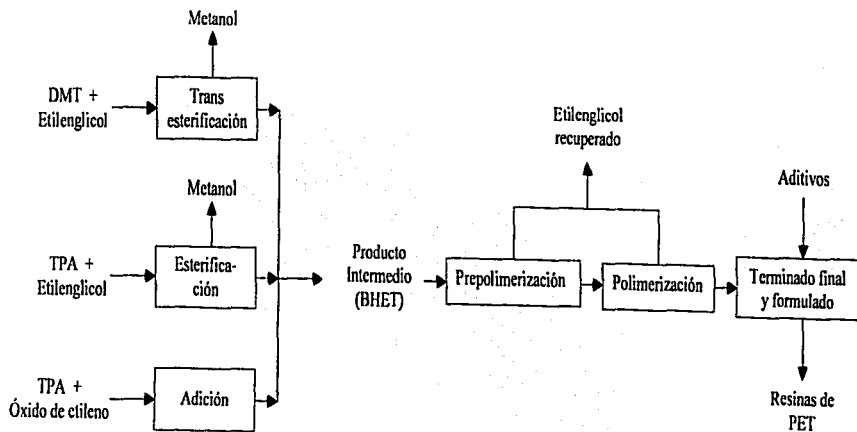


Figura No. 1

La polimerización final usualmente se hace a menos de 1 mm Hg y a 285 °C, el polímero obtenido tiene un peso molecular de 18,000 g / mol (para aplicaciones textiles o película).

Cuando se utiliza la segunda ruta la reacción inicial es la esterificación.

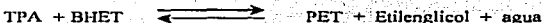


Nuevamente la reacción se efectúa bajo condiciones que permiten desplazar el equilibrio a la derecha, volatilizar y eliminar el agua producida; la presión es usualmente mayor a 1 atm con temperaturas de 200 a 260 °C.

Finalmente el proceso que utiliza la ruta del ácido tereftálico (TPA) y óxido de etileno involucra la reacción:



Que se efectúa en un medio orgánico (usualmente benceno), y utiliza una amina como catalizador (trietanol amina), a una temperatura de 116 °C y presiones superiores a la atmosférica (16 Kg / cm²). Esta reacción es seguida por la reacción de policondensación:

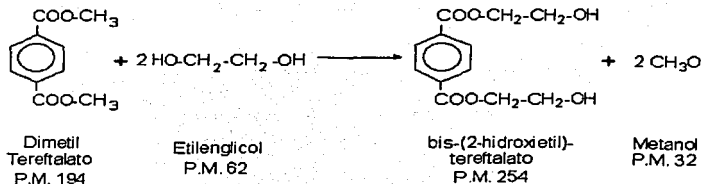


La cual ocurre a una presión cercana a la atmosférica y a una temperatura de 250° C.

La polimerización y demás etapas subsiguientes son similares a las de las rutas anteriores. Esta última ruta ha tenido, hasta ahora una aplicación limitada a escala comercial, debido principalmente a las características bajo las cuales se desarrolla.

Descripción del proceso para obtener PET a partir de DMT y Etilenglicol

El dimetil tereftalato (DMT) se introduce por medio de un alimentador de tornillo, a los fundidores de DMT (los cuales trabajan con vapor), de aquí se bombea al domo del reactor de intercambio de éster. El etilenglicol del almacenamiento se calienta y se divide en dos partes, una pasa a la torre de recuperación de metanol y la otra parte se alimenta al tanque de mezclado con catalizador (ver Figura No. 2). El efuente de este mezclador pasa al reactor de intercambio de éster donde tiene lugar la reacción:



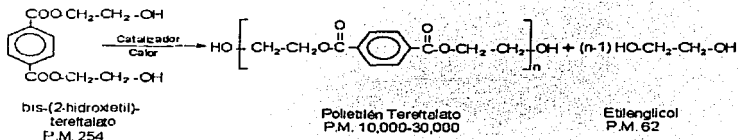
La relación de alimentación etilenglicol: DMT es de 2:1, el tiempo de residencia del líquido es de cerca de 2.5 horas y la conversión de DMT es mayor de 99 por ciento. Este reactor es en realidad una columna de platos que opera a presión atmosférica y a una temperatura de 170 °C en el domo y de 234 °C en los fondos, utilizando acetato de zinc como catalizador.

El metanol producido en la reacción se recupera en el domo de la columna de metanol. Por el fondo de la misma se obtiene una corriente que contiene principalmente etilenglicol y DMT la cual, después de vaporizarse, se retorna al reactor de intercambio de éster.

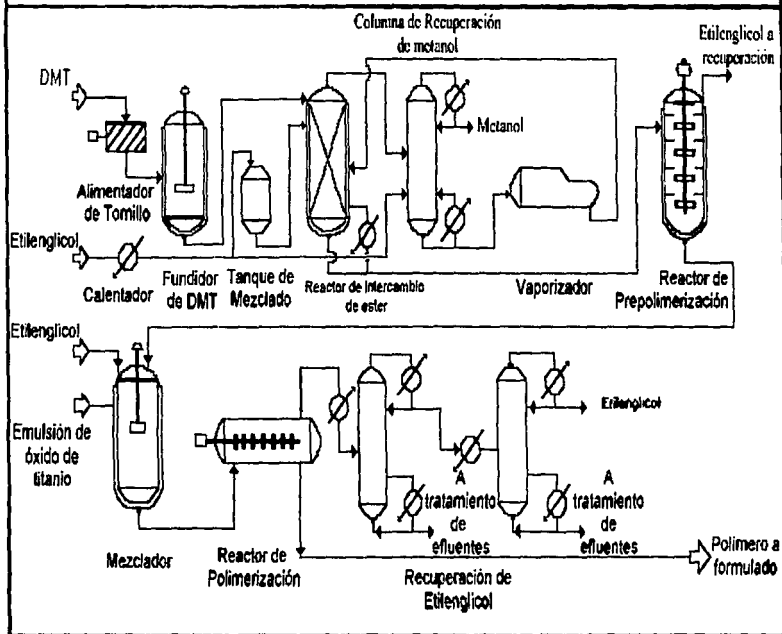
La corriente que sale del fondo del reactor de intercambio de éster se envía a la sección de prepolimerización. Los reactores de prepolimerización operan a una presión que llega a ser de 10 mm Hg y una temperatura de 234 °C en la parte superior y 273 °C en los fondos y utilizan trióxano de antimonio como catalizador; en estos reactores se obtiene etilenglicol por la parte superior, el cual se manda a purificar para ser reciclado; y un prepolímero con un peso molecular promedio aproximadamente de 6,000 g / mol.

El prepolímero obtenido se mezcla con una corriente de óxido de titanio en emulsión y se alimenta a los reactores de polimerización a 273 °C.

La temperatura al final del tren de polimerización es de 293 °C, mientras que la presión es menor a 1 mm Hg. El tiempo de residencia es de seis horas o menor y el peso molecular del polímero obtenido es de 18,000 g / mol o más; la reacción de polimerización es la siguiente:



PRODUCCIÓN DE PET A PARTIR DE DIMILTERTREFTALATO Y ETILENGLICOL



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura No. 2

El polímero se envía a manejo de efluentes y formulado final. El etilenglicol obtenido tanto en la prepolimerización, como en la polimerización, se purifica mediante destilación. En una primera columna los fondos son desechados, mientras que el efluente del domo se calienta hasta 130° C y se envía a una segunda columna en la que se obtiene el etilenglicol de la concentración necesaria para recircularse.

Consumos unitarios de materias primas y servicios auxiliares

Los consumos unitarios requeridos para obtener una tonelada de polietilenterefalato a partir de DMT y etilenglicol, mediante el proceso descrito anteriormente, tanto de materia prima como de servicios auxiliares, se muestran en la siguiente tabla:

Consumos unitarios en la obtención de PET a partir de DMT y etilenglicol

Materia prima[®]	Consumo por tonelada
DMT	1.001 ton
Etilenglicol	0.3594 ton
Dióxido de titanio	0.0042 ton
Subproducto	
Metanol	0.3374 ton
Servicios auxiliares	
Agua de enfriamiento	53 m ³
Vapor	1.4 ton
Electricidad	165 Kwh
Gas inerte	24 m ³
Gas natural	994 Kcal

Costos

A continuación se presentan los costos de inversión para tres tamaños de planta diferentes, a precios de junio de 1986, para plantas que utilizan el proceso antes descrito.

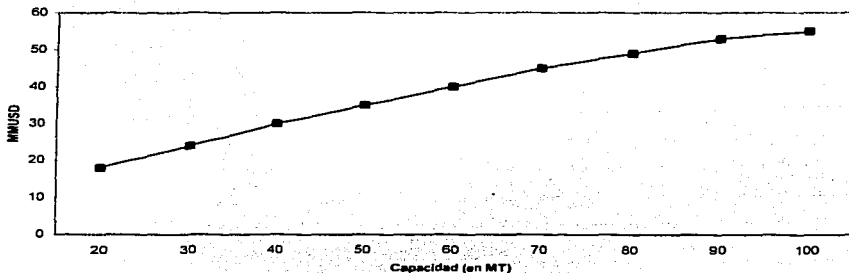
[®] No se incluyen consumos de catalizador y otros aditivos como estabilizantes o agentes antioxidantes

**Costos de inversión para una planta de PET
a partir de DMT y etilenglicol⁶**

Inversión (en millones de dólares)	Capacidad Instalada (millones de ton / año)		
	20	40	80
Límites de Bateria	18.0	29.0	47.0
Servicios Auxiliares	12.0	21.0	37.0
Capital Fijo Total	30.0	50.0	84.0

En la siguiente gráfica se muestra la forma en que varía la inversión (en límites de batería), al cambiar la capacidad instalada en una planta que produce PET a partir del proceso que se describió anteriormente.

Gráfica 1.1
Costos de inversión en límite de batería para una planta de PET a partir de DMT y etilenglicol



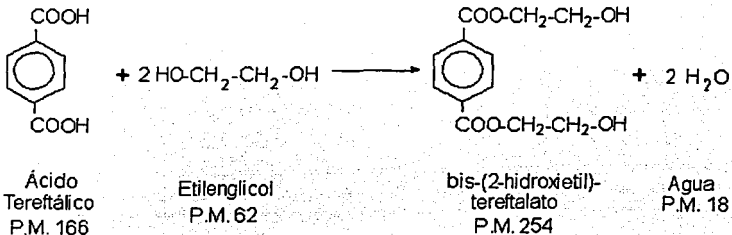
Cabe aclarar que los costos de inversión presentados en la tabla anterior, así como los costos asociados al proceso que parte del TPA, corresponden a los costos requeridos para producir PET grado fibra. El PET grado ingeniería tiene una viscosidad intrínseca mayor que la del primero por lo que los costos reales son ligeramente diferentes a los aquí reportados.

⁶ Dutour, J. Y. "Como elegir los plásticos de Ingeniería" Revista de Plásticos Modernos, No. 357, marzo, 1986, pp. 354-357

Descripción del proceso para obtener PET a partir de TPA y Etilenglicol

En la Figura No. 3, se muestra un esquema simplificado de las secciones de producción del BHET del proceso para obtener polietilentereftalato a partir de ácido tereftálico (TPA) y etilenglicol.

El proceso inicia al introducir el TPA mediante alimentadores tipo "tornillo" al reactor(es) en el (los) que se produce el BHET, junto con el etilenglicol, el cual se precalienta hasta una temperatura de 232 °C antes de su entrada a dicho(s) reactor(es), se requiere que en el (los) mismo(s) la presión sea de 4.5 kg / cm² y se efectúa la siguiente reacción.



Conforme avanza la reacción, el agua formada se separa en forma de vapor junto con algo de etilenglicol; parte de este etilenglicol se separa y recircula al reactor. El producto formado se envía a la sección de prepolimerización para continuar su procesamiento en forma similar a como ocurre en el proceso de DMT, descrito anteriormente.

OBTENCIÓN DE PET A PARTIR DE TPA Y ETILENGLICOL (SECCIÓN DE ESTERIFICACIÓN)

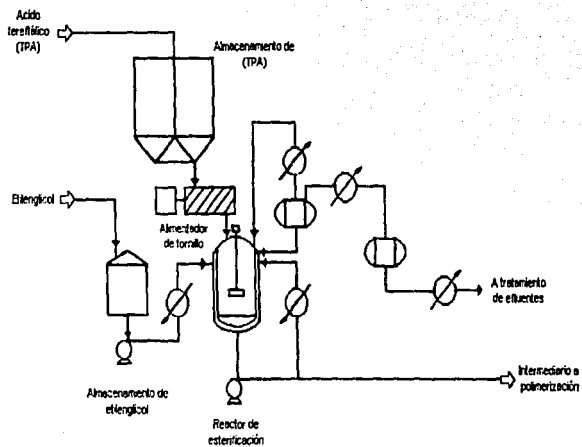


Figura No. 3

Consumos unitarios de materias primas y servicios auxiliares

Los consumos unitarios tanto de materias primas como de servicios auxiliares, requeridos para producir una tonelada de PET, mediante el proceso descrito anteriormente, se muestran en la siguiente tabla:

Consumos unitarios en el proceso de PET vía TPA y etilenglicol

Materia prima ^o	Consumo por tonelada
TPA	0.8563 ton
Etilenglicol	0.3594 ton
Dióxido de titanio	0.0042 ton
Servicios auxiliares	
Agua de enfriamiento	54 m ³
Vapor	1.1 ton
Electricidad	163 KwH
Gas inerte	24 nm ³
Gas natural	1.556 Kcal

Costos

Los costos de inversión reportados a costos de junio de 1986, para tres tamaños de planta diferente para el proceso antes descrito, se muestran en la siguiente tabla:

Costos de inversión para una planta de PET vía TPA y etilenglicol^o

Inversión (en millones de dólares)	Capacidad instalada (millones de ton / año)		
	20	40	80
Límites de Batería	18.0	26.0	39.0
Servicios Auxiliares	12.0	20.0	34.0
Capital Fijo Total	30.0	46.0	73.0

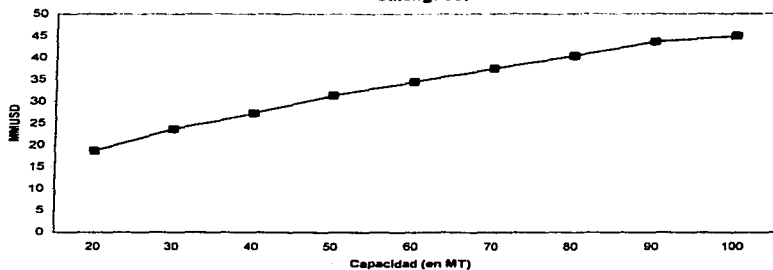
A fin de observar el efecto de la economía de escala en el costo de inversión de una planta de PET que utiliza el proceso antes descrito, en la siguiente gráfica se muestra la forma en que varía la inversión (en límites de batería) al modificar la capacidad de dicha planta.

^o No se incluyen consumos de catalizador y otros aditivos

^{oo} Dutour, J. Y. "Como elegir los plásticos de Ingeniería" Revista de Plásticos Modernos, No. 357, marzo, 1986, pp. 354-357

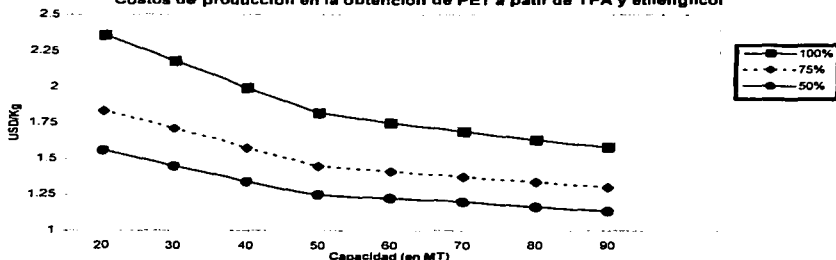
TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Gráfica 1.2
Costos de inversión en límite de batería para una planta de PET a partir de TPA y etilenglicol



Por lo que a costos de producción se refiere, en la siguiente gráfica se muestra el efecto que sobre el costo de producción tiene el nivel de operación a las capacidades antes mencionadas.

Gráfica 1.3
Costos de producción en la obtención de PET a partir de TPA y etilenglicol[®]

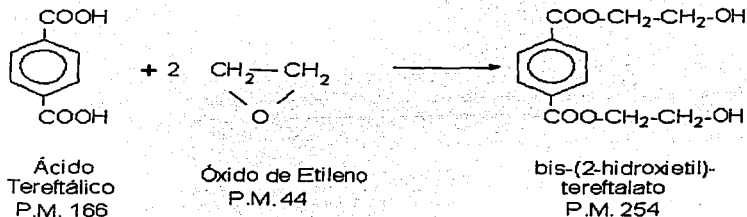


[®] "Good growth forecast for engineering resins", Chemical & Economic News, Enero 1986

Descripción del proceso para obtener PET a partir de ácido tereftálico y óxido de etileno

La Figura No. 4 muestra la fracción del diagrama de flujo de proceso correspondiente a la sección de reacción entre el óxido de etileno y el ácido tereftálico. El TPA grado fibra se introduce a través de los alimentadores de tornillo a un tanque de mezcla al que se agrega además, benceno de reposición y una mezcla de óxido de etileno y benceno de recirculación, junto con el catalizador (trietanolamina); la mezcla en emulsión formada se alimenta al reactor de TPA-OE. Una parte adicional de óxido de etileno se agrega directamente del almacenamiento.

El reactor utilizado es un tanque agitado provisto de una chaqueta y unas bobinas internas de enfriamiento para remover el calor de reacción. Las condiciones de reacción son: $T = 115\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P = 16\text{ kg / cm}^2$ con un tiempo de residencia de cerca de 100 minutos. La reacción principal es:



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

PET a partir de TPA y óxido de etileno (sección de reacción y polimerización)

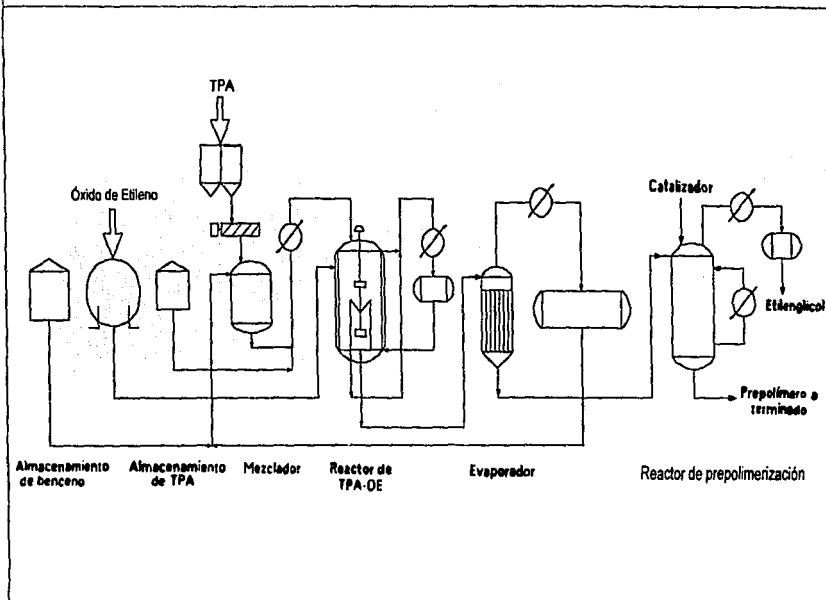
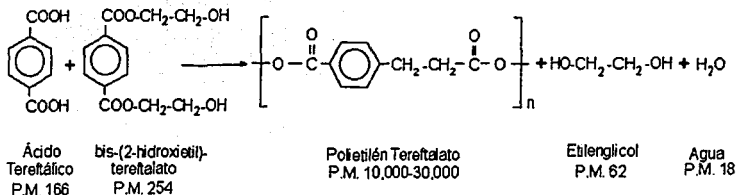


Figura No. 4

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la chaqueta del reactor se evapora benceno (enfriando la reacción), cerca de 60 por ciento del TPA se transforma en BHET. El effluente del reactor se pasa a través de un evaporador para eliminar la mayor parte de OE y benceno remanentes, para enviarse posteriormente a un segundo reactor en donde se produce la reacción:



Este segundo reactor trabaja a una temperatura de 250 °C y una presión de 1 kg / cm² y tiene un tiempo de residencia aproximado de dos horas; el prepolímero producido hasta este momento, con un peso molecular promedio de 2,000 g / mol pasa a la sección de polimerización y el proceso continúa en una forma similar a la del DMT descrito anteriormente. Este proceso aún no ha sido implementado para su operación a escala comercial por lo que no se cuenta con datos de consumos unitarios ni de costos asociados al mismo.

Comparación entre los procesos para obtener PET

Como se mencionó anteriormente, el proceso que parte de TPA y óxido de etileno aún no ha sido implementado a escala comercial, por lo que en este punto sólo se hará la comparación entre los dos procesos restantes.

Dado que los dos procesos analizados además de presentar una complejidad tecnológica similar, dan como resultado un producto de características similares, el criterio de selección será el económico.

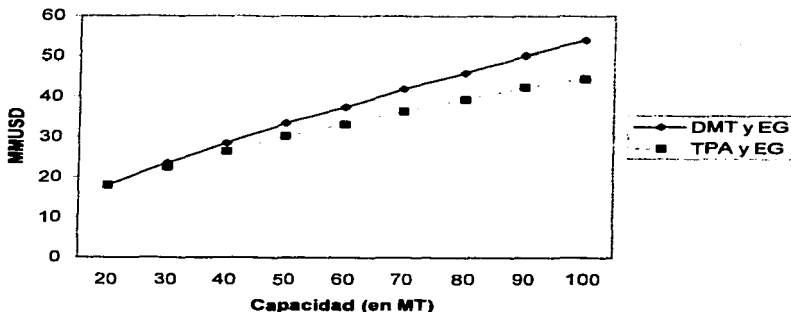
TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

La gráfica No. 1.4 muestra los montos de inversión requeridos en la instalación de una planta de PET que utiliza los procesos de etilén-glicol con DMT o TPA. Como puede observarse, la inversión (en límites de batería) para una planta que parte del DMT como materia prima, resulta entre un tres y un veintidós por ciento más elevado, dependiendo de la capacidad instalada de la misma. Aunque, como se puede ver en la misma gráfica, la diferencia con respecto al proceso que parte del TPA se hace significativa sólo a capacidades mayores a 35 o 40 mil toneladas.

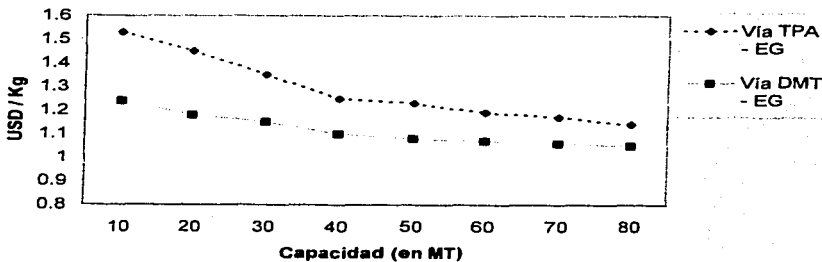
Por otro lado, en la gráfica No. 1.5 se comparan los costos de producción de los procesos que parten de DMT y TPA, en ella puede observarse que los costos de producción en el proceso que parte del DMT resultan menores entre un ocho y veintidós por ciento, con respecto a los asociados al proceso del TPA.

Con base en lo anterior se puede concluir que para capacidades menores o iguales a las 35 mil T/A, el proceso que parte de DMT es la mejor opción tecnológica para la producción de PET grado ingeniería. A capacidades mayores a ésta, se requiere de un análisis más detallado a fin de ponderar adecuadamente el mayor costo de inversión y menores costos de producción del proceso de DMT, con el menor costo de inversión y mayores costos de producción del proceso que parte de TPA.

Gráfica 1.4
Inversión Requerida en límite de batería en los diferentes procesos
disponibles para la producción de PET



Gráfica 1.5
Costos de producción de los diferentes procesos para producir PET*



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

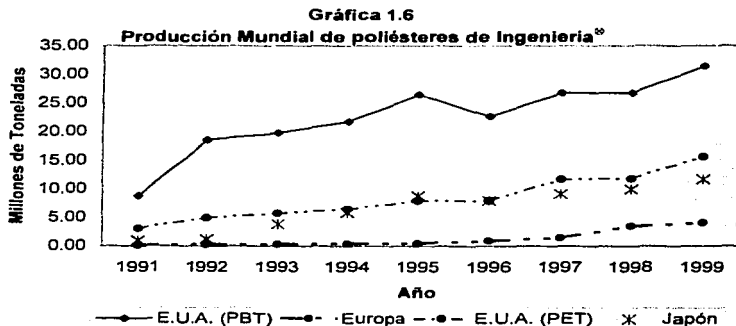
* "Good growth forecast for engineering resins", Chemical & Economic News, Enero 1986

Mercado Internacional de los poliésteres de ingeniería

Los mercados más importantes, mundialmente hablando, para los poliésteres de ingeniería son, al igual que con la mayoría de los plásticos existentes, el de los Estados Unidos, Japón y Europa Occidental, y salvo en el caso de Estados Unidos, los datos de producción se reportan en forma conjunta para ambos poliésteres (PBT y PET).

La producción de PBT se inició en Estados Unidos en 1972, mientras que para el PET grado ingeniería esto ocurrió en 1979. Con respecto al mercado europeo y japonés, el primer reporte de producción (sólo de PBT) se realizó en 1979 y 1976 respectivamente y para el periodo comprendido entre 1973 y 1983 del ritmo de crecimiento global anual fue de veintisiete por ciento en promedio, lo que permitió pasar de 5,000 toneladas en 1973 a cerca de 70 mil toneladas en 1984 en forma conjunta para PBT y PET.

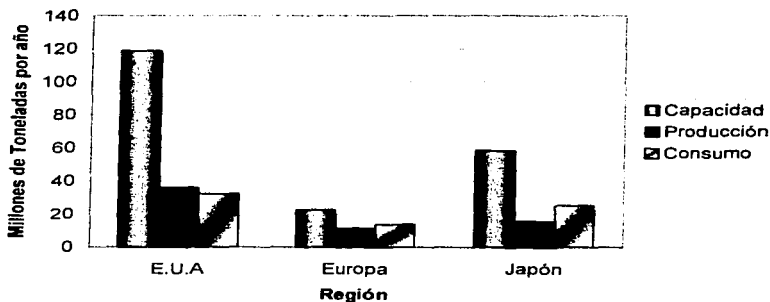
El PET es el polímero de más rápido crecimiento en el mundo. En empaque representa alrededor del 19% del total de plásticos empleados. Las resinas para fibras de moldeo, son las que tienen el mayor impacto en consumo, seguidas de los grados para Envases Soplados y con menor porcentaje están los que son para Películas, Piezas de Ingeniería y Láminas. El análisis del mercado de fibras no está incluido por ser un sector completamente diferente al de la Industria del Plástico.



[®] Instituto Mexicano del Plástico Industrial, Anuario Estadístico del Plástico 2000, México, 2001

Tal como se muestra en la gráfica anterior, el mercado más importante de los poliésteres de ingeniería es el de Estados Unidos, con aproximadamente 49% de la producción total y 45% del consumo mundial total.

Gráfica 1.7
Mercado mundial de las resinas poliéster (PBT y PET) grado ingeniería en 1998[®]



Segmentación del mercado

La segmentación del consumo internacional de acuerdo a los diferentes usos del poliéster se observa a continuación, siendo la fibra la que tiene el mayor impacto; en segundo lugar están los envases soplados que es la aplicación de mayor crecimiento.

El mercado de láminas es muy reciente y en desarrollo, principalmente para fabricar recipientes termoformados que sustituyen al PVC y otros plásticos con ventajas. Existen también láminas gruesas para competir en el mercado de Acrílico y Policarbonato.

[®] Ibidem

❖ Botellas y Tarros

El consumo mundial en 1998 de PET grado Envase fue de 5.9 millones de toneladas; en este rubro, Estados Unidos y Canadá consumen 1.8 millones, Asia 1.2 millones y Europa 1.1 millones de toneladas anuales.

La capacidad mundial de PET para 1998 se estima de 6.7 millones de toneladas, por lo que se espera que la demanda global de 5.9 millones alcanzará a la capacidad en el año 2001, tomando en cuenta futuros incrementos de capacidad de los productos anunciados.

Existen el mundo alrededor de 30 empresas productoras de PET grado envase, entre las más conocidas están Eastman, Du Pont, Mossi & Ghisolfi y ICI.

Las numerosas inversiones que se llevaron a cabo los últimos cinco años para aumentar la capacidad de producción, llevaron a un exceso de oferta y a la disminución de precios. La oferta se saturó antes de lo previsto y los precios disminuyeron durante 1996, 1997 y 1998. Los patrones de uso de PET son crecientemente globales y, cuando aparece una innovación en alguna parte del mundo, inmediatamente se transmite a otras regiones. Esto se debe al pequeño número de proveedores y a que empresas mundiales de Bebidas carbonatadas como Coca Cola y Pepsi han impulsado el consumo de PET en muchos países.

❖ Películas

Solamente un pequeño porcentaje del consumo total de poliéster es utilizado para la manufactura de películas y presenta un crecimiento del 9%. Norteamérica mantiene el mayor mercado, seguido de Europa, Asia Oriental y Japón. Los niveles de crecimiento regionales no han experimentado alguna variación significativa en los últimos cinco años; esto se debe principalmente a que los mercados de Japón, Norte América y Europa han estado desacelerando el crecimiento y aunque esta tendencia podría cambiar en los próximos años, ya que la economía del sureste asiático viene emergiendo con crecimientos acelerados.

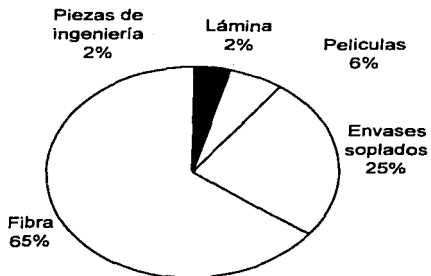
Otra importante tendencia de la industria de películas de poliéster se refiere a la capacidad utilizada. En 1994 y 1995, se experimentó un déficit, a causa de la boyante demanda y una capacidad limitada. En 1995 y 1996 se vieron diferentes tipos de circunstancias.

En el segundo semestre de 1995 la demanda disminuyó y la capacidad planeada a principios de 1994 empezó a operar. Como resultado, el mercado presentó una caída de precios y la capacidad excedió la demanda. Este hecho en el mercado mundial se estima en los siguientes años, debido a que siguen existiendo nuevas operaciones para la producción de PET grado película.

Los principales fabricantes de películas de poliéster en el mundo son:

- | | | |
|-----------|-----------------|-------------------|
| ❖ Du Pont | ❖ Rhone Poulenc | ❖ SKC (Corea) |
| ❖ Hoechst | ❖ Unitika | ❖ Garware (India) |
| ❖ ICI | ❖ Toyobo | ❖ NanYa |

Gráfico 1.8
Segmentación del mercado mundial del PET



APLICACIÓN*	Miles de Toneladas
Fibra	15,750
Envases Soplados	5,900
Películas	1,500
Piezas de Ingeniería	450
Lámina	400
Total	24,000

**TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN**

* "Good growth forecast for engineering resins", Chemical & Economic News, Enero 1986

Principales compañías productoras de poliésteres grado ingeniería

Compañía	Tipo de Resina	Capacidad Instalada	Región	Nombre Comercial
		(Miles de Toneladas)		
General Electric	PBT	59	E.U.A.	Valox, VCT
Celanese Corporation	PBT	32	E.U.A.	Celanex
E.I. Du Pont de Nemours	PET	11	E.U.A.	Rynite
Polioplastics Co., Ltd. (1)	PBT	10	Japón	-----
Teijin Limited (2)	PBT	10	Japón	-----
Mobay Chemical	PET	9	E.U.A.	Petlon
Engineering plastics Ltd. (1)	PBT	9	Japón	-----
Toray Industries, Inc.	PBT	6	Japón	-----
Gaf Corporation	PBT	5	E.U.A.	Gafite, Gafuf
Du pont Japan Ltd. (1)	PET	4	Japón	-----
Dianippon Ink & Chemicals, Inc.	PBT	3	Japón	-----
Mitsubishi Rayon Co. Ltd.	PBT	3	Japón	-----
Allied Corporation	PET	2	E.U.A.	-----
Mitsui Petrochemical Inc. Ltd.	PBT	1	Japón	-----
Toyobo Co. Ltd.	PBT	N.D.	Japón	-----
Unitika Ltd.	PET	N.D.	Japón	-----
Atochem (3)	PBT	N.D.	Europa Occidental (Francia)	Orgated
Rhone Poulenc Chimie de Base	PBT, PET	N.D.	Europa Occidental (Francia)	Techster
BASF	PBT	N.D.	Europa Occidental (Alemania)	Ultradur
Bayer Ag. (4)	PBT, PET	N.D.	Europa Occidental (Alemania)	Pocan
Chemische Werke Huels	PBT	N.D.	Europa Occidental (Alemania)	Vestodur
Ciba Geigy Marienberg - GmbH	PBT, PET	N.D.	Europa Occidental (Alemania)	Crastine
Monte Polimeri	PBT	N.D.	Europa Occidental. (Italia)	Pibiter
Akzo Plastics BV	PBT, PET	N.D.	Europa Occidental (Holanda)	Arnite
B P Chemical Ltd.	PET	N.D.	Europa Occidental (R. Unido)	Beetle PET

- (1) El dato de capacidad corresponde a su capacidad de composición (o mezcla)
- (2) Las 10 mil toneladas anuales incluyen a ambas resinas
- (3) Al parecer la compañía compra el polímero base
- (4) Al parecer Bayer produce la resina base en conjunto con Chemische Werke

Distribución Porcentual de la demanda

La distribución porcentual de la demanda de las resinas de origen tereftálico en los mercados estadounidense, japonés y europeo, analizados anteriormente se muestra en la siguiente tabla:

Distribución porcentual de la demanda Mundial de poliésteres de ingeniería en 1998

USO	ESTADOS UNIDOS (PBT y PET)	JAPÓN		EUROPA OCCIDENTAL
		PBT	PET	PBT
Automotriz	25	18	10	16
Eléctrico / electrónico	24	66	50	33
Instrumentos	16	-----	-----	20
Plomería	15	-----	-----	-----
Partes de maquinaria	-----	-----	25	13
Otros	20	16	15	18
Total	100 %	100 %	100 %	100 %

Situación actual y perspectivas de los poliésteres de ingeniería

Estados Unidos

En Estados Unidos existen tres productores de resinas PBT; Celanese y General Electric, las cuales cubren el 95% de la capacidad total. El tercer productor es GAF. Varias compañías intentaron o, de hecho, produjeron en algún tiempo estas resinas, pero ahora han abandonado tal empresa debido a la saturación de mercados. Entre éstas se encuentran: Eastman, Allied Chemical, American Hoechst, Diamond Shamrock, Du Pont, Goodyear, y Occidental Chemical.

En cuanto a productores de PET grado ingeniería, la mayor parte de éste es producido por Allied Corporation, Du Pont y Mobay Chemical Corporation; éstos últimos dos, cubren el 90% de la capacidad total mundial.

En 1997 se consumieron 90 mil toneladas de resinas de tereftalato. Se espera un crecimiento del seis por ciento en el consumo para los próximos años, de forma tal que el consumo estimado de resinas de tereftalato será en 2005 de aproximadamente 150 mil toneladas anuales.

Europa Occidental

No se encontraron datos disponibles sobre la producción y consumo de PET grado ingeniería en Europa Occidental. En el caso del PBT la producción en 1995 fue de 45 mil toneladas mientras que el consumo para ese mismo año, sin incluir 30,000 toneladas de mezclas PBT/polycarbonato usadas en la manufactura de defensas de automóviles, fue de 48 mil toneladas.

El pronóstico de crecimiento en el consumo de resinas de tereftalato en los próximos años, es de un diez por ciento anual, con lo que el consumo de estas resinas en Europa Occidental en 2005 sería de 95 mil toneladas.

Japón

En Japón las resinas PBT se usan en forma creciente en aplicaciones eléctricas, tanto por las propiedades mecánicas de las resinas, como por sus características de aislamiento eléctrico.

Con el desarrollo de la mecatrónica (tecnología emergente que utiliza tanto ingeniería mecánica como electrónica) se esperan nuevas aplicaciones para el PBT. Las resinas PBT se transforman en Japón principalmente mediante moldeo por inyección. Las tecnologías para producir las, como monofilamento, película y hoja se encontraban en desarrollo en 1990.

El PET grado ingeniería ha encontrado una difícil aceptación por parte de los productores debido a sus relativamente altas temperaturas de moldeo, sin embargo, con el desarrollo de los grados modificados, se permite un moldeo más fácil. Esto ha ayudado a aumentar el interés de los procesadores y, junto con el rápido crecimiento del mercado del PBT, el PET grado ingeniería ha empezado a recibir mayor atención debido a sus ventajas de costo-funcionamiento.

Los datos más recientes indican que en 1999 se consumieron (a nivel mundial) 230 mil toneladas en conjunto de PBT y PET grado ingeniería, siendo uno de los grupos de plásticos que mayor crecimiento ha experimentado en los últimos años; de forma tal que los pronósticos indican que la tasa de crecimiento de ambos plásticos será del 8% hasta 2005.

Precios de los poliésteres de ingeniería

Desarrollo histórico y situación actual

Actualmente sólo se cuenta con datos históricos de precios de mercado de Estados Unidos.

Para el periodo 1979-1984, el crecimiento en los precios promedio de los poliésteres de ingeniería grado estándar, en este país, fue cercano a nueve por ciento anual; para el periodo 1985-1997 el crecimiento en los precios fue del siete por ciento anual.

El precio de la resina PBT sin modificar o de uso general, en 1997 en Estados Unidos, fue de 9.40 dólares/Kg, que resulta superior en un nueve y un setenta y dos por ciento con respecto a los de Japón y Europa (Francia) respectivamente. El precio de la resina PET grado ingeniería con treinta por ciento de fibra de vidrio, para el mismo año fue de 7.71 dólares/Kg en Estados Unidos; los datos para los mercados europeo y japonés no se encuentran disponibles.

Proyecciones

Assumiendo un crecimiento de cinco por ciento anual en los precios promedio de las resinas poliésteres, el precio en las principales regiones productoras, en 2005 sería el siguiente:

REGIÓN	PRECIO ESTIMADO EN 2005 (USD/KG.)
Estados Unidos	13.89
Europa Occidental	10.23
Japón	12.64

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Mercado Nacional de los políesteres de ingeniería

El Polietiléntereftalato es un polímero de condensación, que actualmente representa alrededor del 10% del consumo total de plásticos en México. Éste ha sido el plástico de mayor crecimiento en consumo en los últimos 15 años y se espera que siga aumentando. Esta situación se debe, en gran parte, a que nuestro país es el principal consumidor de refrescos en el mundo, por lo que la resina grado envase tiene una alta demanda.

Considerando que la nueva tendencia en el mercado es la introducción de cerveza en envase de polietiléntereftalato, es de esperarse que el consumo de este plástico aumente en un 15%.

Todas las empresas productoras han superado su capacidad instalada original como consecuencia de este crecimiento, ya que muchas de ellas no solo cubren la demanda nacional, sino que también cumplen con compromisos internacionales para exportación.

En México existen alrededor de 180 empresas dedicadas a la transformación del PET y se espera que este número aumente a 250 en los próximos tres años.

Por el lado de la producción del PET, existen en nuestro país cinco empresas productoras, alcanzándose una capacidad instalada de 400,000 toneladas anuales. Las principales empresas productoras son:

KOSA (Arteva Specialties, S.A. de C.V.)

En diciembre de 1998, un grupo denominado KOSA adquirió de Celanese Mexicana las operaciones correspondientes a la producción de resina PET grado envase así como todas sus operaciones de fibra y otros envases. Actualmente tiene una capacidad instalada de 170,000 toneladas anuales de resina PET grado envase con una planta ubicada en Querétaro. Su marca comercial se denomina *Resina PET Tercel*.

Eastman Chemical Mexicana, S.A. de C.V.

Esta planta ubicada en Cosoleacaque, Veracruz, con una capacidad de 120,000 toneladas por año, produce diversos grados de resina PET grado envase para abastecer el mercado nacional e internacional.

Su marca comercial es el *Eastapack* PET y se fabrican grados principalmente para botellas de bebidas carbonatadas y agua. Distribuye además el copolímero PETG cuya marca comercial es *Eastar* y otros copolímeros especiales de Poliéster.

Mossi & Ghisolfi, S.A. de C.V.

Esta es la firma más nueva en México y cuenta con una capacidad de 100,000 toneladas por año, que representa el 17% de la capacidad mundial de Mossi & Ghisolfi para producir PET.

La planta está instalada en Altamira, Tamaulipas y está destinada para abastecer clientes en México, Centro y Sudamérica, el Caribe y partes de Estados Unidos. En el mundo Shell Chemical es productor de diferentes tipos de poliéster, incluyendo PET, PEN (polietilén naftalato) y PTT (politrimetilén tereftalato) en sus diferentes opciones para fabricar botellas, lámina para recipientes termoformados, fibra y película.

KIMEX, S.A. de C.V.

La planta de Kimex está ubicada en el Estado de México. Su capacidad instalada es de 55,000 toneladas. Esta empresa está integrada hacia la fabricación de preformas y soplado de botellas.

ACRYLIA, S.A. de C.V.

Pertenece al Grupo Crisol que incluye diversas empresas del ramo textil. ACRYLSA es el nuevo nombre al que cambió Fibras Sintéticas como productora de resina PET grado amorfo con una capacidad instalada de 25,000 toneladas y localizada en Veracruz.

Materias primas

Ácido tereftálico - dimetil tereftalato

Existen dos compañías con permiso petroquímico para producir ácido tereftálico en México, una de ellas cuenta además con permiso para producir dimetil tereftalato.

Estos son dos de los productos petroquímicos que mayores exportaciones logran; su uso en México se destina casi exclusivamente para la producción de fibra, película de poliéster y fabricación de resina grado envase.

Situación del ácido tereftálico y DMT en México®

	ACIDO TEREFTÁLICO	DIMETIL TEREFTALATO
Tasa de crecimiento (1975-1995)	47%	19.5%
Capacidad instalada total (toneladas)	850,000	520,000
Producción en 1995 (toneladas)	654,731	360,000
Exportación en 1995 (toneladas)	140,107	100,763

® Instituto Mexicano del Plástico Industrial Anuario Estadístico del Plástico 2000. México, 2001

Etilénglicoles

En México son cuatro las empresas que cuentan con permiso petroquímico para producir etilénglicoles. La capacidad instalada total de etilénglicoles (mono, di y trieténglicoles) en 1998 fue de 700 mil toneladas con una producción de 504 mil 500 toneladas. En este renglón la tasa de crecimiento para el periodo 1990-1998 fue de once por ciento anual.

No se conoce la capacidad instalada ni los consumos exactos para cada uno de los etilénglicoles, dado que sus capacidades de manufactura específicas dependen de la demanda del mercado, y el proceso de fabricación varía ligeramente de un producto a otro.

La distribución porcentual de la demanda del monoetilénglicol es:

- Producción de fibras 76%
- Anticongelantes y agentes lubricantes 14%
- Otros usos (cosmética, farmacia, etc.): 12%

Métodos de procesamiento

Las resinas PET se procesan principalmente por moldeo o inyección, sin embargo, en los últimos años, las aplicaciones para las cuales se utiliza el moldeo por extrusión y soplado han ido en aumento.

Moldeo por inyección: este tipo de procedimiento es el más comúnmente utilizado para termoplásticos de ingeniería. Típicamente, la resina se procesa como pellets de 2 mm de diámetro por 3 mm de longitud, que se hacen a partir de del corte de filamentos extruidos y sometidos posteriormente a secado.

Los pellets son introducidos a una tolva que alimenta a una cámara de fusión actuada con un tornillo o pistón, el plástico fundido se inyecta a un molde donde solidifica por enfriamiento. El tamaño y complejidad de la parte moldeada esta en función de las características de flujo de la resina a las temperaturas de procesamiento, la viscosidad tipo de una resina debe ser de 10^5 Pa/seg, a un esfuerzo de corte de 100 seg^{-1} , de este modo se obtendrán condiciones adecuadas para el moldeo por inyección.

Una variación del moldeo por inyección convencional es el moldeo por inyección de espuma, en donde una resina fundida y a presión en la cámara de fusión se le inyecta con un gas inerte o un agente neumatógeno (que mediante una reacción química produce un

gas). Cuando la mezcla se encuentra en el molde, la baja presión de este permite que los materiales calientes se expandan y formen una estructura espumosa en la parte moldeada; de esta forma se pueden moldear partes muy grandes y complejas.

Moldeo por soplado: en el moldeo por soplado la resina fundida se extruye como un tubo plástico cilíndrico, el molde se cierra alrededor del tubo y se inyecta súbitamente aire por la parte interior del tubo plástico; con esto las paredes adoptan la forma del molde, que posteriormente se abre para permitir la liberación de la parte moldeada y fría.

Algunos plásticos de Ingeniería son específicamente recomendados para el moldeo por soplado, como el policarbonato ligeramente ramificado que ofrecen Bayer, Mobay y General Electric.

Extrusión: este procesamiento permite fabricar artículos como perfiles, láminas y películas. Consiste en fundir y forzar la resina a través de un dado o cabezal, algunas variaciones incluyen aplicaciones multicapas y películas para moldeo por soplado.

En coextrusiones multicapas, combinaciones de diferentes plásticos, se separan y extruyen paralelamente para posteriormente unirlos y formar una lámina o película. Este proceso se usa mucho en la industria del empaque para la fabricación de contenedores moldeados por soplado, películas extruidas y láminas. Los plásticos de ingeniería extruidos pueden tratarse como los otros plásticos y pueden maquinarse, cortarse y procesarse en múltiples formas, no obstante, ninguno de ellos puede considerarse un sustituto de los metales en todas las aplicaciones de estos.

Por sus características, las láminas de PET han sido bien acogidas por el sector farmacéutico, utilizándose estas para el empaque de pastillas y cápsulas en los procesos de empaques por blister. Por otra parte, como se mencionó anteriormente, las láminas de PET pueden ser utilizadas para el envasado de alimentos en piezas termoformadas (clamp-shells, platos domos para pastel, etc.) y en cintas de uso magnético, electrónico y hasta decorativas.

Aunque no se sabe de ninguna aplicación de las resinas PET que se realice por moldeo de inyección-reacción (RIM) y extrusión reactiva actualmente, no se descarta que en un futuro comiencen a aparecer en este tipo de procesos.

Moldeo por inyección-reacción (RIM) y Extrusión reactiva[®]: estos procedimientos han sido utilizados para producir el Nylon 6, el cual es polimerizado por medio de la apertura catalítica del anillo bencénico y condensación lineal de la caprolactama. Algunos otros plásticos de ingeniería pueden procesarse de esta forma, incluso han sido empleados en formulaciones pre-impregnadas en donde el termoplástico es totalmente dispersado como una fase continua con vidrio, otros plásticos, fibra de carbón o cualquier otro reforzamiento. Los artículos de uso final que pueden fabricarse con estas formulaciones utilizan técnicas usuales de termoformado.

Nuevos Desarrollos

En los últimos tres o cuatro años, varias empresas se han encontrado con la necesidad de desarrollar nuevas y mejores soluciones al envasado de productos, promoviéndose el desarrollo de nuevas tecnologías.

Es bien sabido que los envases de PET han logrado penetrar en mercados de bebidas y alimentos con enormes ventajas sobre los materiales tradicionales, sin embargo, existen mercados con requerimientos más estrictos como el de envases pequeños para bebidas isotónicas, cerveza y alimento para bebés. En estos procesos se requiere de envases con mayor resistencia a elevadas temperaturas, así como mejores propiedades de barrera que el PET normalmente no puede alcanzar.

Estos mercados, globalmente, se miden en millones de toneladas, razón por la cual muchas firmas petroquímicas están invirtiendo en la investigación para la obtención de mejores envases a un precio altamente competitivo.

La concepción y desarrollo de envases para llenado en caliente es relativamente nuevo. Los productos típicos para envasado en caliente son jugos de frutas o verduras, té, bebidas

[®] Centro Empresarial del Plástico, Enciclopedia del Plástico 2000. Segunda Edición, México 2000

isotónicas, bebidas lácteas, salsas y agua. Este tipo de llenado se emplea cuando se requiere esterilizar el producto, darle una mayor vida de anaquel y eliminar cualquier microorganismo. Esto es sumamente importante en el caso de botellas de PET retornables, ya que se debe asegurar que las levaduras y mohos queden destruidos por el lavado mediante un tratamiento de inmersión y esperado con una solución de sosa cáustica caliente.

Soplado Criogénico: Es un proceso de moldeo en dos etapas para fabricar botellas monocapa de Polietilén Tereftalato que son capaces de ser llenados en caliente y soportar técnicas de pasteurización, ambos por arriba de 150 °C.

El soplado criogénico es un proceso patentado y sus detalles no son del dominio público; sin embargo se sabe que el molde empleado tiene una temperatura de 150 °C, magnitud mayor a la empleada para el recalentamiento de las preformas en sistemas convencionales que es entre 120 y 130 °C.

Durante el soplado, entra Nitrógeno líquido dentro de la preforma. La combinación del molde caliente con el Nitrógeno líquido produce una botella con la superficie más brillante que el resto de la estructura.

Este proceso mejora el comportamiento térmico y mecánico de la botella, permitiendo el llenado en caliente y mayor resistencia a la compresión.

Recubrimiento de Plasma: La cualidad de barrera a los gases es muy importante en la aplicación del Polietilén Tereftalato como envase. Existe una tecnología desarrollada por la empresa francesa Sidel, que consiste en un recubrimiento por plasma que aumenta 30 veces la barrera al oxígeno y 7 veces al bióxido de carbono. Además reduce a menos de 200 partes por billón la migración de acetaldehído en un periodo de seis meses.

El equipo para este tratamiento se denomina "Tratador de Carbón amorfo de superficies internas" o ACTIS. Este un plasma dentro de cada botella con un equipo que tiene 200 estaciones y trata diez mil botellas por hora con volúmenes mayores a seiscientos mililitros.

El recubrimiento logra un espesor de 0.1 micrómetros y tiene una apariencia de color ámbar; su composición está basada en Carbono amorfo hidrogenado. La tonalidad ámbar que la botella adquiere la hace adecuada para el envasado de cerveza.

Un envase con este tipo de recubrimiento compite con sus similares de vidrio, metal y contenedores multicapa de Polietilén Tereftalato. Actualmente, en Estados Unidos y Europa, este tipo de envase ya se está utilizando y en México deberán aparecer este tipo de envases en un futuro muy cercano.

Recubrimiento polimérico: Otro método de recubrimiento para mejorar las cualidades de barrera a los gases, consiste en aplicar por pulverización un material polimérico sobre el exterior de una botella. Los gránulos de la materia prima se secan con Nitrógeno o aire para extraer el Oxígeno y mantenerlo a niveles por debajo de las 4.4 partes por millón. Este procedimiento inhibe la absorción de oxígeno a través de las paredes y evita la inclusión de este gas a las paredes durante la transformación.

Los materiales utilizados para este recubrimiento son varios, pero el más empleado es la amina-epoxi, que es resistente a la humedad, presenta mayor dureza y proporciona doce veces mejor barrera a los gases que una botella monocapa de Polietilén Tereftalato. De ser necesario, este recubrimiento se puede remover con un lavado cáustico.

Sistema ASB NISSEI: estos envases soportan temperaturas hasta de 90 °C. El sistema incluye dos máquinas unidas mediante un sistema de alimentación para el caso de envases sin corona cristalizada y una unidad adicional en el caso de que sea necesario cristalizar la corona.

En la primera máquina se inyecta una preforma y se sopla un diseño de paredes lisas con un volumen 20% superior al volumen final que tendrá el envase. La segunda máquina se utiliza para hornear la primera botella pre-soplada y es aquí donde adquirirá su forma final. El diseño de la botella para resistir llenado en caliente es muy importante y se configura considerando la reducción de volumen que ocurre.

Cualquier líquido que se llena a altas temperaturas disminuye su volumen cuando se enfría. Por ejemplo, bebidas como el té o los jugos se reducen aproximadamente 4% cuando se llenan a 85 °C y se dejan enfriar a temperatura ambiente. Las botellas se tapan

inmediatamente después de ser llenadas para que el aire no entre en la botella, por lo tanto la reducción del volumen crea una presión de vacío interna que causa la deformación de las botellas. Para evitar el mal aspecto de las botellas, estas deben incluir paneles verticales convexos que se colapsan después de que se llenan las botellas absorbiendo estos la deformación.

Sistema de relajamiento KRUPP: en las máquinas de soplado equipadas con sistemas de relajamiento, los moldes están acondicionados con tres circuitos de líquido: agua fría para el fondo, agua o aceite caliente para las mitades del molde y agua para la refrigeración de la boca.

El molde de soplado, calentado con aceite a una mayor temperatura, produce la estabilidad térmica elevando la temperatura de transición vítrea. Para temperaturas de molde inferiores a 100 °C se utiliza agua como medio refrigerante. En función del uso de envase, las temperaturas de los circuitos de enfriamiento pueden ser de 60/120/20 °C en botellas retornables ó 120/160/20 °C para envases pasteurizables que requieren máxima estabilidad térmica.

Segmentación del Mercado Nacional

La segmentación del mercado del Poliéster Termoplástico se analiza en función de los productos que se fabrican como son: películas, láminas y envases (Botellas y Tarros).

a) ENVASES SOPLADOS

La segmentación del mercado del PET se describe en función del producto envasado siendo el segmento más importante el de las Bebidas Carbonatadas que, a su vez, se divide en No Retornables y Retornables. Normalmente la capacidad de las botellas empleadas en este sector va de los 600 mililitros a los 2 litros.

El segundo lugar es el aceite comestible donde se emplean botellas de 1 litro.

El mercado de aguas embotelladas ha experimentado un crecimiento vertiginoso en los últimos años gracias a las propiedades de los envases de PET encontrándose botellas desde 500 mililitros hasta dos litros.

En México existen alrededor de 100 empresas que fabrican botellas de PET, de las cuales el 60% son empresas integradas al envasado de productos principalmente en el área de Refrescos, Aceites y Aguas (eliminando así la necesidad de almacenaje de un volumen enorme de envases vacíos) y el 40% restante lo comprenden transformadores que venden envases de diferentes tipos al mercado abierto.

b) PELÍCULAS Y LÁMINAS

En México no se fabrican películas delgadas, únicamente se producen láminas a partir de 25 micras (10 milésimas) y existe una capacidad instalada de 4,000 toneladas con una producción de alrededor de 2,000 toneladas por año para fabricar productos termoformados como clamshells, charolas, platos y domos para comidas rápidas y pastelería.

Las películas para laminaciones de envase, uso magnético, electrónico y decoración son importadas para su conversión mediante procesos de impresión, corte, o diversos sistemas de acabado y suman alrededor de 4,000 toneladas por año.

Tendencias del consumo

En 1998, México ocupó el tercer lugar mundial en consumo de envases PET después de Estados Unidos y Brasil.

El crecimiento nacional y mundial de la demanda de PET superó desde 1995 la capacidad instalada provocando un alza considerable en los precios de la resina y favoreciendo los negocios de reciclaje de la misma para la producción de fibra textil.

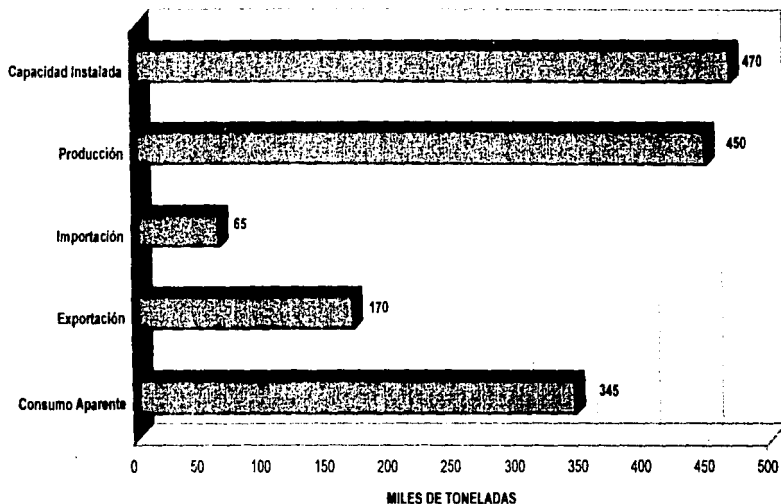
El crecimiento estimado para el año 2005 es del 16% anual lo cual alcanzaría una demanda global de 15 millones de toneladas, teniendo que aumentar la capacidad productiva actual en 4 millones que equivalen a unas 30 nuevas plantas de 130,000 toneladas cada una.

El crecimiento anual por región se estima será para Estados Unidos y Canadá del 8.5%, Europa, Medio Oriente y África 10%, Asia Pacífico 18% y México y América Latina 20%. Estas proyecciones están basadas en la sustitución de PVC y vidrio en envases para agua purificada que actualmente siguen siendo utilizados en Europa principalmente así como envases para cerveza (dos importantes cervecerías mexicanas ya están en pleno proceso de análisis de envases de PET para sus productos), conservas y alimentos en general además de que están previstas nuevas operaciones para envasado de Refrescos principalmente de los grupos FEMSA (Coca Cola) y PEPSICO (Pepsi Cola).

En México se esperan incrementos de la producción por arriba de la capacidad nominal en la planta de KOSA, y tanto la planta de SHELL como la de EASTMAN están preparadas para incrementar su capacidad si la demanda doméstica y de exportación sigue creciendo a los niveles de los últimos años.

Un factor significativo en el crecimiento del PET, particularmente en el mercado de envases, es su percepción como un material amigable con el medio ambiente. La existencia de depósitos legislados para bebidas carbonatadas, el valor elevado y desempeño del PET comparado con el Policileno de Alta Densidad quedando a la cabeza en los esfuerzos para el establecimiento de sistemas de reciclaje. El PET reciclado se utiliza en fibra para relleno, continúa siendo el material de mayor índice de reciclamiento en el mundo.

Gráfica 1.9
Capacidad instalada y mercado nacional para el PET*



Nota: En el caso de las importaciones, estas son para grados especiales de PET

* Instituto Mexicano del Plástico Industrial Anuario Estadístico del Plástico 2000, México, 2001

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

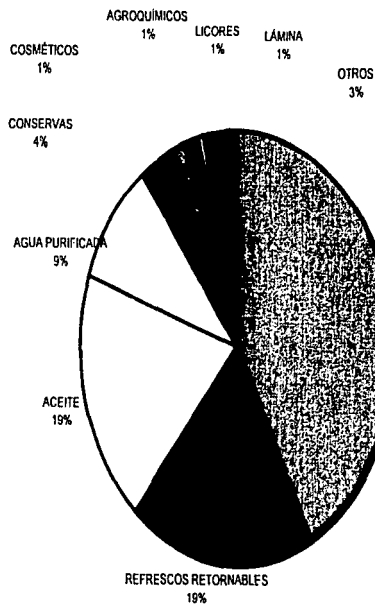


Gráfico 1.10
Segmentación del Consumo Nacional para el PET®

- REFRESCOS NO RETORNABLES
- REFRESCOS RETORNABLES
- ACEITE
- AGUA PURIFICADA
- CONSERVAS
- COSMÉTICOS
- AGROQUÍMICOS
- LICORES
- LÁMINA
- OTROS

TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN

® Ibidem

Propiedades del PET (Polietilentereftalato)

Las propiedades físicas que presenta el PET son las siguientes:

Propiedades del PET (Polietilentereftalato)

PROPIEDAD	MÉTODO	ESPECIFICACIÓN
Densidad específica	ASTM D-792	1.37
% de absorción de agua a 23 °C, durante 24 horas	D-570	0.08
Dureza Rockwell-M	D-785	106.0
Abrasión Taber mg./100 ciclos	D-638	3.0
Resistencia a la tensión Kg./cm ²	D-638	0.54
% Elongación a la tensión		300.0
Módulo de flexión, Kg./cm ²	D-790	1.16
Resistencia a la compresión, Kg./cm ²	D-695	1.3
Resistencia al corte Kg./cm ²	D-732	0.56
Modulo de flexión, Kg./cm ²	D-790	88.86
Impacto IZOD, j/m		
Ranurado a:		
23 °C		43
-40 °C		32
Sin ranurar a:		
23 °C		Sin ruptura
-40 °C		Sin ruptura
Temperatura de deflexión a		
4.7 g/cm	D-648	215
18.0 g/cm		85
Coefficiente de expansión térmico lineal * 10 ⁻⁵ /°C	D-690	72
Resistencia química		Excelente

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPÍTULO II

TÉCNICA DE LOS LÍQUIDOS PENETRANTES PARA INSPECCIÓN DE GRIETAS EN SUPERFICIES

Este mecanismo de detección fue desarrollado inicialmente en aplicaciones de metalografía como una herramienta en la detección de fisuras en partes metálicas de los alabes de turbinas, con el fin de detectar las partes dañadas antes de que se rompiesen y provocaran un accidente.

Pronto, se empezó a utilizar este método en otras áreas y materiales, lográndose detectar grietas en las superficies, rajaduras en empalmes y poros demasiado grandes en materiales tales como los metales, cerámicos y plásticos. Este método es ampliamente usado para determinar la integridad de hilos de soldadura.

Por medio de la inspección con líquido penetrante, las grietas se revelan con líneas de color (rojas principalmente debido al color del reactivo) sobre un fondo blanco.

La secuencia de los pasos básicos del proceso que se ilustra y se discute en este capítulo, es la siguiente:

1. Limpieza de la superficie donde se va a realizar la inspección
2. Aplicación de la tintura penetrante
3. Remoción del exceso del penetrante
4. Aplicación del revelador
5. Inspección de la superficie

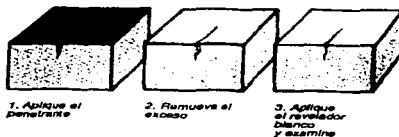


Figura 2.1 – Proceso de inspección

Las operaciones críticas dentro de este método son:

1. La remoción del exceso de penetrante
2. La aplicación del revelador

Es muy importante observar los tiempos de permanencia, temperatura y la forma de efectuar cada paso, puesto que, de no realizarse correctamente, los resultados no serían del todo confiables. Esta técnica puede efectuarse en envases tanto nuevos como usados, por el alto grado de confiabilidad en los resultados de una técnica bien aplicada.

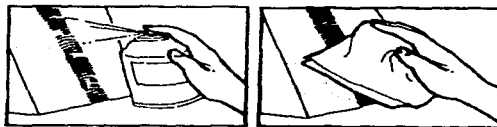
Limpeza del área

La limpieza de la superficie a analizar es esencial para el éxito del método de detección con penetrantes. La superficie y las áreas adyacentes deben estar libres de contaminantes tales como rebabas o polvo de material no integrado; en el caso de utilizarse para realizar las pruebas con envases usados, también debe de eliminarse contaminantes tales como: suciedad, pintura, aceite o grasas, con las que el envase pudiese estar sucio.

Las manchas de aceite o grasa obstruyen las grietas, bloqueando o retardando la entrada de la tincura penetrante. Usualmente estas manchas pueden ser removidas con un limpiador o removedor. Otros contaminantes como manchas de herrumbre o suciedad acumulada, absorben el penetrante creando indicadores falsos y confusos. Para remover este tipo de manchas es recomendable el uso de un cepillo.

Sin importar el método de limpieza elegido, este debe garantizar que la superficie a examinar este libre de contaminantes.

Es importante que después de la limpieza, se de el tiempo suficiente para que se evapore totalmente la sustancia removedora (en el caso de haber usado alguna) o que el área haya quedado seca (en el caso de haber limpiado sólo con agua), ya que de no hacerse así, los resultados obtenidos de las pruebas podrían ser erróneos.



1. Al limpiar sature la superficie

2. Seque y limpie con tela o toalla seca

Figura 2.2 – Limpieza de la superficie

Aplicación de la tintura penetrante

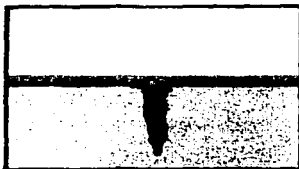
Generalmente, la tintura penetrante se encuentra en aerosol (para facilitar la aplicación de esta técnica en pruebas de campo), así se puede evitar la limpieza de brochas, derrames y la contaminación de otros materiales.

Una vez que la superficie a examinar se encuentra completamente limpia y seca, se procede a rociar el penetrante y se espera de cinco a diez minutos. Si se sospecha de la existencia de grietas apretadas, o la superficie se encuentra fría (menos de 15 °C) se recomienda aguardar durante 30 minutos. En casos donde la temperatura de la superficie oscile entre los 52 y los 95 °C, el tiempo de espera varía de acuerdo con las temperaturas, en un rango de 3 hasta 1 minuto.

Es recomendable que, en el caso de un análisis justo a la salida de la máquina de soplado, el tiempo de espera sea de 10 minutos, ya que es probable que existan grietas muy apretadas, las cuales significarían algún problema con el molde o que el enfriado de la pieza fue demasiado rápido, con lo cual el plástico podría llegar a ser quebradizo.



Cubre la superficie a examinar con penetrante rojo.



El penetrante llega a la grieta por la fuerza de capilaridad.

Figura 2.3 – Aplicación del penetrante

Remoción del exceso del penetrante

Este es un punto crítico de la técnica, la limpieza del exceso del penetrante debe ser cuidadosa para evitar que la tintura se diluya o sea perturbada la marcación de las grietas.

El penetrante se remueve de la superficie limpiándola manualmente con una toalla o tela. Primero se limpia con una tela seca y limpia para quitar de la superficie la mayoría del penetrante. Las superficies finas pueden ser limpiadas de esta manera sin requerir de ningún tratamiento adicional.

Para remover de la superficie la capa del penetrante que se hubiese podido adherir, se puede emplear una toalla humedecida con el limpiador que acompaña al penetrante y al revelador. El limpiador debe ser usado de forma escasa para evitar eliminar la evidencia de las grietas. No se debe aplicar por ningún motivo el limpiador en forma directa.

Reptase el proceso de limpiado o secado hasta que la superficie quede libre del penetrante. El penetrante es lavable con agua y puede removerse de áreas muy grandes con un rociador de agua.



El penetrante se quita de la superficie frotando con tela humedecida con limpiador/removeror



La superficie es limpia pero el penetrante queda alojado en la grieta



Humedezca la tela con el spray limpiador y quite los restos rojos



Evite los errores de limpieza. No use el spray limpiador directamente sobre la superficie para quitar el penetrante.

Figura 2.4 – Limpieza del penetrante

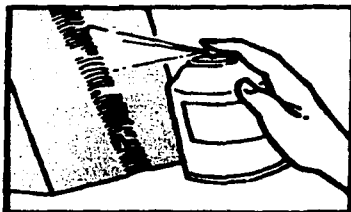
Aplicación del revelador

Es muy importante que este paso de la técnica sea realizado cuidadosamente para poder definir claramente las grietas.

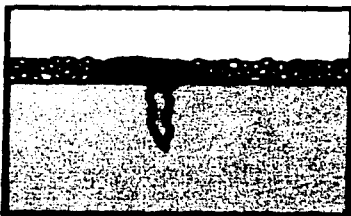
Antes de aplicar el revelador es necesario agitar bien la lata que lo contiene, para mezclar bien las partículas blancas de la suspensión. El rociador es el mejor método para la aplicación del revelador de la superficie, debido a que permite tener una superficie uniforme de las partículas sobre la misma. El objetivo de esta operación es dejar una leve capa húmeda que haga contacto con toda la superficie.

La superficie debe estar ligeramente húmeda para que el solvente volátil se junte con el penetrante alojado en las grietas y el polvo blanco acelere la salida a la superficie para que la tintura sea visible. No debe humedecerse en exceso la superficie, ya que puede diluir el penetrante retenido en las grietas; además de crear marcas débiles y confusas.

La capa uniforme de las partículas blancas del revelador deberá ser suficiente para facilitar el cauce de capilaridad para el penetrante y para que se forme un buen fondo blanco que contraste con la tintura que marca las grietas. Dos o tres aplicaciones leves del revelador son preferibles a una sola aplicación fuerte.



Aplique levemente el revelador 2-3 veces desde una distancia de 6 a 12 pulgadas para que humedezca al contacto.



Aun una pequeña cobertura de partículas blancas del revelador, por absorción, sacará hacia la superficie, el penetrante rojo alojado en las rajaduras.

Figura 2.5 - Aplicación del revelador

TELIS CON
FALLA LE ORIGEN

Inspección de las grietas

Tan pronto como haya secado el revelador (de 5 a 10 minutos), aparecerán indicaciones de las fallas (si las hay). Sin embargo, se sugiere dar otros 5 minutos más para que las grietas definan un patrón completo, antes de hacer el examen visual final y la interpretación de las indicaciones. La necesidad de dar mas tiempo para el revelado es esencial, si se sospechan rajaduras apretadas. Algún tipo de grietas sangran profusamente y el tener en control la superficie durante el revelado permite interpretar el tipo de defecto. Las líneas rojas señalan grietas, empalmes o falta de fusión. Las grietas apretadas podrán aparecer como series de puntos alineados o en curva. La porosidad se mostrará como puntos rojos dispersos. El criterio para rechazar una parte o sección será determinado por las especificaciones de calidad.

No todas las fallas son causa para rechazo. El tamaño, lugar donde aparecen, el tipo de indicación, tanto como la frecuencia en el uso y la carga de trabajo, influyen la decisión de rechazar o no la pieza.



Indicación de una falla en una soldura

*La línea en rojo
señala grieta o falta
de fusión*



*Indicación de grieta en una parte
gastada de un cigüeñal*

*Puntos rojos en línea
curva revelan grietas
apretadas*

*Puntos rojos
dispersos señalan
porosidad*

Figura 2.6 – Indicación de grietas

**TRABAJA CON
FALTA LE ORIGEN**

Remoción del revelador

Normalmente, el resto del revelador que queda en la superficie se elimina antes de utilizar la pieza o continuar el proceso. Aunque el cepillado quita el polvo, un método más efectivo es limpiar con una toalla humedecida seguido de una limpieza con una toalla seca. Después de este paso final, la superficie de la pieza queda completamente limpia y lista para el tratamiento que se le vaya a dar.

Condiciones especiales del proceso

Por las características de la tintura penetrante, es recomendable una temperatura mínima para el proceso de inspección, que es típicamente 10 °C; el trabajar con temperaturas menores requiere de mayores cuidados, ya que éstas alteran la acción del penetrante, debido a que el agua se condensa en las superficies frías, alterando el paso del penetrante, retardando el tiempo de secado y reduciendo la presión del spray rociador.

Los siguientes pasos son recomendaciones del fabricante del penetrante en el caso de encontrar trabajando sobre superficies frías:

1. Si hay condensación, limpiar y secar la superficie a examinar. De ser posible calentar la superficie de la pieza.
2. Aumentar el tiempo de permanencia del penetrante a 30 ó más minutos
3. Aplicar el revelador a una distancia mayor a la normal, para que llegue a la superficie casi seco y no humedecido.
4. Mantener el rociador algo tibio, sea con la temperatura del cuerpo o usando otros medios (como envolverlo en una toalla húmeda con agua caliente). Esto es especialmente importante con el revelador.

En el caso de superficies con altas temperaturas (mayores a 92 °C) se recomienda el uso de penetrantes especiales. El uso de estos penetrantes especialmente preparados hace posible el examen de superficies tales como la soldadura precalentada a 150 °C sin necesidad de enfriar completamente la pieza que se está soldando.

Es de especial cuidado verificar que el penetrante que se está utilizando para examinar superficies calientes tenga base de halógenos, ya que los disolventes clorinados, al contacto con altas temperaturas, producen quebraduras en las superficies y forman vapores peligrosos.

Prueba de fugas al inspeccionar grietas

Las fallas que se extienden a través de las superficies pueden ser detectadas en el proceso de aplicación del penetrante. Este procedimiento se diferencia del proceso de detección de grietas ya que el penetrante se aplica por un lado de la superficie a analizar (generalmente el interno) y el revelador se aplica en el otro (el externo) y no se debe de aplicar el paso de la remoción del penetrante.

Este procedimiento es conocido como "prueba de fuga", y es muy ventajoso para la revisión de tanques de pared delgada, tuberías y recipientes. Se aplica la tintura penetrante en la parte interna y el revelador por la parte externa. El penetrante se filtra por la grieta y cuando traspasa al otro lado, indica la falla con una marca roja sobre un fondo blanco.

El cauce de las fallas debe estar libre de contaminantes como agua o aceite. La humedad de las pruebas que usan presión de aire, puede interferir con el proceso de penetración. En todo caso, se recomienda realizar un examen con tintura penetrante previo a pruebas hidrostáticas o ultrasónicas reduciendo a un mínimo la contaminación de las grietas.

Este tipo de inspección tiene sus limitantes. Este proceso se restringe a espesores no mayores a ¼ de pulgada. El tiempo de penetración depende en parte a la forma y al pasaje de capilaridad. El Tubo angosto provee el mejor paso. La porosidad en el cauce retarda la acción del penetrante. Si el grosor de la lámina está cerca del máximo y, si hay una acción capilar deficiente, se sugiere extender el tiempo de permanencia a 30 minutos. Una segunda aplicación de penetrante puede resultar ventajosa.

La tintura penetrante se aplica a un lado de la lámina que se quiera examinar y el revelador se aplica al otro. Después de mayor tiempo de residencia, el penetrante rojo se filtra por la grieta hasta el otro lado donde se puede ver como una marca roja en contraste con el fondo blanco.



Aplique levemente el revelador 2-3 veces desde una distancia de 8 a 12 pulgadas para que humedad al contacto.

Después de mucho tiempo de permanencia el penetrante rojo se filtra por la grieta. Se ve al otro lado como una marca roja que contrasta con el fondo blanco.

Figura 2.7 – Inspección "Prueba de fuga"



CAPÍTULO III

EFFECTOS DEL STRESS CRACKING EN EL PROCESO DE EMBOTELLADO DE BEBIDAS

El fisuramiento que presenta el PET en un envase para bebidas embotelladas puede deberse a los siguientes factores:

- ❖ Deficiente proceso de fabricación del envase
- ❖ Molde mal diseñado
- ❖ Ataque de agentes químicos
- ❖ Intemperización (envejecimiento por exposición a los rayos ultravioletas y otros efectos ambientales)
- ❖ Impacto (mal uso)

El fisuramiento en los envases de bebidas, se manifiesta en forma de grietas unidireccionales superficiales de diferentes tamaños, localizadas principalmente en zonas de mayor contacto y de mayor esfuerzo por trabajabilidad de la botella.

Con estas zonas, nos referimos a aquellas en las cuales el plástico se encuentra sujeto a mayores esfuerzos a la tensión, como es el caso de la base de los envases; en el caso que nos ocupa, el punto de inyección de las botellas se encuentra en la base. Este punto suele ser el punto más frágil de la botella y también el que sufre mayores esfuerzos a la tensión.

Los métodos comúnmente empleados para determinar el stress cracking son los sugeridos por la norma ASTM E647-00 "Test method for measurement of fatigue Crack Growth"[⊗]. No existiendo una norma específica para el análisis de envases de PET, usualmente se emplean los procedimientos de la norma ASTM D2561-95(2001) "Standard Test Method for environmental Stress-Crack Resistance of Blow Molded Polyethylene Containers"[⊗] como un estándar para evaluación.

[⊗] Ver Apéndice

En el proceso de embotellado de bebidas, en el que se utilizan envases con fisuras, se corre el riesgo de sufrir accidentes que pueden ser desde ligeros hasta mayores. Se consideran como accidentes ligeros aquellos en los cuales el líquido se fuga a través de las fisuras o la fuga del gas de las bebidas gaseosas; como defectos mayores se consideran aquellos que producen el estallamiento de la botella por el punto donde originalmente pudo existir una grieta o fisura

Por lo anterior mencionado, es de crucial importancia la detección de estos defectos desde el proceso de moldeo, para determinar la factibilidad de uso de un lote de envases, antes de que estos sean llenados.

Técnica para la detección de Stress Cracking en envases de PET de bebidas embotelladas

Antecedentes

El desarrollo de los plásticos indujo al empleo de recipientes para contener bebidas gaseosas y potables, esta situación se debe, entre otras causas, al menor precio de los recipientes de plástico con respecto al vidrio y a la durabilidad de los mismos.

Con este cambio, aparecieron los primeros problemas, algunas botellas se tenían que desechar por mal aspecto, otras se rompían en la planta de llenado, durante el proceso de distribución o con el usuario final del producto; esto ocasionaba que los envases no sobrevivieran al tiempo estimado de uso, y por lo tanto el ahorro no parecía ser el esperado; a pesar de esto y, tomando en cuenta el abatimiento de costos que el uso de los plásticos generaba, era necesario buscar alguna solución. Fue en este punto cuando las compañías embotelladoras se dieron a la tarea de encarar y resolver estos problemas.

Objetivo

Valorar la solución de lavado (limpieza) de las botellas en planta, los lubricantes de las cadenas transportadoras de las botellas en el proceso de envasado; así como la calidad del polímero PET, sujeto a esfuerzos en el proceso de su fabricación.

Desarrollo

El primer intento que se realizó para encontrar una solución al problema, fue verificar si los agentes de limpieza de los envases usados o las condiciones para el acondicionamiento de los envases previo al embotellamiento, no eran los causantes de los defectos.

Con este fin, las empresas embotelladoras comenzaron a canalizar sus esfuerzos para evaluar los efectos de las sustancias utilizadas en estos procesos; el resultado obtenido indicaba que, en la mayor parte de los casos, los agentes de limpieza no inducían falla alguna en los envases; sin embargo, seguían apareciendo fisuras en los envases; fue durante el desarrollo de estos trabajos cuando empezaron a aparecer diversos métodos para la detección del stress cracking en los envases de plástico.

Posteriormente se trabajó en recipientes nuevos, las diversas técnicas empleadas lograron demostrar presencia de fisuras en los mismos, esto demostró que dichas fisuras provenían de un proceso de moldeo deficiente.

Sin embargo, estas técnicas demostraron ser poco prácticas; ya que aunque demostraban la presencia del stress cracking tanto en envases usados como en los nuevos, el tiempo de corrimiento de las mismas era muy largo, requerían equipos muy costosos o eran demasiado laboriosas.

Tradicionalmente, la técnica de líquidos penetrantes se ha utilizado en la detección de defectos en materiales metálicos; la aportación que se pretende realizar en el presente trabajo es la difusión del uso de esta técnica en materiales poliméricos y específicamente su aplicación en la detección del fisuramiento, en los recipientes plásticos utilizados para la contención de bebidas gaseosas y potables, con el objetivo principal de evitar accidentes o daños físicos a los usuarios finales del producto y minimizar los problemas de mermas que se generan por este renglón a las industrias embotelladoras que utilizan envases de PET o policarbonato.

Clasificación de los envases

Las plantas embotelladoras de bebidas gaseosas utilizan dos tipos de recipientes de PET para el embotellado de bebidas; estos recipientes se clasifican principalmente como

RETORNABLES y NO RETORNABLES; para efectos del uso de esta técnica, y por la importancia que tiene en el abatimiento de costos, se estudiarán los envases retornables, de los cuales, se tomarán dos grupos que se identificaron como nuevos y usados, para poder detectar si los procesos de lavado y acondicionamiento de las bebidas son los que provocan el fisuramiento o este problema se origina por defectos en el moldeo.

Ciclo de envasado

Las plantas embotelladoras de bebidas, reciben continuamente recipientes nuevos y usados; éstos últimos son sometidos a inspección visual para determinar si es viable utilizarlos o deben de ser desechados.

Se calcula que la vida útil de un envase será de 25 a 35 ciclos, cada uno de los cuales comprende las siguientes etapas:

- ❖ Recepción de envase en planta
- ❖ Lavado de los envases
- ❖ Supervisión visual de los envases
- ❖ Llenado del producto y sellado del envase
- ❖ Distribución y reparto
- ❖ Consumo
- ❖ Retorno a la planta

Recepción del envase en planta

El envase llega a la planta colocado en las cajas de distribución a bordo de los camiones repartidores de la empresa. Una vez descargado el camión, los envases son arrojados a una tolva distribuidora que los va orientando para la entrada de la banda del proceso de lavado. En esta parte del proceso, los envases tienden a golpearse entre sí. Este es uno de los puntos donde pueden llegar a presentarse fisuras.

Lavado de los envases

A lo largo del proceso de lavado, los envases se exponen a la acción de varios agentes químicos que por su función se identifican de la siguiente manera:

AGENTE QUIMICO	FUNCIÓN
Lubricante - antioxidante	Lubrica la cadena transportadora de los envases y evita en la medida de lo posible, el desgaste de las botellas por abrasión
Solución de lavado (NaOH a concentración específica)	Se utiliza para el lavado y la esterilización de los envases. Ayuda a remover cualquier impureza adherida a las paredes del envase.
Aditivos para la solución de lavado	Coadyuvan en el lavado y la esterilización de los envases.

Supervisión Visual

Una vez que los envases han sido lavados, pasan por una estación de inspección, donde se determina si los envases están en buenas condiciones para ser llenados y si han quedado bien limpios. Aquellos que no cumplen con las características necesarias, son removidos de la línea y dependiendo del caso, son enviados a destrucción o se regresan al inicio del ciclo de lavado.

Llenado y Sellado

Los envases pasan por máquinas llenadoras rotativas o lineales. Estas máquinas pueden ser de un solo paso, es decir que en una sola inyección llenan el envase, o de varios pasos, o que se requiere de varias inyecciones para llenar el envase. Estas últimas suelen ser las más frecuentes por su alta velocidad de llenado (no olvidemos que estos productos tienen una alta demanda). Inmediatamente se deben de colocar la tapas para evitar fugas del gas y pérdidas de propiedades del producto. Este taponado también puede ser realizado en una o varias etapas. Posteriormente, el producto es lotificado y colocado en las cajas de plástico en las que será distribuido.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Distribución y Reparto

Debido a los altos volúmenes de piezas producidas, resulta poco práctico almacenar el producto terminado por mucho tiempo, por lo que una vez que sale de producción, es común que sea enviado a los centros de distribución y reparto de las distintas compañías. En este trayecto, el producto puede llegar a presentar problemas si los envases presentan imperfecciones. Estos problemas pueden ir, desde la fuga del gas de la bebida o del mismo líquido del envase, hasta la explosión del mismo. Todas estas mermas generan importantes pérdidas económicas a la empresa, por lo que es fundamental que éstas se reduzcan al mínimo posible.

Consumo

Una vez llegados al punto de venta, y a las manos del consumidor, los envases son vaciados. En este punto los envases pueden regresar rápidamente al ciclo productivo o pueden llegar a permanecer almacenados por tiempos indefinidos (que van desde las horas a los meses).

Estas condiciones de almacenamiento generalmente no son las mejores que pueden existir, llegándose a dar los casos donde los envases están en contacto con agua, solventes u otros materiales. Por otro lado, los usuarios finales no son tan cuidadosos con el envase una vez que este está vacío.

Retorno a la planta

El retorno a la planta generalmente se realiza a través de los centros de venta, donde el envase vacío es sustituido por uno lleno. Este es el punto donde reinicia el ciclo para algunos envases, mientras que para otros es el último viaje que realizan antes de ser enviados a destrucción.

Los envases que son enviados a destrucción son generalmente molidos, y el plástico puede ser fundido nuevamente y utilizado para otras aplicaciones, pero no puede ser utilizado nuevamente para contener alimentos.

Parte Experimental

Muestras

La técnica para la detección de los daños producidos en los recipientes de plástico PET puede ser utilizada indistintamente en envases nuevos o usados, ya que el fisuramiento puede presentarse después de cierto tiempo de uso.

Para la detección de los daños producidos en los recipientes de plástico PET, por la acción de la solución de lavado, desengrasantes y lubricantes de la cadena transportadora, es preciso utilizar muestras nuevas, vacías y llenas con la bebida.

La aplicación de esta técnica en recipientes nuevos, permite realizar ó verificar el control de calidad de su manufactura; con el fin de tener la repetitividad del proceso, se deben utilizar un mínimo de cinco (5) y un máximo de diez (10) piezas, en condición vacío y lleno con la bebida.

En el caso de envases usados, se debe de tomar el mismo número de muestras, con el fin de determinar si estos envases podrían regresar a la calle con producto terminado. También se debe muestrear envases llenos y vacíos.

Materiales

Los materiales utilizados para el desarrollo de la técnica son los siguientes:

- ❖ Penetrante Visible
 - Penetrante en spray
 - Limpiador / removedor
 - Revelador en spray
- ❖ Trozo de tela o franela
- ❖ Agua
- ❖ Cámara fotográfica (opcional)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Características de los materiales

Material	Características
Líquido penetrante visible	Los materiales del líquido penetrante deben cumplir con las especificaciones y requerimientos nucleares y aeroespaciales de ASME, la certificación deberá ser solicitada al proveedor, para esta técnica se utilizó el de tipo ecológico.
Trozo de Tela o Franela	Se debe emplear un trozo de tela que no desprenda residuos de ningún tipo (hilo, pelusa, etc.)
Agua	Con el fin de lavar la superficie a evaluar se debe utilizar agua destilada con pH de siete (7), el uso de agua con pH diferente puede interferir con los resultados de la prueba.
Cámara Fotográfica	Se utiliza para el registro e identificación del estado de las muestras en todas las etapas del proceso de detección, a saber: <i>Muestra original; Muestra aplicada con el penetrante y Muestra Ensayada.</i>

Para efectuar la prueba de resistencia del PET a la sosa usada en el proceso del lavado de las botellas, se utiliza una solución de sosa al 2% en peso máximo (esta solución es utilizada para remover cualquier impureza que se pueda adherir a las superficies de las botellas).

Para efectuar la prueba de resistencia del PET a la acción de los agentes lubricantes empleados en las bandas transportadoras se efectúa la prueba con los lubricantes que la compañía embotelladora utiliza o desarrolla.

Adicionalmente se realiza una prueba mixta; la cual refiere a la utilización de una mezcla de solución de lavado con el lubricante.

Procedimiento

La inspección de los recipientes de PET con líquido penetrante, como ya se dijo, consiste en revelar los defectos del envase sobre un fondo blanco, para poder realizar una

evaluación adecuada, se deben de reproducir las condiciones reales del proceso para los envases. Con este fin se propuso el siguiente procedimiento:

Los envases son sumergidos durante 16 horas en una solución al 2% en peso de sosa, manteniéndolos a una temperatura de 60 °C. Una vez transcurrido el tiempo, se retiran los envases y se hace una inspección del fondo del envase con la Técnica de Líquidos Penetrantes (ver un poco mas adelante).

Posteriormente son sumergidos en la solución lubricante por 72 horas a una temperatura de 38 °C. Nuevamente se realiza inspección de los envases – tanto visualmente como por la Técnica de Líquidos Penetrantes.

Para el siguiente paso, se introducen las piezas en un horno durante 4 horas y se mantienen a 60 °C. Una vez transcurrido este tiempo, las piezas deben ser puestas en un refrigerador por 3 horas a una temperatura de 3 °C. Cuando las piezas se retiran del refrigerador, se vuelven a analizar sus fondos con la técnica de líquidos penetrantes.

Por último, las piezas son sometidas a baño en una mezcla de las soluciones con sosa y lubricante. Este baño debe durar 24 horas y se efectúa a temperatura ambiente. Se vuelven a analizar la piezas con la Técnica de Líquidos Penetrantes.

Técnica de Líquidos Penetrantes

Inicialmente hay que limpiar muy bien el fondo del envase. Esto se puede realizar utilizando un limpiador –para este estudio se utilizó agua destilada con un pH neutro, pero en el mercado existen soluciones limpiadoras con un gran poder de penetración. Después, se secó con un trapo de franela evitando dejar áreas húmedas.

El proceso de limpieza es importante, ya que de existir manchas de aceite o grasa, éstas podrían obstruir las grietas, mientras que las costras de mugre o manchas de pintura podrían arrojar resultados erróneos.

Posteriormente se rocía la superficie a estudiar con el líquido penetrante. Este líquido se deja reposar en la superficie por 5 minutos, con la finalidad de que si existen grietas, éste penetre en ellas por capilaridad. En este caso se utilizó el Penetrante Dabl-Chek DP-51 de

Sherwin. El color de este penetrante es rojo, lo cual ayuda a detectarlo en cualquier envase disponible en el mercado.

Una vez que han pasado de 5 a 10 minutos de la aplicación del penetrante, se debe remover manualmente la capa que quedó adherida a la superficie utilizando el trapo de franja. Este es un procedimiento crítico, el cual debe ser llevado a cabo cuidadosamente, para prevenir que el penetrante se diluya o sea perturbada la marcación de las grietas.

Ahora sí, con la superficie limpia, se procede a la aplicación del revelador en la base de la botella. Se debe de agitar bien la lata del spray revelador para que la suspensión se mezcle. La forma de aplicación es mediante el rociador, para que el solvente volátil se evapore y las partículas suspendidas se adhieran a la superficie. Si, en la superficie a analizar, queda una superficie ligeramente húmeda, quiere decir que el proceso se realizó de forma satisfactoria. Una capa uniforme de revelador permite un cauce de capilaridad para el líquido penetrante, el cual será sacado por absorción de las grietas por las partículas del revelador, las cuales se teñirán de color rojo —el mismo del penetrante— Además, al ser blanco el color del revelador se da un buen contraste, el cual facilita la detección de las grietas. Existen dos tipos de reveladores: uno con solvente base alcohol y otro más con solvente base halogenada (como cloro y bromo). En el caso de este estudio se utilizó el Revelador D-100 de Sherwin base alcohólica. La evaporación de este solvente es más lenta que la del halogenado, pero brinda una mayor sensibilidad para las grietas más pequeñas.

Una vez que el revelador ha secado y el penetrante ha sido absorbido, podrá determinarse la existencia de fallas, por las indicaciones de las mismas que dejaría el penetrante.

Para el registro e identificación de las piezas, puede utilizarse una cámara fotográfica.

Tabla No. 1
Resultados Obtenidos en ensayos realizados en botellas de PET Nuevas Vacías

Ensayo No.	Identificación	Estado de la muestra	Envejecimiento en solución sosa al 2% 16 H @ 60°C	Envejecimiento en lubricante 72 H @ 38°C	Choque Térmico 1 ciclo 4 H @ 60°C 3H @ 3°C	Envejecimiento en lubricante y sosa (Combinado)
1	020411-01	Vacio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio
2	020411-02	Vacio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio
3	020411-03	Vacio	Sin cambio	Sin cambio	3 ciclos sin cambio	Sin cambio
4	020411-04	Vacio	Sin cambio	Sin cambio	3 ciclos sin cambio	Sin cambio
5	020411-05	Vacio	Sin cambio	Sin cambio	5 ciclos sin cambio	Con ligero Stress Cracking
6	020411-06	Vacio	Sin cambio	Sin cambio	5 ciclos sin cambio	Sin cambio
7	020415-01	Vacio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio	Con ligero Stress Cracking
8	020415-02	Vacio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio
9	020415-03	Vacio	Sin cambio	Sin cambio	3 ciclos sin cambio	Sin cambio
10	020415-04	Vacio	Sin cambio	Sin cambio	3 ciclos sin cambio	Sin cambio
11	020415-05	Vacio	Sin cambio	Sin cambio	5 ciclos sin cambio	Sin cambio
12	020415-06	Vacio	Sin cambio	Sin cambio	5 ciclos sin cambio	Sin cambio

**TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN**

Tabla No. 2
Resultados Obtenidos en ensayos realizados en botellas de PET Nuevas Llenas

Ensayo No.	Identificación	Estado de la muestra	Envejecimiento en solución sosa al 2% 16 H @ 60°C	Envejecimiento en lubricante 72 H @ 38°C	Choque Térmico 1 ciclo 4 H @ 60°C 3H @ 3°C	Envejecimiento en lubricante y sosa (Combinado)
1	020419-01	Lleno	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio
2	020419-02	Lleno	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio
3	020419-03	Lleno	Sin cambio	Sin cambio	3 ciclos sin cambio	Sin cambio
4	020419-04	Lleno	Sin cambio	Sin cambio	3 ciclos sin cambio	Sin cambio
5	020419-05	Lleno	Sin cambio	Sin cambio	5 ciclos sin cambio	Sin cambio
6	020419-06	Lleno	Sin cambio	Sin cambio	5 ciclos sin cambio	Sin cambio
7	020423-01	Lleno	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio
8	020423-02	Lleno	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio
9	020423-03	Lleno	Sin cambio	Sin cambio	3 ciclos Ligero Stress cracking	
10	020423-04	Lleno	Sin cambio	Sin cambio	3 ciclos sin cambio	Sin cambio
11	020423-05	Lleno	Sin cambio	Sin cambio	5 ciclos sin cambio	Con Ligero Stress Cracking
12	020423-06	Lleno	Sin cambio	Sin cambio	5 ciclos sin cambio	Sin cambio

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla No. 3
Resultados Obtenidos en ensayos realizados en botellas de PET Usadas Vacías

Ensayo No.	Identificación	Estado de la muestra	Envejecimiento en solución sosa al 2% 16 H @ 60°C	Envejecimiento en lubricante 72 H @ 38°C	Choque Térmico 1 ciclo 4 H @ 60°C 3H @ 3°C	Envejecimiento en lubricante y sosa (Combinado)
1	020429-01	Vacio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio
2	020429-02	Vacio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio
3	020429-03	Vacio	Sin cambio	Sin cambio	3 ciclos sin cambio	Con Ligero Stress Cracking
4	020429-04	Vacio	Sin cambio	Sin cambio	3 ciclos sin cambio	Sin cambio
5	020429-05	Vacio	Sin cambio	Sin cambio	5 ciclos sin cambio	Sin cambio
6	020429-06	Vacio	Sin cambio	Sin cambio	5 ciclos Cracking	
7	020503-01	Vacio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio	Con Ligero Stress Cracking
8	020503-02	Vacio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio
9	020503-03	Vacio	Sin cambio	Sin cambio	3 ciclos sin cambio	Sin cambio
10	020503-04	Vacio	Sin cambio	Sin cambio	3 ciclos sin cambio	Con Ligero Stress Cracking
11	020503-05	Vacio	Sin cambio	Sin cambio	5 ciclos sin cambio	Sin cambio
12	020503-06	Vacio	Sin cambio	Sin cambio	5 ciclos sin cambio	Sin cambio

**TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN**

Tabla No.4
Resultados Obtenidos en ensayos realizados en botellas de PET Usadas Llenas

Ensayo No.	Identificación	Estado de la muestra	Envejecimiento en solución sosa al 2% 16 H @ 60°C	Envejecimiento en lubricante 72 H @ 38°C	Choque Térmico 1 ciclo 4 H @ 60°C 3H @ 3°C	Envejecimiento en lubricante y sosa (Combinado)
1	020507-01	Lleno	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio	Cracking Total
2	020507-02	Lleno	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio
3	020507-03	Lleno	Sin cambio	Sin cambio	3 ciclos sin cambio	Sin cambio
4	020507-04	Lleno	Sin cambio	Sin cambio	3 ciclos sin cambio	Sin cambio
5	020507-05	Lleno	Sin cambio	Sin cambio	5 ciclos sin cambio	Con ligero Stress Cracking
6	020597-06	Lleno	Sin cambio	Sin cambio	5 ciclos sin cambio	Sin cambio
7	020513-01	Lleno	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio	Con ligero Stress Cracking
8	020513-02	Lleno	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio
9	020513-03	Lleno	Sin cambio	Sin cambio	3 ciclos sin cambio	Sin cambio
10	020513-04	Lleno	Sin cambio	Sin cambio	3 ciclos sin cambio	Sin cambio
11	020513-05	Lleno	Sin cambio	Sin cambio	5 ciclos sin cambio	Sin cambio
12	020513-06	Lleno	Sin cambio	Sin cambio	5 ciclos sin cambio	Con ligero Stress Cracking

**TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN**

CAPÍTULO IV

DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Análisis de Resultados

Los envases a los cuales se aplicaron los distintos procesos, tanto de lavado como de envejecimiento, no debían presentar Stress Cracking inicialmente. Esta verificación tuvo que ser realizada, ya que de haberse presentado fisuras, estos no hubiesen servido a los fines que en este estudio se persiguen. En el caso de los envases usados, hubo que desechar dos de los envases recibidos, ya que presentaban fisuras (muy ligeras en uno de los casos y severas en el otro). Estas fisuras pueden deberse al uso que esas botellas habían recibido de usuarios anteriores.



Figura 4.1 – Muestras 020411-01 a la 020411-03 antes de iniciar proceso de lavado y envejecimiento

Inicialmente las muestras fueron introducidas durante 16 horas en una solución de sosa al 2% en peso a una temperatura de 60 °C. Estas condiciones reflejan aproximadamente 20 ciclos de lavado a las condiciones en las que éstas se realizan en la planta embotelladora. Cabe mencionar que de haber sido mayor la concentración de sosa utilizada, esta hubiera atacado al polímero, provocando grietas y desgastamiento de las piezas.

Ninguna pieza mostró fisuras en esta etapa; esto demuestra que este proceso no provoca la aparición de cracking en los envases siempre y cuando se cuida la concentración de la solución de lavado.

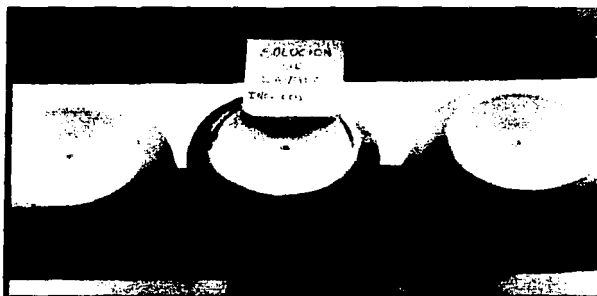


Figura 4.2 – Piezas con revelador aplicado para verificación posterior a lavado con sosa

Posteriormente las piezas fueron introducidas en una solución en la cual se mezclaron agua y los lubricantes utilizados para las bandas transportadoras. Las muestras se mantuvieron en esta solución durante 72 horas a una temperatura de 38 °C. Nuevamente, las piezas no presentaron cracking, demostrándose así que los lubricantes y grasas utilizados no provocan la aparición de fisuras. Sin embargo, no fue posible concluir si la fricción de los envases con las bandas provoca la aparición de defectos en el cuerpo de los mismos.

Las condiciones de esterilización y secado de las botellas podrían llegar a promover la aparición de fisuras en las áreas de mayor esfuerzo de los envases, especialmente en el fondo, por lo que fue necesario simularlas para poder estudiar sus efectos en las muestras. Con este fin, se introdujeron las piezas durante 4 horas en una mufla a 60 °C seguido de 3 horas en un refrigerador a 3 °C. Para poder contribuir al proceso de envejecimiento de las muestras, se incrementó el número de ciclos de choque térmico; de uno a tres ciclos, para dos piezas del lote y a cinco ciclos a otras dos.



Figura 4.3 – Muestra 020419-04 a la que se acaba de aplicar líquido penetrante

En esta etapa sólo se observó cracking en dos piezas. (020423-03 y 020429-06). En la Figura 4.4, se observa la fisuración de la muestra 020429-06, la cual se puede ver indicada por los rastros de color sobre el penetrante.



Figura 4.4 – Muestra 020429-06; las fisuras fueron provocadas por el choque térmico

Es importante mencionar que ambas piezas fueron sometidas a ciclos múltiples de choque térmico. En el primero de los casos -020423-03- se trató de una botella nueva, y la presencia de este defecto puede deberse principalmente a una imperfección en el soplado de la botella. En el segundo caso -020429-06- se observaron fuertes problemas de fisuración en el recipiente, el cual no era nuevo, después del 5 ciclo de lavado; se desconoce el historial previo de este recipiente, por lo que es probable que ya llevase algún tiempo en el mercado antes de que se ejecutaran las pruebas.

En ambos casos, la Técnica de Líquidos penetrantes demostró claramente la presencia de grietas en ambos envases como se puede ver en la Figura 4.4.

Finalmente, se sometió a las muestras restantes a un proceso de envejecimiento acelerado en el cual se sumergieron durante 24 horas en una mezcla de la solución de lavado junto con la solución que contenía las grasas lubricantes.

Los resultados observados en esta etapa, confirman que la continua exposición de los envases a los agentes lubricantes y a las soluciones de lavado, así como las diversas condiciones a los que son expuestos, son factores que provocan indudablemente la aparición de fisuras.

De las 46 pruebas realizadas, 10 piezas presentaron fisuras -lo que constituye 21.73% de la muestra- y se presentó una mayor incidencia en los envases usados con 7 casos. Sin embargo, después de todas las pruebas realizadas, para este momento los envases han superado mas de 25 ciclos de vida, adicionales a los que pudiesen haber tenido en el caso de los envases usados.

De especial atención fue la muestra 020507-01, la cual presentó una gran fisura transversal que casi atravesaba de un lado al otro el envase, así como otro par de fisuras bastante pronunciadas que venían de la parte exterior a la parte interior de la base de la botella. Al solo habersele aplicado un solo ciclo de choque térmico, se puede suponer que esta era la pieza más vieja del lote de piezas usadas y que por ello no resistió mas que las otras o que esta pieza tenía problemas de pared delgada desde que fue soplada.

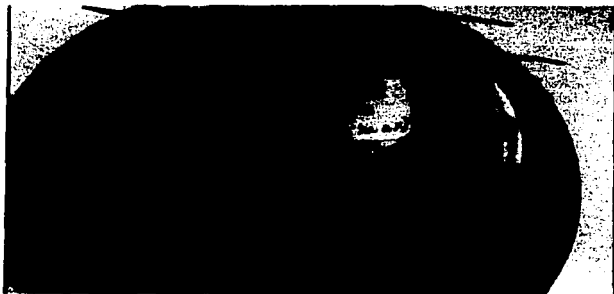


Figura 4.5 – Muestra 020507-05. Se puede observar una larga fisura indicada en color rojo que va por la mitad de la circunferencia de la base



Figura 4.6 – Muestra 020507-01 La indicación con el penetrante muestra la aparición de una fisura



Figura 4.7 – Muestra 020415-01. Las flechas muestran las grietas indicadas por el penetrante en color rojo



Figura 4.8 – Piezas de izquierda a derecha: 020513-01,
020429-04 , 020423-05

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

ESTA TESIS NO SALDRÁ
DE LA BIBLIOTECA

En la pieza marcada con el número 1 de la Figura 4.8 -020423-05- se observa un aro de color rojo en la parte interna del fondo de la botella. Este aro de color rojo es una indicación de grietas que aparecieron después del ciclo de envejecimiento.

La pieza marcada con el número 2 de la misma Figura 4.8 -020429-04- se coloca como testigo del estado que hubieron de presentar las piezas de no haber tenido grietas.

La pieza marcada con el número 3, también de la Figura 4.8 -020513-01-, presenta el mismo problema que la pieza número 1, solo que en esta pieza, el aro es mas grueso, lo que indica que las grietas encontradas son mayores.

Aunque es importante mencionar que en 10 de los 46 casos estudiados aparecieron grietas, para el momento en que estas aparecieron, la mayor parte de las botellas ya habían superado los 25 ciclos de lavado, especialmente en para los envases usados; hay que recordar que las condiciones de las distintas pruebas realizadas simulan los 25 ciclos y que el tiempo de vida estimado para una botella no es mayor.

La mayor incidencia en la aparición de grietas se presentó en los envases usados -6 casos. Como se comentó anteriormente, es prácticamente imposible controlar las condiciones a las que son sometidos las botellas por parte de los consumidores del producto final, por lo que tampoco se conoce el historial de estas 6 muestras; de conocerse esta información, podría determinarse la causa que provocó la aparición de las grietas.

En cuanto a los envases nuevos, en 3 de los 4 casos en los que se presentaron -020411-05, 020423-03 y 020423-05- las grietas empezaron a aparecer después de varios ciclos de choque térmico -3 ciclos para las dos primeras piezas y 5 para la última- lo que supone que los defectos aparecieron por agotamiento de los envases tras completar sus ciclos de vida.

El otro envase nuevo que presento grietas -muestra 020415-01- presenta una fisura pronunciada en la base, al ser un envase nuevo, se puede suponer que el defecto se originó por imperfecciones en el proceso de soplado, sin embargo, esa grieta se presentó después de los ciclos de choque térmico -esto es, al final del proceso de inspección.

En todos los casos analizados, la Técnica de Líquidos Penetrantes arroja resultados positivos, ya que fue capaz de detectar la presencia de grietas y fisuras, tanto en los envases nuevos como en los usados, por lo que ha demostrado ser una herramienta útil para la detección de este tipo de defectos, tanto a nivel planta de soplado, como a nivel planta embotelladora.

CONCLUSIONES

La evidencia encontrada, indica que la mayor parte de los envases no presentan fisuras ocasionadas por los procesos de lavado y acondicionado a los que son sometidos en la planta embotelladora, siempre y cuando las condiciones en las que estas operaciones se realicen sean controladas adecuadamente. Un ejemplo de estas condiciones es la concentración de la solución de lavado, ya que al exceder el 2% en peso la sosa afectará el polímero que forma la botella.

Otra de las fuentes que pueden originar problemas de Stress Cracking en las botellas, son los defectos en el soplado de las mismas, ya que problemas como pared delgada, excesiva porosidad o micro-fisuras, pueden promover la aparición posterior de grietas prematuras, las cuales le restarán al envase su funcionalidad y tiempo de vida. Por ello, es importante que en el proceso de soplado, las condiciones sean cuidadosamente controladas.

Una vez que los envases dejan la planta embotelladora rumbo al mercado, no es posible controlar el manejo que estos recibirán por parte de los usuarios, por lo que la importancia de la inspección recibo en la planta embotelladora se incrementa, dado que el volumen requerido es grande y la velocidad de respuesta dentro de este proceso debe ser muy rápida, es recomendable tener un procedimiento que ayude a facilitar la inspección de los envases en forma rápida y eficaz.

Como se ve dentro de la parte experimental, las evidencias encontradas, conducen a considerar a la Técnica de Líquidos Penetrantes para la detección de grietas y fisuras en la superficie de las botellas, como una excelente opción ya que es capaz de trabajar por igual en envases nuevos y usados, por lo tanto se recomienda su utilización dentro de los procesos de control de calidad durante la manufactura de las botellas y en el proceso de inspección recibo de los envases a la planta embotelladora.

La aplicación de la Técnica de Líquidos Penetrantes en la detección de fisuras en recipientes PET utilizados para el embotellado de bebidas gaseosas es bastante sencilla, y arroja resultados confiables en corto tiempo, con un mínimo consumo de materiales, sencilla capacitación y a un precio accesible.

GLOSARIO DE TÉRMINOS

Acrónimos

ASTM	Amerian Society of Testing and Materials (Sociedad Americana de Pruebas a Materiales)
BHET	bis-(2-hidroxietyl)-terefalato
DMT	Dimetilenterefalato
IMP	Instituto Mexicano del Petróleo
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada)
OE	Oxido de Etileno
PBT	Polibutilénterefalato
PEN	Polietilénnaftalato
PET	Polietilénterefalato (PETE en USA y PETF en Alemania)
PTT	Politrimetilénterefalato
TPA	Acido Tereftálico

Definiciones

Stress Cracking	Aparición de fisuras en los puntos de mayor tensión en la estructura de una superficie.
-----------------	---

APENDICE

Normas ASTM involucradas con el Stress Cracking

A continuación se presenta un extracto de las normas de la ASTM relacionadas con el Stress Cracking y con el objeto de estudio de esta tesis.

NORMA E647-00: Método Estándar para la medición de la tasa de crecimiento de grietas por fatiga

Desarrollado por el Subcomité: E08.06
Libro de Normas, volumen 03.01

1. Alcance

- 1.1 Este método de prueba cubre la determinación de Stress Cracking por fatiga desde proporciones cercanas al casi-umbral hasta K_{max} de inestabilidad controlada. Los resultados son expresados en términos del rango del factor de intensidad (K), definido por la teoría de elasticidad lineal.
- 1.2 Varios procedimientos de prueba son proporcionados. El procedimiento óptimo a seguir se debe elegir dependiendo de la magnitud del Stress Cracking que se quiera medir.
- 1.3 Los materiales que pueden ser probados por este método no están limitados por el espesor o por su fuerza, siempre y cuando las muestras tengan el grosor suficiente para no doblarse y sean lo suficientemente planas para permanecer predominantemente elásticas durante las pruebas.
- 1.4 Se proporciona un rango de tamaños de muestras con dimensiones proporcionalmente planas, pero el tamaño es variable y se ajustará según la fuerza de ruptura aplicada. El grosor de la muestra variará dependiendo del tamaño de la superficie plana.
- 1.5 En los Anexos A1 y A3 se presentan los resultados para varias muestras y configuraciones para las pruebas. Condiciones diferentes para las muestras a las contenidas en este método pueden ser utilizadas siempre y cuando sea conocida la calibración del factor de intensidad de tensión y que las muestras tengan una superficie plana que permita que permanezcan predominantemente elásticas durante las pruebas.

- 1.6 La tensión residual puede influenciar significativamente los datos del Stress Cracking, particularmente cuando los factores de tensión son bajos y las proporciones de tensión son bajas, aunque tales variables no están incorporadas en el cálculo de K.
- 1.7 Los valores están reportados en unidades del Sistema Internacional y deben ser considerados como estándar. Los valores entre paréntesis se proporcionan como referencia.
- 1.8 Esta norma está dividida en dos partes principales:

La primera parte da información general acerca de las recomendaciones y requisitos para determinar el rango de fatiga por Stress Cracking.

La segunda parte se compone de anexos que describen los requisitos especiales para varias configuraciones de muestras, requisitos especiales para realizar las pruebas en ambientes acuosos, y procedimientos no visuales para la determinación del tamaño de grietas.

Adicionalmente, los apéndices cubren técnicas para el cálculo de da/dN , determinación de la fuerza de apertura de la grieta, y pautas para medir el crecimiento de pequeñas grietas ocasionadas por fatiga.

A continuación se lista información general y requisitos comunes a todos los tipos de muestras

	Sección
Documentos de referencia	2
Terminología	3
Índice	4
Significados	5
Aparatos	6
Características de las muestras, tamaño y preparación	7
Procedimiento	8
Cálculos e interpretación de resultados	9
Informe	10
Precisión y predisposición	11
Requerimientos especiales para pruebas en medios acuosos	Anexo A4
Guías para determinar el tamaño de la grieta	Anexo A5
Guías para la determinación por potencial eléctrico del tamaño de fisura	Anexo A6
Recomendación de técnicas para la disminución de datos	Apéndice X1
Prácticas recomendadas para la determinación de fuerza de apertura de grietas por fatiga.	Apéndice X2
Guías para la medición de la tasa de crecimiento de pequeñas fisuras ocasionadas por fatiga.	Apéndice X3

- 1.9 Requerimientos especiales para la preparación de muestras aparecen en el siguiente orden:

Muestras para tensión compacta	Anexo A1
Muestras para tensión intermedia	Anexo A2
Muestras excéntricas para ruptura por tensión en un solo borde	Anexo A3

- 1.10 Esta norma no pretende indicar todas las disposiciones de seguridad, si hubiese alguna, asociada con su uso. Es responsabilidad del usuario establecer estándares de seguridad e higiene apropiadas y determinar la aplicación de medidas regulares previas a su uso.

NORMA D2561-95(2001): Método de la Prueba estándar para resistencia a rupturas por agotamiento en condiciones ambientales para recipientes de polietileno moldeados por sopleo

Desarrollado por el Subcomité: D20.20
Libro de Normas, volumen 08.02

1. Alcance

- 1.1 Bajo ciertas condiciones de tensión, y en presencia de ambientes tales como jabones, agentes lubricantes, aceites o detergentes, los recipientes de polietileno moldeados por sopleo pueden presentar fallas mecánicas, como son grietas, en condiciones de tensión menores a aquellas que causarían fisuras en ausencia de estos ambientes
- 1.2 Este método mide la resistencia de los recipientes al Stress Cracking producido por factores ambientales, la cual es la suma de la influencia del diseño del recipiente, la resina, las condiciones de sopleo, tratamiento posterior de las piezas u otros factores que pueden afectar las propiedades del envase. Se proponen los tres procedimientos siguientes:
- 1.2.1 Procedimiento A. Resistencia al Stress Cracking de recipientes para líquidos comerciales. -Este procedimiento es particularmente usado para la determinación de los efectos del diseño del recipiente para resistir el Stress Cracking. O la resistencia al Stress Cracking de un envase comercial que contenga un producto líquido.
- 1.2.2 Procedimiento B. Resistencia al Stress Cracking de un recipiente específico para Nonilfenol polioxitilado, un agente que produce Stress Cracking. -Las condiciones de prueba descritas en este procedimiento están diseñadas para probar recipientes hechos de Polietileno tipo III especificación D-1248. Por consiguiente, este procedimiento se recomienda para recipientes hechos de Polietileno Tipo III únicamente. Este procedimiento es particularmente útil para determinar el efecto de la resina en la resistencia al Stress Cracking del recipiente.

- 1.2.3 Procedimiento C. Resistencia al Stress Cracking a presión elevada controlada para un recipiente específico para Nonilfenol polioxiethylado, un agente que produce Stress Cracking. -La presión interna del recipiente se controla a un nivel elevado constante.
- 1.3 Estos procedimientos no están diseñados para probar la propensión al Stress Cracking por condiciones debidas al ambiente en el cuello de los recipientes, cuando el cuello se sujeta a una tensión controlada por la inserción de un tapón.
- 1.4 Los valores están reportados en unidades del Sistema Internacional y deben ser considerados como estándar.
- Nota 1 - No existe ninguna norma ISO similar o equivalente.
- 1.5 Esta norma no pretende indicar todas las disposiciones de seguridad, si hubiese alguna, asociada con su uso. Es responsabilidad del usuario establecer estándares de seguridad e higiene apropiadas y determinar la aplicación de medidas regulares previas a su uso. Se dan declaraciones preventivas específicas en la Sección 8 y notas 1 y 9.

BIBLIOGRAFÍA

- Centro Empresarial del Plástico. **Enciclopedia del Plástico 2000**. Segunda Edición. México 2000.
- Hellerich, Harsch & Haenle. **Guía de materiales Plásticos**. Hanser Publishers. México 1989.
- Jean Michel Carrier, **Polymeric Materials and Processing. Plastics, Elastomers and Composites**. Hanser Publishers, USA 1991
- Nicolás Huesca Romero. **Plásticos de Ingeniería**. Comisión Petroquímica Mexicana. México 1988.
- Gnauk & Fründt, **Iniciación a la Química de los Plásticos**. Hanser Publishers, México 1989
- Hans Dominghaus. **Plastics for Engineers**. Hanser Publishers, USA 1993
- Sherwin Incorporated. **Manual de Procedimientos, Proceso de inspección con penetrante visible**. Edición en español para Latinoamérica.
- J. Y. Dutour. "Como elegir los Plásticos de Ingeniería", Revista de Plásticos Modernos No. 357, Marzo 1986.
- Du Pont Polymers, Folleto Técnico **Engineering Design** 1987
- "Good growth forecast for engineering resins", Chemical & Economic News, Enero 1986.
- Instituto Mexicano del Plástico Industrial **Anuario Estadístico del Plástico 2000**, México, 2001
- Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology"
- "Moving PET resins into Engineering products", Chemical Week, Octubre 1983.
- N. M. Maysouf. "Micromechanical mechanism of fracture initiation", Materials Characterization, Vol. 44, 2000
- Stratton, Bowman; "Blow Molding: New Technologies", Plastics Technology Vol. 45 1999
- Miguel Uribe Velasco. **Los Polímeros**, Limusa 1ª reimpresión. México, 1986

- Fred W. Billmeyer, **Textbook of Polymer Science**, Interscience Publishers 2ª edición, USA 1959.
- B. F. Brown, **Stress Cracking Control Measures**, National Association of Corrosion Engineers 2ª Edición. USA 1981
- Joseph H. Fraupel, **Engineering Design: a synthesis of Stress Cracking and Materials**, John Wiley & Sons. USA 1964
- Edward S. Wilks "IUPAC Recommendations on Macromolecular (Polymer) Nomenclature: Guide for authors of Papers and Reports in Ploymer Science and Technology"
- ASTM Standard ASTM E647-00 Test method for measurement of fatigue Crack Growth. Book of Standards Volume 03.01
- ASTM Standard ASTM D2561-95(2001) Standard Test Method for environmental Stress-Crack Resistance of Blow Molded Polyethylene Containers. Book of Standards Volume 08.02