

ESTUDIOS DE PROCESABILIDAD PARA POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD
REFORZADO CON CISCO DE CAFE

DIEGO IVAN GARCIA

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE INGENIERIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA MECANICA
BOGOTA, D.C.
2003

ESTUDIOS DE PROCESABILIDAD PARA POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD
REFORZADO CON CISCO DE CAFE

DIEGO IVAN GARCIA

Tesis para optar el título de
Msc. Ingeniero mecánico

Asesor
JORGE ALBERTO MEDINA
Ing. Mec. Dr. Ing. Industrial

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE INGENIERIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA MECANICA
BAGOTA, D.C.
2003

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
1. POLIMEROS REFORZADOS CON FIBRAS LIGNO-CELULOSICAS	4
2. POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD REFORZADO CON CISCO DE CAFÉ	11
2.1 Materiales	12
2.1.1 Refuerzo, cisco de café	12
2.1.2 Matriz, polietileno de alta densidad	15
2.1.3 Agente de acople, anhídrido maleico	16
2.2 Caracterización física y mecánica del compuesto	17
2.2.1 Características físicas	18
2.2.2 Características mecánicas	20
3. PROCESO DE EXTRUSION	25
3.1 Generalidades del proceso de extrusión	25
3.2 Necesidades de un proceso de extrusión para polímeros reforzados con fibras ligno-celulosicas	33
4. CONCEPTOS GENERALES SOBRE REOLOGÍA	38
4.1 Reología	42

5. ESTUDIOS DE PROCESABILIDAD PARA POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD REFORZADO CON FIBRAS DE CISCO DE CAFÉ	45
5.1 Materiales y equipos	45
5.2 Preparación del compuesto	47
5.3 Determinación de las ventanas de operación del proceso	48
5.4 Caracterización reológica del polietileno de alta densidad reforzado con cisco de café	49
6. RESULTADOS	52
6.1 Procesabilidad del polietileno de alta densidad reforzado con cisco de café	52
6.2 Comportamiento reológico del polietileno de alta densidad reforzado con cisco de café	58
7. CONCLUSIONES	63
8. BIBLIOGRAFÍA	65
ANEXOS	69

INTRODUCCIÓN

Los productos hechos con compuestos que contienen harina de madera y plástico se han convertido en artículos comunes en muchos sectores de la industria en los últimos 5 años. Sin embargo, aún produce sorpresa y desconfianza la idea de adquirir productos más económicos y con mejor desempeño hechos con polímeros reforzados con fibras consideradas, en la mayoría de los casos, como desperdicios.

Los polímeros reforzados con harina de madera adquirieron su patente en 1971, época en la cual fueron utilizados principalmente en el sector automotriz, y fueron preferidos por el beneficio económico que implicaba usar 50% menos de polímero siendo este reemplazado por material de desecho. Durante los años posteriores, el mercado para este tipo de materiales se vio estancado debido principalmente a las dificultades de procesamiento y al riesgo que constituía calentar aserrín de madera durante el proceso de mezcla.

El interés por los polímeros reforzados con harina de madera fue retomado en la década de los ochenta gracias a la implementación de políticas de reciclaje y procesos ambientalmente amigables. Las ventajas económicas y los beneficios ambientales motivaron la búsqueda de soluciones a los problemas de procesamiento evidenciados en los setentas, con lo cual se amplió la variedad de productos fabricados con esta clase de materiales.

Después de la diversificación de productos hechos con materiales compuestos, las investigaciones cambiaron de objetivos, esta vez se buscaba caracterizar mecánica, física y químicamente los polímeros reforzados con harina de madera, teniendo como justificación

el buen desempeño obtenido por los productos inicialmente desarrollados. Los resultados de estas investigaciones permitieron tener a mediados de la década de los noventa un proceso controlado para mezcla de polímeros con aserrín de madera y se empezaron a conocer las primeras conclusiones sobre la forma en la cual las fibras aportaban rigidez a la matriz y como estos beneficios podrían ser aumentados con la ayuda de manipulaciones químicas de los componentes.

Aunque el aserrín de madera es la fibra de refuerzo tradicionalmente usada en este tipo de materiales compuestos, no es la única que puede desempeñar este papel. A partir de los buenos resultados obtenidos con polímeros reforzados con fibras ligno-celulosicas, una gran cantidad de estas fibras han sido probadas ampliando así las opciones de refuerzo a mas de 20 fibras con beneficios comprobados. En general cualquier fibra ligno-celulosica es potencialmente buen refuerzo para matrices poliméricas pero solo algunas de ellas están disponibles en las forma y características adecuadas para el proceso de composición.

En Colombia, particularmente, las investigaciones buscan aprovechar residuos de industrias agrícolas como la caficultura y la floricultura en donde se encuentran gran cantidad de fibras que son desechos de estos procesos. El buen desempeño de estas fibras como refuerzo significan la oportunidad, no solamente de un beneficio económico sino también una oportunidad de aprovechamiento integral de los recursos naturales basada en productos tradicionales del país como lo es el café.

El presente documento describe las investigaciones realizadas para obtener las ventanas de procesamiento de un proceso de extrusión con tornillo sencillo para polietileno de alta densidad reforzado con cisco de café, esta investigación esta basada en los resultados

preliminares obtenidos en la caracterización mecánica de este tipo de materiales. En esta investigación se complementan las características del polietileno de alta densidad reforzado con cisco de café pasando de las características mecánicas estudiadas inicialmente a las características de flujo del material, estas características de flujo no solo sirven para obtener rangos de procesamiento para extrusión sino también para futuros procesos de manufactura que se irán desarrollando a medida que se creen productos con polímeros reforzados con fibras de origen natural.

1. POLIMEROS REFORZADOS CON FIBRAS LIGNO-CELULOSICAS

Los materiales comunmente llamados maderas plásticas abarcan una gran familia de combinaciones entre matrices y fibras de refuerzo, esto sin tener en cuenta las variaciones en cuanto a cantidad y tamaño que dentro de una misma fibra se pueden presentar , además de los diferentes agentes de acople disponibles.

Del gran grupo de fibras que han sido estudiadas como refuerzo para matrices poliméricas, solo el aserrín de madera tiene un mercado establecido con productos reconocidos en sectores como el automotriz, la construcción e industrias de empaques. Las empresas dedicadas a la fabricación de productos con este tipo de materiales compuestos superaban las 24 en el año 2000, y su participación en el mercado inmobiliario y de la construcción ha tenido un aumento del 5% anual con productos perfiles para umbrales de jardines, componentes de muelles y estructuras con perfiles espumados [26].

Aunque no con el mismo mercado con el que cuentan los polímeros reforzados con aserrín de madera, existen también productos hechos con materiales reforzados con fibras de sisal, kenaf y fibras de coco entre otras; todas ellas basadas en el mismo principio de transferir rigidez a una matriz mediante la incorporación de otro polímero, esta vez natural. En general cualquier fibra ligno-celulósica es potencialmente un buen refuerzo, ya que todas ellas tienen como componente constitutivo la celulosa que es la encargada de proporcionar la rigidez a la matriz.

Los materiales compuestos de matriz polimérica y refuerzo ligno-celulósico son la unión de dos industrias hasta hace pocos años muy aparte unas de otras. La posibilidad de mezclar en un solo material las bondades de las fibras de origen natural y los polímeros proporciona un nuevo material que además de ser una excelente alternativa de reciclaje, han demostrado tener mejor desempeño que la madera en aplicaciones tradicionalmente dominadas por esta última. Los polímeros reforzados con fibras naturales tienen mejores propiedades en cuanto a absorción de agua y resistencia al ataque de hongos que los productos hechos con madera y además tienen menor necesidad de mantenimiento.

El componente estructural de las fibras que sirve como refuerzo para las matrices poliméricas es la celulosa. La celulosa es un polisacárido hecho de glucosa y anillos beta que al enlazarse forman un polímero natural que es el responsable de las partes estructurales en todas las plantas. Adicionalmente a la celulosa, las fibras naturales están compuestas de lignina, cutina, grasas, proteínas y agua. A su vez cada planta tiene una proteína específica que es la encargada de darle características particulares y permite diferenciarla químicamente de otras, como lo es en el caso específico del cisco de café con la cafeína.

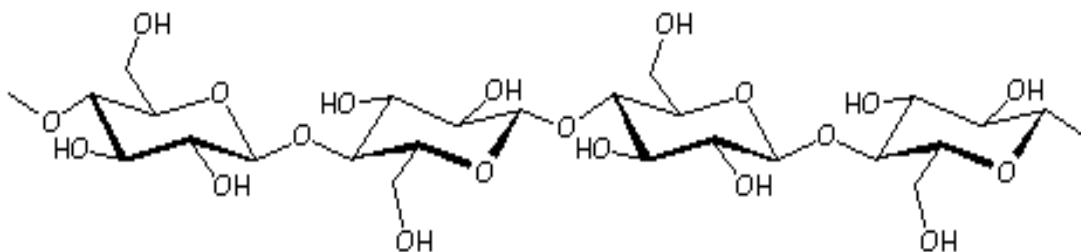


FIGURA 1. Estructura molecular de la celulosa

Los componentes como grasas, proteínas y agua no brindan refuerzo a la matriz polimérica en la cual son incorporadas, por el contrario ellas representan una dificultad para el procesamiento de los compuestos, por lo cual todos los procesos de composición de materiales reforzados con fibras naturales incluyen un secado previo. En general, las fibras ligno-celulósicas tienen cerca del 12% en peso de agua, que es necesario eliminar para poder ser alimentadas al equipo de extrusión. Adicionalmente las grasa y proteínas son los componentes con temperatura de degradación más baja de todos aquellos presentes en las fibras, cerca de 170° C, por lo cual imponen un límite de procesamiento para la extrusión a pesar de que en algunos casos esta degradación controlada puede dar propiedades de aroma al material que resultan interesantes para ciertas aplicaciones.

Los compuestos de matriz polimérica y refuerzo ligno-celulósica se conforman mediante la incorporación de pequeñas fibras de origen natural en una matriz de polímero en su estado fundido; la compatibilización entre matriz y refuerzo se adquiere gracias a la adición de un agente de acople que al incrementarse la temperatura, reacciona con las fibras y la matriz para formar un enlace que permitirá la transferencia de esfuerzos desde el polímero hasta las fibras. Los mecanismos mediante los cuales el acople entre las fibras y el polímero se logra, dependen del tipo de agente de acople, sin embargo, la mayoría de ellos buscan fijarse rompiendo enlaces débiles en las cadenas del polímero y de la fibra. Entre los agentes de acople más comúnmente usados se encuentran el anhídrido maléico, titanato, zirconato entre otros.

El comportamiento físico y mecánico de los compuestos reforzados con fibras de origen natural tienen gran dependencia de las características morfológicas, y químicas de las fibras

usadas como refuerzo, en general fibras con grandes relaciones de aspecto, longitud a espesor, son mejor distribuidas dentro de la matriz y permiten una mejor transferencia del esfuerzo a través de ellas, sin embargo, fibras delgadas de gran longitud no son comúnmente encontradas como residuo de procesos agroindustriales y es necesario conseguirlas mediante métodos de extracción desde las propias plantas, como es el caso de las fibras de coco, o por un proceso de molienda adicional. Además de las características morfológicas de las fibras, varias investigaciones [24, 17, 21, 27] han podido concluir que extractos químicos presentes en algunos tipos de fibras pueden afectar el procesamiento, compatibilidad, lubricación interna y en consecuencia las propiedades mecánicas de los compuestos.

Entre los compuestos de los cuales se encuentra información están materiales hechos con PP, PE y PVC como refuerzo, y con fibras de coco, kenaf, sisal, cisco de café, cascarilla de arroz, tallos de clavel, maíz y algodón como refuerzo, siendo el aserrín de madera, de lejos la fibra más usada y de productos más comerciales.

Brasil, por ejemplo, por su ubicación geográfica tiene un gran potencial de fibras lignocelulósicas que son en principio buenos refuerzos para matrices poliméricas. En investigaciones de origen brasilero se encuentran citadas varias fibras de la región amazónica entre las que se destacan fibras de banana, jute, palma, cassava, curaua, pupunha, malva entre otras. En particular una investigación patrocinada por FAPESP – fundação de amparo a pesquisa do estado de Sao Paulo- demostró las ventajas de la utilización de fibras de Curaua como refuerzo para una matriz de polipropileno [13]. Curaua es una planta de origen amazónico con grandes y duras hojas, que puede contener

hasta un 8% de contenido en fibra seca, y que una vez seca y cortada alcanza un 4.3% en elongación y hasta 11.8 Gpa de módulo de elasticidad, situándola como una de las mejores fibras encontradas en desempeño mecánico.

Para las investigaciones de **FAPESP**, las fibras de Curaua fueron incorporadas en una matriz de polipropileno utilizando polipropileno maleato como agente de acople, y se evaluó el desempeño mecánico de este tipo de compuestos obteniendo los resultados mostrados en la tabla numero1.

Tabla 1. resultados obtenidos utilizando fibras de *CURAU*A como refuerzo para una matriz de polipropileno [13].

RELACION CURAU/PP (%)	RESISTENCIA A LA TENSIÓN (MPa)	MODULO DE ELASTICIDAD (GPa)	RESISTENCIA A LA FLEXION (Mpa)
80/20	19.98	1.56	14.67
70/30	21.83	1.63	24.13
60/40	50.75	3.34	24.97
50/50	46.38	3.78	33.10

Una sociedad entre POEMA “Programma Pobreza e Meio Ambiente na Amazônia” y DaimlerChrysler. patrocina la mezcla de fibras de coco con látex para la fabricación de asientos para automóviles Mercedes Benz. El proceso consiste en separar las fibras del fruto de la palma de coco, para formar cuerdas que luego son mezcladas con látex para termoformar partes automotrices. Con este material se logran reducciones de costos de hasta un 5% en la producción total de asientos y apoya cabezas.



FIGURA 2. Paneles para autobuses hechos con compuestos de matriz poliéster y refuerzos de lino



FIGURA 3. Aplicaciones para las fibras de coco en el proyecto liderado por POEMATEC en Brasil. En la imagen se muestran sillas hechas con fibras de coco y látex para vehículos Mercedes Benz Clase A

Resultados similares se han obtenido con otros tipos de fibras, pero en algunas de ellas se han presentado problemas de almacenaje por su baja densidad, o problemas de proceso por su alto contenido de humedad, o por el incremento en el desgaste de los equipos de procesamiento, debido al alto contenido de sílice que esta presente en fibras como la cascarilla de arroz, de cebada, centeno o trigo.

Una vez decidido el tipo de fibra que se desea utilizar, otro de los factores influyentes es la cantidad y el tamaño de las fibras adicionadas a la matriz polimérica; en general las fibras más pequeñas quedan mejor distribuidas dentro de la matriz y disminuyen la pérdida de resistencia al impacto en el compuesto terminado, sin embargo, fibras muy pequeñas

presentan problemas de alimentación en los equipos de procesamiento y son más difíciles de alinear en direcciones preferenciales que mejoren su desempeño mecánico.

Los procesos mediante los cuales se logran conformar productos con materiales compuestos de matriz polimérica y refuerzo ligno-celulósico, están dominados ampliamente por el proceso de extrusión y en especial en máquinas equipadas con doble tornillo aunque no es el único proceso reportado; polipropileno y polietileno post-consumo reforzados hasta con un 40% en fibras de kenaf han sido moldeados por inyección en los laboratorios de U.S Forest Products utilizando un equipo Davis Standard (Pawcatuck, CT) con un tornillo de 32mm. [9].

Como fue mencionado anteriormente el mercado actualmente mas desarrollado es el de los compuestos que utilizan como refuerzo harina de madera, entre las empresas dedicadas a este tipo de materiales se encuentran Andersen Corporation, Crila Plastics Inc. , C.W. Ohio, Lear Corporation y Trex Co. Estas compañías, entre otras, cubren el mercado de perfiles para cercas, ventanas, muebles, pisos y otros productos, generalmente asociados a la industria maderera.

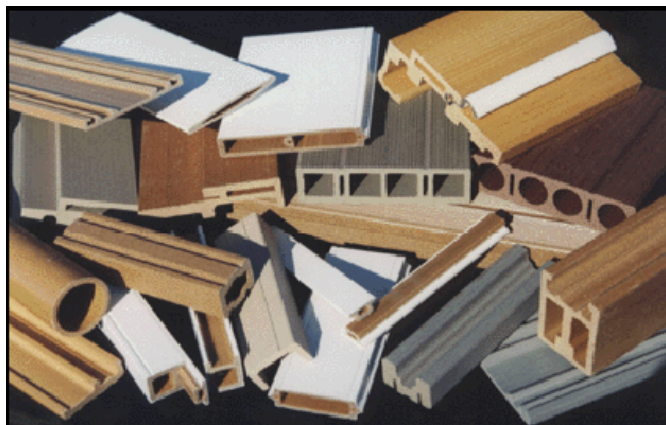


FIGURA 4. Algunos de los perfiles obtenidos mediante la extrusión de polímeros reforzados con harina de madera

2. POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD REFORZADO CON CISCO DE CAFE

La investigación con materiales compuestos de matriz polimérica, en este caso termoplástica, y refuerzo ligno-celulósico, tiene principalmente dos motivaciones: la primera de ellas es la de obtener un polímero con una rigidez mejorada mediante la adición de fibras consideradas desperdicio en procesos agroindustriales, y la segunda es proponer una alternativa viable de utilización de productos post-consumo sin dejar de lado el beneficio económico que se logra utilizando hasta un 60% menos de polímero, para fabricar productos de características similares.

Los beneficios ambientales dirigieron la escogencia de la matriz para el material compuesto, por esta razón siempre fue considerado material postconsumo, este punto unido a la disponibilidad del material, fueron los argumentos por los cuales el polietileno de alta densidad fue utilizado como matriz.

El cisco de café fue escogido basado en investigaciones previas adelantadas en los laboratorios del Centro de Investigaciones en Procesamiento de Polímeros CIPP de la Universidad de los Andes [6, 16, 19]. En estos estudios, se evaluó el desempeño como refuerzo de tres tipos diferentes de fibras, (aserrín de madera, cascarilla de arroz y cisco de café) en una matriz de polietileno de alta densidad. Como resultado se obtuvieron mayores ventajas en la utilización del aserrín de madera seguido por el cisco de café. Se descartó la cascarilla de arroz por su alto contenido de sílice que es un factor que incide fuertemente en el deterioro de los equipos de procesamiento.

Para la investigación descrita en este documento, se descartó la utilización del aserrín de madera, por considerar que es un producto sobre el cual existen varias investigaciones y es un mercado ya conformado. Por el contrario los trabajos con cisco de café son casi nulos y aunque la mayoría de investigaciones con fibras ligno-celulósicas, obtienen conclusiones similares, la posibilidad de estudiar una actualmente desperdiciada abre posibilidades de nuevos mercados, mas aún si es una fibra originaria del país y se encuentra disponible en gran cantidad.

2.1 MATERIALES

Para el desarrollo del material compuesto se utilizó como matriz, polietileno de alta densidad postconsumo, y como refuerzo se usó cisco de café en diferentes cantidades y tamaños. Adicionalmente se utilizó anhídrido maleico como agente de acople. Este agente de acople fue preferido sobre el titanato, luego de una caracterización física y mecánica del material compuesto.

2.1.1 REFUERZO, CISCO DE CAFÉ

El cisco de café es un desecho propio de la industria cafetera. Es el residuo del proceso de transformación del grano, desde que esta en la planta, hasta que se convierte en café molido listo para preparar. El proceso de transformación del café comienza cuando el grano es recolectado a mano del cafeto, cuando esta maduro y luego es pasado por una despulpadora para quitarle las envolturas exteriores que están constituidas en general por proteínas, sustancias pépticas y azúcares entre otras. Después de la operación de la despulpadora, el grano empieza un proceso de fermentación, al final del cual es lavado y secado al aire libre. Después del secado el grano tiene solamente una envoltura que es conocida como cisco o

pergamino de café. Esta envoltura es separada del grano en una trilladora, que es un molino donde se hace pasar el grano por cuchillas que rompen y separan el cisco y dejan pasar la almendra (grano de café sin envolturas).



FIGURA 5. Cisco o pergamino de café.

El cisco de café es la parte anatómica que envuelve al grano del fruto del café, y representa entre el 12% y el 18% en peso del mismo en base seca; sus componentes principales son carbohidratos (91.05%) con cantidades relativamente altas de celulosa, hemicelulosa y lignina.

Aunque las características químicas pueden tener leves variaciones dependiendo de la variedad de café y de la zona en la cual es cultivado, en general en el cisco de café podemos encontrar: agua, grasas, N, cenizas, Ca y P. La composición química típica consultada [1,8, 12, 17, 22, 23] y complementada en el contenido de nitrógeno y proteínas es mostrada en la tabla 2.

TABLA 2. COMPOSICIÓN QUÍMICA TÍPICA DEL CISCO DE CAFÉ EN BASE SECA [1, 6, 28]

FIBRA CRUDA	CELULOSA	34.1 %
	CUTINA	8.5 %
	LIGNINA	3.1 %
LIGNINA		24.6 %
AZUCARES		1.138 %
EXTRACTO CHCl ₃	CAFEINA	0.35 %
	CERAS Y GRASAS	1.75 %
CENIZAS		2.11 %
NITROGENO		0.03%
PROTEINAS		0.18%

En la determinación de las características físicas, se utilizó cisco de café procedente de cultivos ubicados en Cundinamarca y Tolima. Los datos mostrados a continuación reflejan una comprobación experimental de los valores encontrados en la bibliografía.

Se midió la densidad a granel del cisco de café siguiendo la norma ASTM E 873 “*Standard test method for bulk density of densified particulate biomass fuels*”, obteniendo un valor de 0.329 gr/cm³. Por otra parte la densidad de las partículas de cisco puede ser aproximada teniendo en cuenta los valores encontrados en la literatura para fibras que son similares en composición. Este valor es de 1.5 gr/cm³, que en general es semejante a los materiales ligno-celulósicos como el algodón, el lino, cáñamo [1, 8].

Otra de las características típicas de las fibras ligno-celulosicas, es que son altamente higroscópicas, debido a los grupos OH presentes en las cadenas de celulosa; el porcentaje de humedad presente en el cisco de café fue determinado según la norma ASTM E 871 “*Standard test method of moisture analysis of particulate wood fuels*” obteniendo un valor de 10% en peso. Este valor coincide con los datos obtenidos en pruebas realizadas con cisco de café de otras procedencias [16].

Junto con el porcentaje de humedad presente en las fibras, la temperatura de degradación es un factor muy importante a la hora de escoger una fibra como refuerzo para plásticos, ya que es esta temperatura la que determinara la temperatura máxima de procesamiento y los tiempos de residencia del material compuesto. Para el caso del cisco de café, esta temperatura se determinó por métodos cualitativos, mediante criterio de cambio de color de las fibras. Varias muestras de 10gr cada una, fueron puestas en un horno de calentamiento convectivo a temperaturas cada vez mayores hasta ver un cambio de color apreciable; mediante este experimento se pudo observar un cambio de color notable después de 180° C, que es un valor similar al obtenido con aserrín de pino (200° C).

2.1.2 MATRIZ, POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD

El material utilizado como matriz para el compuesto fue polietileno de alta densidad de grado soplado. Se realizó una caracterización preliminar de este material con los resultados listados en la tabla 3.

Tabla 3. Resultados obtenidos en las pruebas de caracterización para el polietileno de alta densidad utilizado como matriz.

MFI	1.6 gr/10min	ASTM D1238 190/10
Módulo de elasticidad	734 MPa	ASTM D638
Resistencia a la tensión	20.2 MPa	ASTM D638
Resistencia al impacto	327 J/m	ASTM D256

2.1.3 AGENTE DE ACOUPLE, ANHÍDRIDO MALEICO

Las poliolefinas, tales como el polietileno o el polipropileno, son polímeros no polares, frecuentemente usados en múltiples aplicaciones por su bajo costo relativo frente a otros polímeros, por su facilidad de proceso y sus características hidrofóbicas; sin embargo estos polímeros son permeables al oxígeno y a muchos solventes orgánicos por lo cual frecuentemente es necesario realizar mezclas de poliolefinas con polímeros con mejores propiedades de barrera.

Para que las poliolefinas puedan ser mezcladas con otros polímeros, o como en este caso con fibras ligno-celulósicas, es necesario el uso de agentes de acople que crean enlaces entre los dos elementos del compuesto. Los agentes de acople generalmente son monómeros insaturados que contienen grupos polares, como el anhídrido maleico que es uno de los mas usados por su alta reactividad; el anhídrido maleico es mezclado con las poliolefinas para formar compuestos maleatos, como el polietileno maleato utilizado para el compuesto de polietileno de alta densidad reforzado con cisco de café.

Durante el proceso de mezclado el polietileno maleato es agregado en forma de pellets. A medida que los elementos son fundidos, los grupos anhídrido crean enlaces mediante esterificación con los grupos OH presentes en las cadenas de celulosa de las fibras de

refuerzo. La posible reacción presentada durante el proceso de mezcla de la matriz polimérica con las fibras de refuerzo es cercana a la ilustrada en la figura 6 [1]

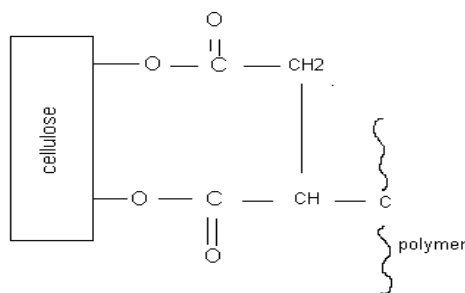


FIGURA 6. Posible reacción del anhídrido maleico con la matriz y el refuerzo del material compuesto [1]

2.2 CARACTERIZACION FÍSICA Y MECANICA DEL COMPUESTO

Previo a los estudios de procesabilidad para polietileno de alta densidad reforzado con cisco de café, se realizaron experimentos que tenían como objetivo evaluar la viabilidad del cisco de café como refuerzo para matrices poliméricas, en estas investigaciones se fabricaron pequeñas cantidades de compuesto, variando la cantidad y las características de las fibras de cisco de café que eran incorporadas. Se mezclaron compuestos con 40, 50 y 60% en peso de cisco de café, adicionalmente y para cada una de estas composiciones se utilizaron 3 tamaños diferentes de partículas. Durante la caracterización del compuesto, el acople fue promovido por anhídrido maleico y por titanato, luego de evaluar las características físicas se decidió continuar con anhídrido maleico, que fue el agente de acople utilizado durante la fase de estudios de procesabilidad.

Para la preparación del compuesto, el cisco de café primero fue tamizado en un agitador Ro-Tap model B Testing Sieve Shaker, para separarlo en los tres tamaños de partícula que

fueron analizados (-30+40, -40+50 y +50). La matriz y el refuerzo fueron mezclados utilizando un equipo *BRABENDER PLASTICORDER 814200* con una cabeza de mezclado tipo W50H, esta cabeza tiene una capacidad de 40 gr, por lo cual se realizaron 5 mezclas para poder obtener la cantidad necesaria para siete probetas para ensayo a tensión y doce para prueba de impacto. Para los compuestos con titanato se mezcló previamente el cisco de café con el agente de acople, mientras que para los compuestos con anhídrido maleico este se agregó durante el proceso de mezclado.

Después de tener los componentes mezclados, el material fue molido en un molino de cuchillas Bawnecht para luego moldear por compresión las probetas necesarias para ensayos mecánicos, para tensión según ASTM D638M “*Standard test method for tensile properties of plastics*” y para impacto según ASTM D256 “*Standard test method for impact resistanse of plastics and electrical insulating materials*”.

2.2.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

La apariencia física del polietileno de alta densidad reforzado con fibras de cisco de café esta fuertemente relacionada con las condiciones de mezcla a las cuales fueron sometidas las fibras. Como se menciona anteriormente, las proteínas y grasas que componen las fibras ligno-celulósicas son las de menor temperatura de degradación y también son las responsables del color y olor apreciados en el compuesto. Una vez controlado el proceso, el compuesto mantiene una apariencia plástica con una coloración oscura y un ligero olor a café; en su superficie se pueden observar partículas de cisco de café aunque siempre se encuentran embebidas en la matriz de polietileno.

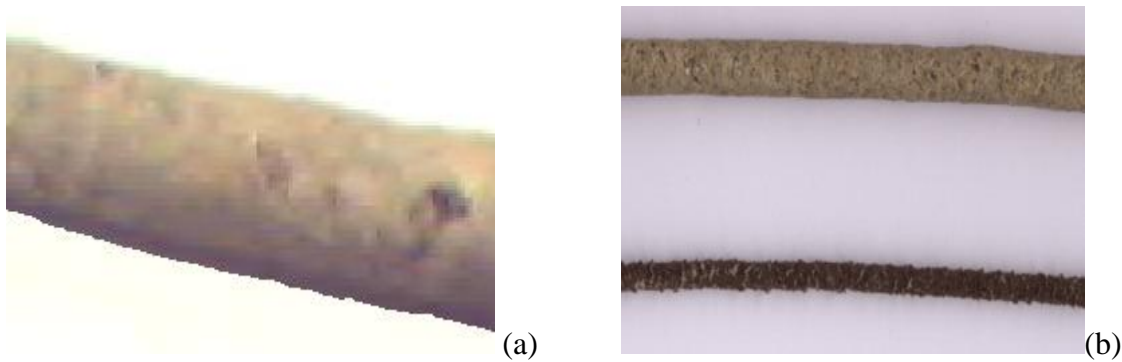


FIGURA 7. (a) Apariencia física del polietileno reforzado con cisco de café (b) Comparación entre muestras con fibras degradadas (abajo) y no degradadas

La densidad del compuesto depende fuertemente de la dispersión de las fibras de refuerzo dentro de la matriz. Las mediciones de densidad del compuesto fueron realizadas sobre las probetas moldeadas para ensayos mecánicos obteniendo un valor promedio de 0.95 gr/cm^3 para todas las combinaciones mezcladas con un leve aumento en el compuesto con 40% en peso de fibras de refuerzo.

Para evaluar el desempeño del compuesto en la intemperie y a su vez evaluar la influencia del agente de acople sobre el material, se evaluó el carácter hidrofóbico del compuesto siguiendo el procedimiento ASTM D570 “*Standard test method for water absorption of plastics*”, obteniendo los resultados mostrados en la figura 8.

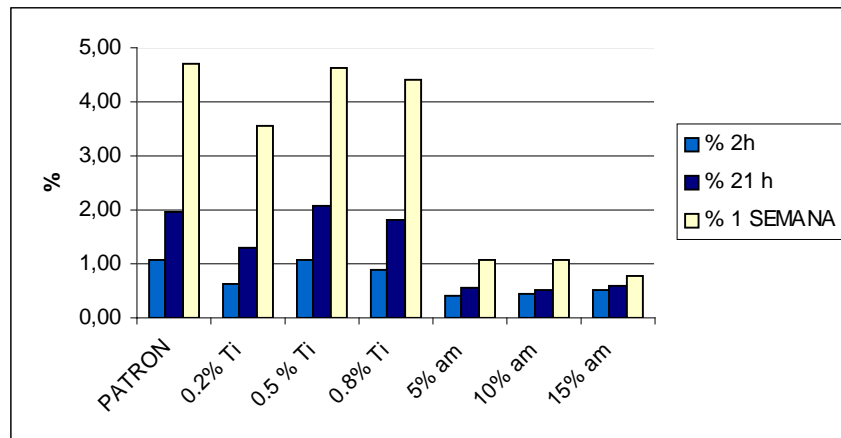


FIGURA 8. Resultados de las pruebas de absorción de agua para probetas con dos agentes de acople cada una con 3 diferentes cantidades, aquí se aprecia la absorción progresiva de agua en las probetas sin agente de acople y con titanato mientras que en las que tenían anhídrido maleico esta absorción se mantiene en un límite cercano al 0.8%. La probeta identificada como “PATRON” significa que no tiene ningún agente de acople en su composición.

Los resultados de absorción de agua sirvieron de argumento para la elección del anhídrido maleico como agente de acople para los estudios de procesabilidad ya que el mercado mas pronto para este tipo de materiales compuestos cubre una amplia gama de productos que se ven expuesto a la intemperie durante su vida útil.

2.2.2 CARACTERÍSTICAS MECANICAS

La caracterización mecánica del material compuesto, buscaba determinar que tan buen refuerzo resultaban las fibras de cisco de café al ser incorporadas en una matriz de polietileno; una vez determinada la utilidad de las fibras como refuerzo, se estudió la influencia de las características del refuerzo y su cantidad dentro de las propiedades mecánicas de tensión e impacto.

Se realizaron ensayos de tensión, en una maquina de ensayos universal INSTRON 5586 bajo la norma ASTM D638M “*Standard test method for tensile properties of plastics*”, y

ensayos de resistencia al impacto bajo la norma ASTM D256 “*Standard test method for impact resistanse of plastics and electrical insulating materials*”. Para tensión se probaron 7 probetas por cada composición y 9 para ensayos de impacto.

Como se observa en los resultados, al disminuir el tamaño de las partículas de refuerzo incorporadas, aumenta él modulo de elasticidad y la resistencia a la tensión, pero disminuye la resistencia al impacto, esto debido a que partículas de menor tamaño permiten una mejor distribución dentro de la matriz y el esfuerzo de tensión es transferido a trabes de mayor cantidad de fibras por lo cual la resistencia a la tensión aumenta, contrario a la resistencia a la tensión que se ve afectada debido a que mayor cantidad de fibras significan grandes discontinuidades en el material que lo hacen fallar con menor energía de impacto.

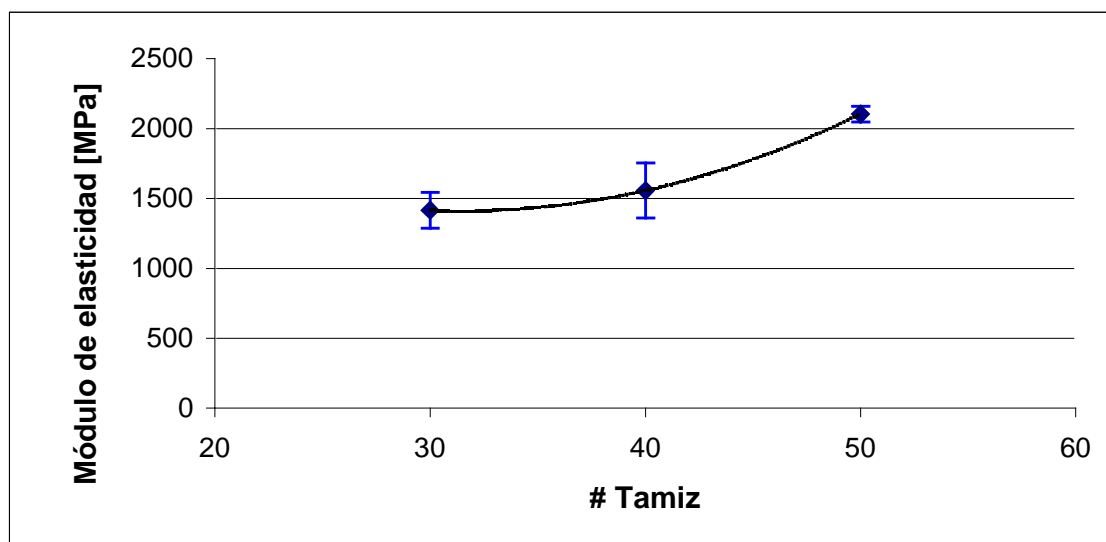


FIGURA 9. Variación del modulo de elasticidad con el tamaño de las fibras de refuerzo utilizadas.

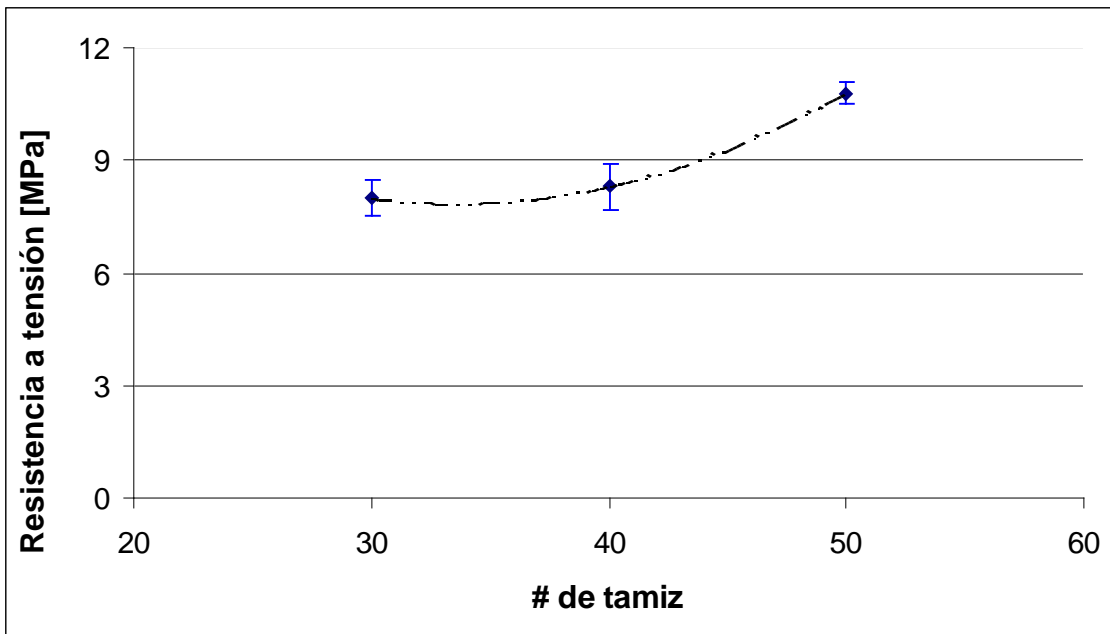


FIGURA 10. Variación de la resistencia última a la tensión con el tamaño de fibras de refuerzo utilizadas.

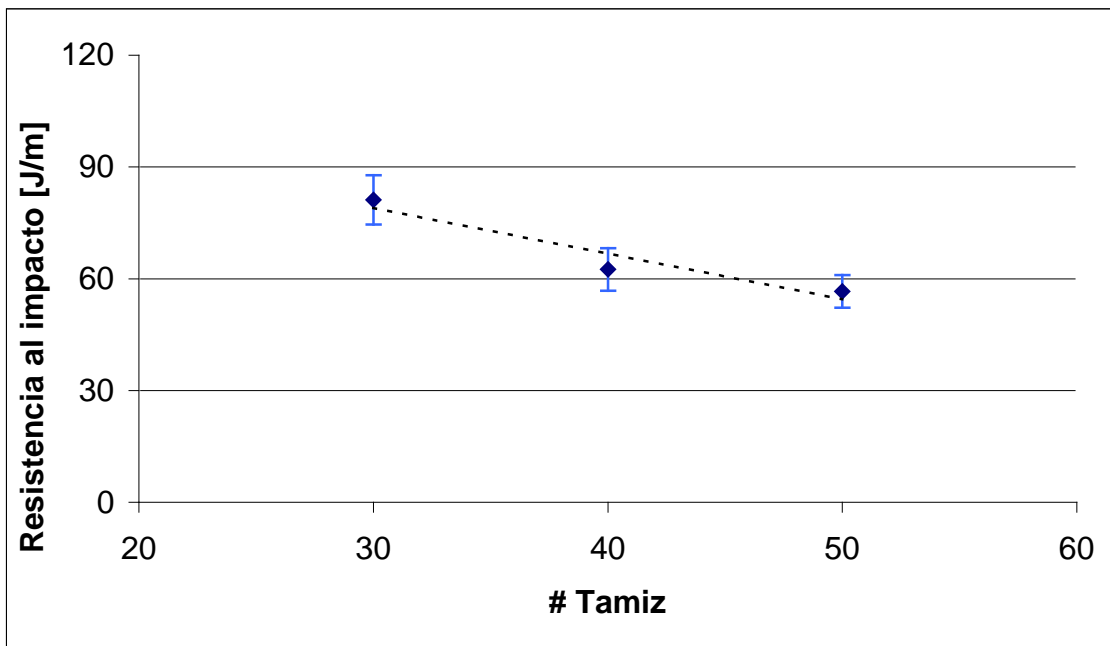


FIGURA 11. Variación de la resistencia al impacto con el tamaño de las fibras de refuerzo utilizadas.

Caso similar ocurre con la adición de mayor cantidad de refuerzo de un mismo tamaño de partícula, al aumentar la incorporación de partículas con módulo de elasticidad más alto que

la matriz, el modulo del compuesto completo también aumenta pero nuevamente la resistencia al impacto se ve afectada.

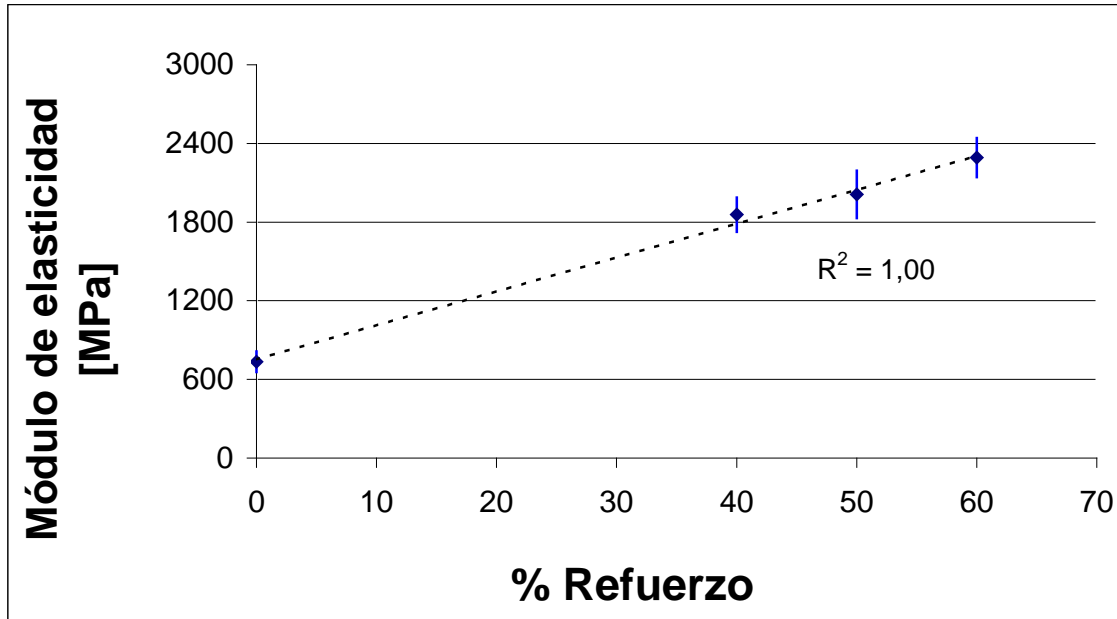


FIGURA 12. Variación del modulo de elasticidad con el porcentaje en peso de fibras de cisco de café adicionadas

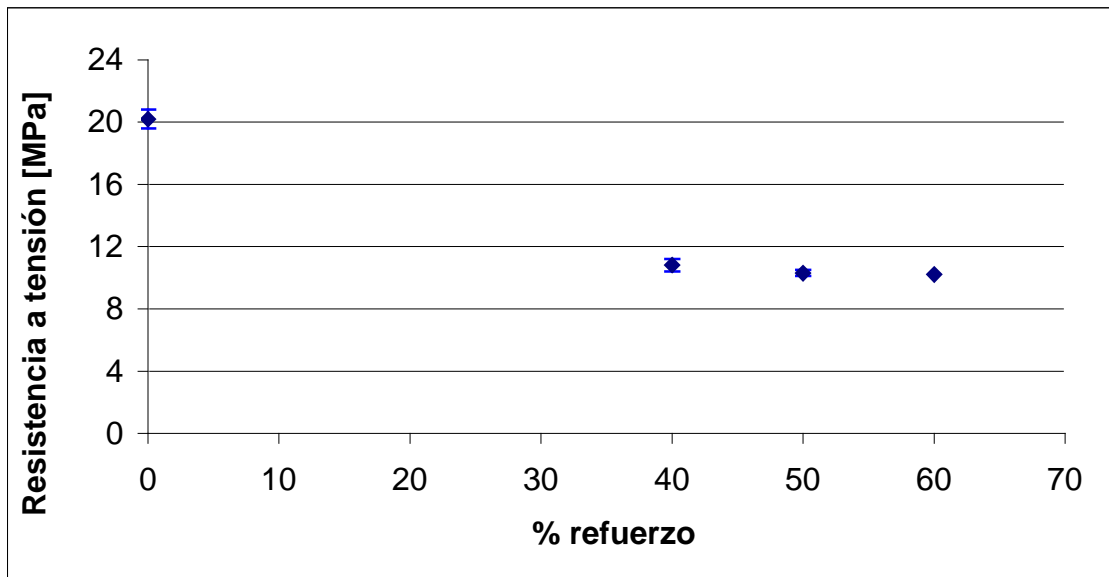


FIGURA 13. Variación de la resistencia ultima a la tensión con la cantidad de fibras de cisco de café adicionadas.

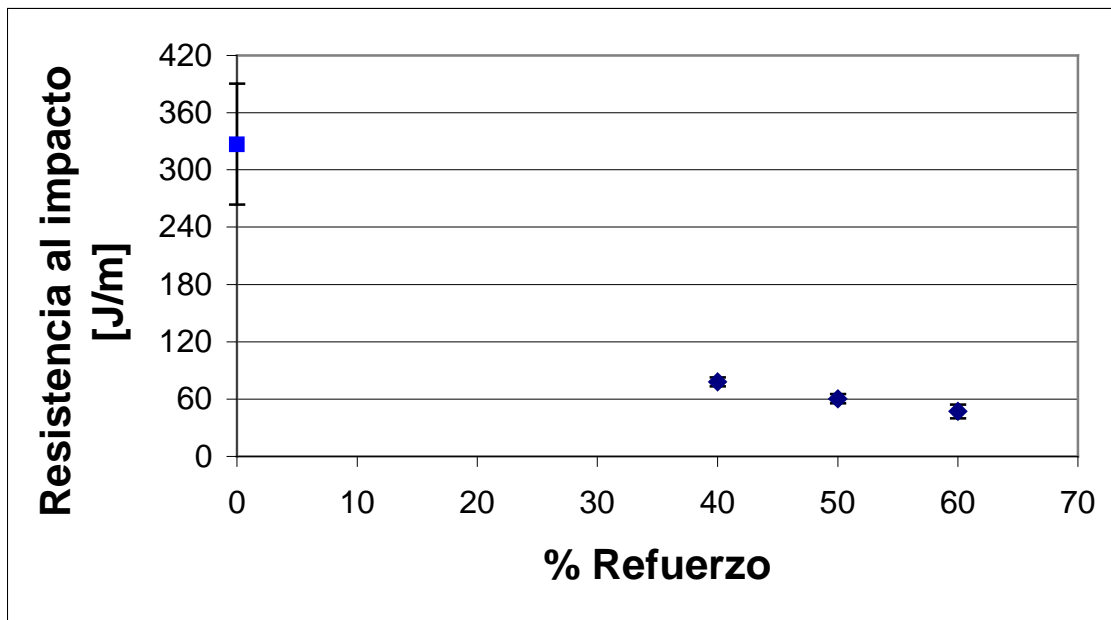


FIGURA 14. Variación de la resistencia al impacto con la cantidad de fibras de cisco de café adicionadas.

En promedio la adición de cisco de café dentro de una matriz de polietileno aumenta 3.5 veces el módulo de elasticidad respecto al polímero sin reforzar; a su vez la resistencia a la tensión es cerca de 30% menos en los materiales compuestos y tan solo alcanza una cuarta parte de la resistencia al impacto que se obtiene con el polímero sin reforzar.

La caracterización mecánica, así como la caracterización física, sirvieron de base para determinar la composición del material compuesto que sería utilizado durante los ensayos de procesabilidad, mediante extrusión en extrusoras de tornillo sencillo.

3 PROCESO DE EXTRUSION

En el siguiente capítulo se mencionan las generalidades del proceso de extrusión, así como los aspectos que se deben tener en cuenta para implementar este proceso a la composición de polímeros reforzados con fibras ligno-celulósicas para los cuales existen puntos claves que buscan evitar la degradación de las fibras que sirven como refuerzo.

3.1 GENERALIDADES DEL PROCESO DE EXTRUSION

El proceso comercial de extrusión consiste en transformar un polímero, frecuentemente en forma de pellets u hojuelas, en un producto de sección transversal constante, forzando el material a fluir a través del orificio de un dado.

En los procesos más comunes de extrusión, el material es alimentado en forma de pellets a través de una tolva y luego es fundido por la acción de un grupo de resistencias instaladas a lo largo del barril. El barril aloja el tornillo o tornillos que son los elementos mecánicos encargados de empujar y hacer fluir el polímero sólido y luego fundido a través de las etapas del proceso para al final forzarlo a pasar por el orificio del dado que es el que finalmente da la forma final al producto.

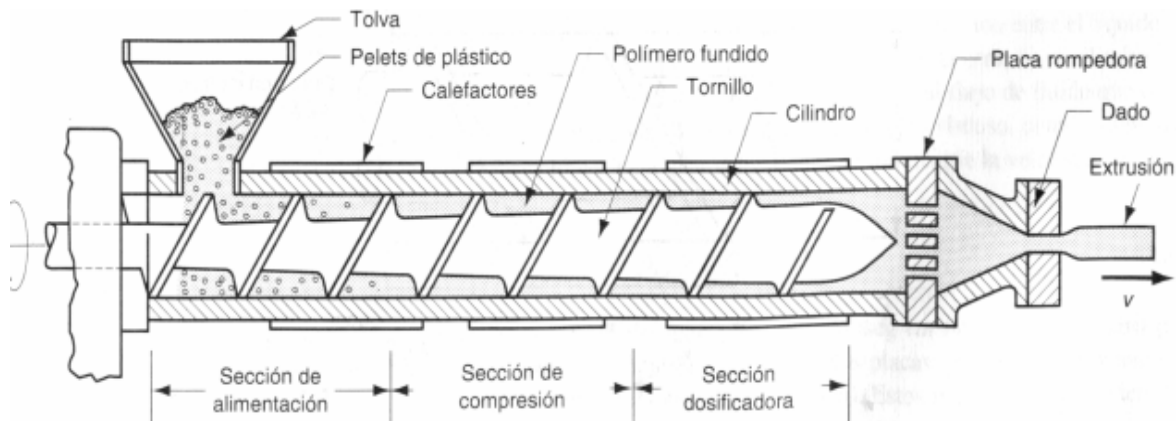


FIGURA 15. Disposición general de una máquina extrusora [tomada de GROOVER. Fundamentos de manufactura moderna]

La extrusión permite altos volúmenes de producción mediante procesos fácilmente controlables y de gran flexibilidad, sin embargo no se pueden generar formas complejas ya que los productos deben tener una sección transversal constante.

En el proceso de extrusión se distinguen tres etapas claramente definidas, la zona de alimentación, la sección de compresión, y la etapa de dosificación. Podríamos definir una cuarta etapa que sería el proceso en el cual el material pasa a través del dado y sale al exterior donde la parte extruida se ve afectada por la elasticidad y la memoria de forma del polímero en un efecto llamado hinchamiento.

En la zona de alimentación se encuentra la tolva y la parte inicial del tornillo extrusor, en esta parte del proceso el material es alimentado al barril y empieza la etapa de calentamiento. Las características de la tolva y el sistema de alimentación dependen de las características del material que está siendo procesado, en general es necesario un sistema de refrigeración que mantenga la parte inicial del tornillo y la tolva a una temperatura menor que la temperatura de proceso, esto para aumentar la fricción entre el material, aún en

forma de pellets, y el tornillo, para evitar deslizamientos y permitir que avance hacia la etapa de compresión.

En la zona de compresión el material es fundido y bombeado por el tornillo hacia la etapa de dosificación; en la etapa de compresión la geometría del tornillo es el factor más importante, esta geometría puede cambiar dependiendo del tipo de material que se está procesando. El material entra a la zona de compresión en forma de polímero reblandecido y comienza a completar su proceso de fusión. Durante este proceso existe la posibilidad de generación de gases, o que queden burbujas de aire atrapadas dentro del polímero fundido que serán defectos en la continuidad del producto final. Para evitar esto, la geometría del tornillo y la velocidad de proceso cobran importancia ya que gracias a ellos, los compuestos pueden ser mezclados y los gases y burbujas ser eliminados a través de venteos ubicados en la zona media del equipo extrusor.

La operación del tornillo está determinada por su geometría y su velocidad de rotación. El tornillo tiene una hélice que al encontrarse dentro de un cilindro forman canales que conducen el polímero fundido hacia adelante. El diámetro exterior del tornillo es menor al diámetro interior del cilindro, para formar un pequeño claro que ayuda a evitar el flujo contrario a la dirección del proceso.

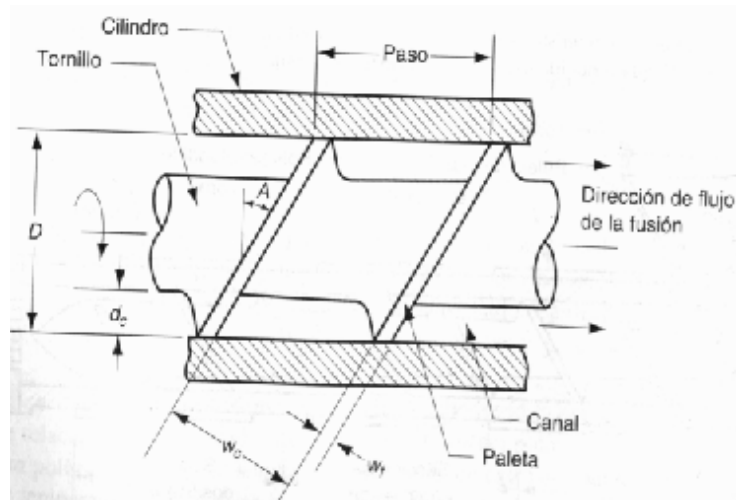


FIGURA 16. descripción general de un tornillo de extrusión [tomado de GROOVER. Fundamentos de manufactura moderna P 314]

A medida que el polímero es obligado a avanzar a través de la extrusora, se genera un calentamiento debido a la fricción entre el material y los elementos de la extrusora, este calentamiento por fricción contribuye a fundir más rápidamente el polímero y a su vez a utilizar menos energía eléctrica para las resistencias que funden el material. El punto ideal de operación para un proceso de extrusión, se conoce como punto de operación adiabático, en el cual la energía necesaria para fundir el polímero no es adquirida desde las resistencias eléctricas sino que es producto del calentamiento por fricción. En la consecución del punto adiabático de operación se modifican variables como la geometría y longitud del tornillo así como las velocidades de proceso.

En la última etapa de un proceso típico de extrusión, el polímero fundido crea una reserva para cubrir la demanda producida por la salida del producto extruido a través del dado. La etapa de dosificación recibe el polímero fundido de la etapa de compresión y lo hace pasar por una malla ubicada antes del dado que es encargada de filtrar contaminantes y direccionar el flujo para borrar la memoria de proceso que el polímero ha adquirido

durante su paso por el tornillo, en la etapa de dosificación la presión en el proceso baja para luego tener un pico a la entrada del dado donde existe una reducción bastante marcada en el área del material.

Las longitudes del tornillo para cada una de las etapas del proceso son generalmente iguales, sin embargo cuando se usan diseños específicos de tornillos para un material en especial, la longitud destinada a la etapa a compresión cambia. Para polímeros con tiempos largos de fundición la etapa de compresión es así mismo larga; lo contrario ocurre con polímeros que funden rápidamente, como en el caso de aquellos materiales cristalinos donde las etapas de compresión son cortas.

En el procesamiento de polímeros por extrusión no solo se usa una sola tolva de alimentación o un solo tornillo, existen procesos de coextrusión en donde materiales diferentes son alimentados en varios puntos de la línea de extrusión a un solo tornillo para obtener productos con diferentes configuraciones de materiales con lo cual se logran propiedades diferentes dependiendo de la orientación del producto. También existen extrusoras de tornillos dobles, muy comunes en procesos de mezclas, en las cuales dentro del barril se encuentran dos tornillos que son los encargados de presionar el material a través del dado. Con extrusoras de doble tornillo se generan esfuerzos de corte mas alto, lo que las hace muy utilizadas en procesos de mezcla, también al aumentar los esfuerzos de corte la fricción aumenta y por ende el calentamiento del polímero con lo cual la fusión se hace más rápida.

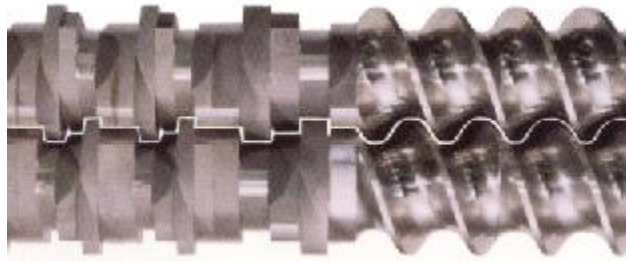


FIGURA 17. distribución típica de un sistema de tornillos dobles para extrusión [imagen tomada de Twin Screw Extruder, _SINO-ALLOY MACHINERY Inc. CATALOG Taiwán]

3.1 DEFECTOS PRESENTES DURANTE EL PROCESO DE EXTRUSION

A continuación se describen algunos de los defectos mas comúnmente encontrados durante el proceso de extrusión no solo de materiales compuestos sino en general de cualquier polímero.

El defecto mas comúnmente encontrado en procesos de extrusión, es la fractura del fundido (*melt fracture*), este defecto es producido cuando un polímero es extruido libremente a una taza mas allá de un limite crítico con lo cual el diámetro del extruido no es continuo y se manifiesta en defectos en la superficie del producto que van desde pequeñas rugosidades hasta la fractura total del cordón extruido [2,4,5,14] Cuando se supera este límite crítico de velocidad de extrusión se producen pulsaciones de estancamiento y deslizamiento, primero el polímero es brevemente estancado en las paredes del dado y luego pierde presión y desliza mas rápidamente a través del dado, estas oscilaciones se reflejan en variaciones de presión en el fundido que causa grietas sobre su superficie.

Algunos de los defectos presentados como consecuencia de la fractura del fundido son la piel de tiburón, el efecto bambú o las formas de hélice en el producto terminado.

La piel de tiburón es un defecto caracterizado por discontinuidades periódicas sobre la superficie del extruido, estas discontinuidades dan la apariencia de escamas perpendiculares a la dirección del proceso. El fenómeno de piel de tiburón se presenta debido a que el material que está siendo extruido no tiene la suficiente resistencia para soportar los esfuerzos tensiles a los cuales se ve expuesto al pasar por el dado, ya que el material superficial tiende a pegarse de las paredes del dado mientras el material interior continúa fluyendo por lo cual el material es rasgado y fluye en impulsos que producen escamas sobre la superficie. Temperaturas muy bajas en el dado o insuficientes para la rigidez del polímero y velocidades de extrusión demasiado altas son las principales causas de la piel de tiburón.



FIGURA 18. Defecto de piel de tiburón (arriba) sobre la superficie de una muestra de sección circular en comparación con una muestra sin defectos.

La falta de un mecanismo apropiado de alimentación del material dentro de la extrusora es otra responsable de defectos en la extrusión. Cuando se presentan atascamientos prolongados en la zona de alimentación la cantidad de polímero fundido existente en la zona de dosificación no es suficiente para satisfacer la demanda a la salida del dado; al

presentarse este desbalance, el diámetro del cordón extruido puede disminuir o presentar fluctuaciones en su forma.

Un fenómeno reológico que afecta los productos fabricados por extrusión es el hinchamiento de los polímeros al salir del dado. Cuando el polímero está pasando por el dado existen esfuerzos normales sobre él, cuando el polímero sale la presión interna es liberada y se obtiene una expansión lateral, además los polímeros también se comportan como cauchos y tienen memoria de forma, entonces al pasar por el dado después de haber estado en un recipiente de un diámetro mucho mayor sufren un rápido cambio de forma para intentar recobrar la forma que tenían en el cilindro.

Cuando el material que se está extruyendo no ha sido secado lo suficiente, el agua presente en él, se evaporará al inicio de la etapa de compresión y si no se tiene un sistema de venteo adecuado, las burbujas de vapor de agua quedarán dentro del polímero fundido hasta que colapsan al salir el material al exterior. La presencia de estas burbujas hace que se presenten poros en el interior de los materiales extruidos o cráteres en la superficie de los mismos.

Además del cuidado que se debe tener al alimentar materiales higroscópicos también se debe tener cuidado con las temperaturas de proceso para evitar degradación del material y con la presencia de elementos extraños que contaminen el material.

Aparte de las causas mencionadas anteriormente para los defectos comunes en los procesos de extrusión, otra causa frecuente es el deterioro de los componentes del equipo de

extrusión. Un tronillo en mal estado o roto en su hélice puede inducir flujos contrarios a la dirección del proceso con lo cual se ve afectada la correcta salida de material por el dado. Defectos en las paredes del barril pueden inducir cortantes indeseados sobre el material, que se verán reflejados muy posiblemente en tensiones que causan deformaciones en el producto terminado.

3.2 NECESIDADES DE UN PROCESO DE EXTRUSION PARA POLIMEROS

REFORZADOS CON FIBRAS LIGNOCELULOSICAS

La implementación de un proceso de extrusión con tornillo sencillo para polímeros reforzados con fibras ligno-celulósica, requiere algunos cuidados especiales en cuanto a las variables del proceso, que garanticen la preservación de las fibras de refuerzo y que permitan obtener un producto compuesto homogéneo en cuanto a la distribución de fibras dentro de la matriz.

El primer punto a tener en cuenta para realizar la fabricación de compuestos mediante extrusión, es la alimentación de los materiales dentro del equipo extrusor; como se describió anteriormente, las fibras ligno-celulósicas tienen hasta un 12 % en contenido de agua, por lo cual es necesario realizar un proceso de secado de las fibras antes de ser mezcladas. Las fibras ligno-celulósicas son altamente higroscópicas por lo cual no debe transcurrir mucho tiempo entre el proceso de secado y la mezcla con la matriz, ya que en poco tiempo las fibras pueden recuperar su contenido original de agua.

Después de que el material está listo para ser alimentado a través de la tolva, surge otro de los ítems a tener en cuenta para un proceso de extrusión que involucre fibras ligno-

celulósicas. Las fibras ligno-celulósicas tienen gran variedad de tamaños, son de baja densidad y tienden a formar cúmulos que son difíciles de hacer fluir; cuando las fibras son premezcladas con pellets u hojuelas de polímero la mezcla es un material muy poco uniforme que tiende a atascarse dentro de la tolva de alimentación formando lo conocido como arcos romanos. En general las partículas redondas fluyen mejor que las hojuelas y así mismo las partículas de mayor tamaño fluyen mas rápidamente que aquellas más pequeñas; a esto se suma que las fibras ligno-celulósicas son altamente polares y se pegan de las paredes de la tolva.

Una solución rápida y económica para alimentar materiales no homogéneos es variar el ángulo de la tolva. Para el procesamiento de polietileno de alta densidad, se buscó que el ángulo de apertura de la tolva fuera pequeño para evitar que las fibras se quedaran pegadas a las paredes de la misma, sin embargo cuando el ángulo es demasiado pequeño los materiales quedan obstruidos en la parte final de la tolva. Caso contrario a lo que sucede cuando el ángulo es grande, caso en que el material en la parte central de la tolva fluirá rápidamente, pero en las paredes habrá acumulación de material que reducirá el caudal.



FIGURA 19. Dos de los inconvenientes presentados en la sección de alimentación a la salida de la tolva, en la izquierda la salida es demasiado cerrada y el material se atasca en la parte final, en la derecha la boca es demasiado abierta y el material tiende a quedarse pegado de las paredes [29]

Otras soluciones disponibles para la alimentación de materiales no homogéneos dentro de sistemas de extrusión, van desde bandas transportadoras vibratorias hasta sistemas computarizados con sensores de peso que dejan fluir cantidades exactas de material, pasando por las tolvas equipadas con tornillos de alimentación que se encargan de destruir cúmulos de material y lo obligan a pasar a través de la tolva.

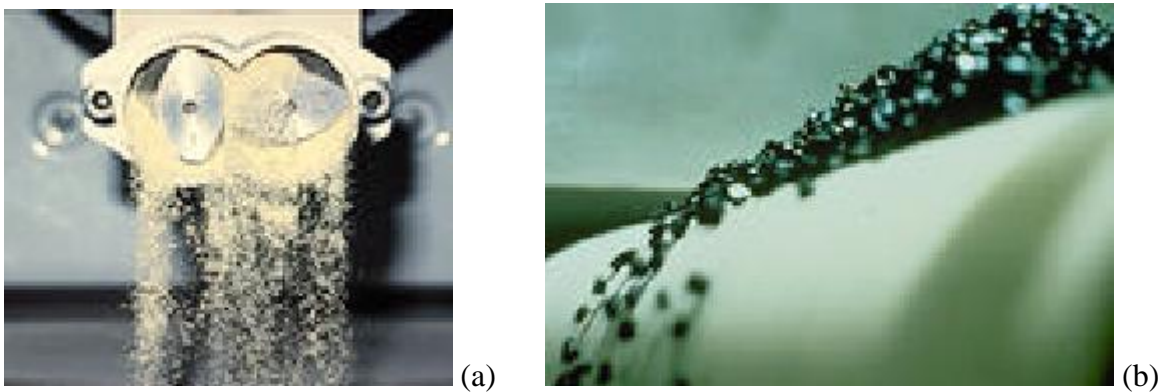


FIGURA 20. Algunas soluciones de alimentación disponibles. (a) Tolva con tornillos alimentadores. (b) Bandas transportadoras vibratorias [29].

Cuando la mezcla aun sólida de polímero y refuerzo se encuentra dentro de la extrusora empieza el proceso de fundición de polímero y arrastre de la mezcla hasta la entrada del dado. En la primera etapa es importante mantener una buena refrigeración en el tornillo ya que se debe evitar que las partículas de refuerzo queden deslizando entre las hélices del tornillo y no sean conducidas junto con el polímero. Si no se mantiene la parte inicial del tornillo refrigerada, las fibras tienden a quedarse pegadas del barril y afectando la homogeneidad de la mezcla aguas abajo.

Una vez conducido el polímero junto con las fibras a la etapa de compresión, es necesario controlar la temperatura del proceso ya que las fibras son muy sensibles a la temperatura y en general por encima de 180° C comienza la degradación química de algunos de los componentes de las fibras, entre ellos las proteínas, lo que genera coloración excesiva del producto y en ocasiones se producen gases que formaran discontinuidades en el producto que sale por el dado.

La temperatura de procesamiento de los polímeros utilizados como matriz para compuestos con fibras naturales esta ligeramente por encima de la temperatura máxima a la cual pueden exponerse las fibras de refuerzo [4, 8,17,30] teniendo en cuenta esto es necesario procesar a una velocidad que reduzca el calentamiento de las fibras y a su vez incremente el esfuerzo de corte y la fricción para fundir el polímero con menor acción de las resistencias eléctricas. Al aumentar la velocidad de procesamiento, el esfuerzo de corte beneficia la mezcla ya que evita la formación de cúmulos de fibras dentro del polímero fundido y dirige las fibras longitudinalmente, logrando así una mayor homogeneidad.

Una vez superada la etapa de compresión el material esta listo para pasar por el dado, en este momento el polímero matriz ha cubierto completamente las fibras y el agente de acople ha reaccionado para formar enlaces entre matriz y refuerzo. En la etapa final del proceso la temperatura debe ser incrementada para facilitar el paso del compuesto a través del dado. Si la temperatura en el dado es mas baja, el esfuerzo para hacer fluir el material a través de él es mayor, lo que puede causar desprendimiento de las fibras, lo cual inicialmente se verá reflejado en una discontinuidad del cordón extruido y luego en una obstrucción del dado, debido a fibras desprendidas que no fluyen.

En conclusión, los puntos a tener en cuenta para extruir polímeros reforzados con fibras de origen natural, inician con la determinación del sistema de alimentación que se utilizará, esto dependiendo de las características geométricas y físicas de los elementos que serán mezclados. Luego para la mezcla con el polímero fundido se deben buscar temperaturas de procesamiento bajas y compensar la energía necesaria para la fundición mediante la imposición de esfuerzos de corte mayores que a su vez ayudaran al direccionamiento y distribución de las fibras dentro del polímero. Una vez realizada la mezcla, la temperatura en el dado debe ser superior o igual a la del proceso, para disminuir el esfuerzo necesario para hacer fluir el compuesto y reducir el desprendimiento de fibras que causará discontinuidades en el producto.

4 CONCEPTOS GENERALES SOBRE REOLOGÍA

La reología es la ciencia que estudia la deformación de los materiales al imponer sobre ellos un esfuerzo, sin embargo en términos prácticos la reología trata con la deformación de materiales no clásicos como es el caso de los polímeros fundidos. En forma general los materiales se pueden dividir en sólidos elásticos y fluidos viscosos. Los sólidos elásticos se pueden describir mediante la ecuación de *Hook*.

$$s_{yx} = -G \frac{du_x}{dy}$$

Donde el esfuerzo de corte (s_{yx}) está relacionado con el gradiente de deformación $\frac{du_x}{dy}$ mediante el módulo de elasticidad (G).

Al querer generalizar esta expresión para los fluidos, se encuentra que el esfuerzo de corte en un fluido no es proporcional al gradiente de deformación sino a la tasa de deformación, así que este tipo de materiales es descrito mediante la ecuación de *Newton*.

$$s_{yx} = -m \frac{dV_x}{dy}$$

Donde la tasa de deformación $\frac{dV_x}{dy}$ es proporcional al esfuerzo de corte mediante la constante m que es la viscosidad newtoniana.

Sin embargo la ecuación de Newton no sirve para modelar el comportamiento de todo tipo de fluidos cuando están en presencia de esfuerzos de corte, existen materiales en los cuales la relación entre la tasa de corte y el esfuerzo cortante no es lineal y en los cuales es necesario utilizar otras expresiones para modelarlos matemáticamente.

Los materiales que tienen una relación lineal entre la tasa de corte y el esfuerzo de corte se conocen como fluidos newtonianos, mientras aquellos en los cuales esta relación no es lineal se conocen como dilatantes, pseudoplásticos o materiales de Bingham todos ellos agrupados bajo el nombre de fluidos no newtonianos.

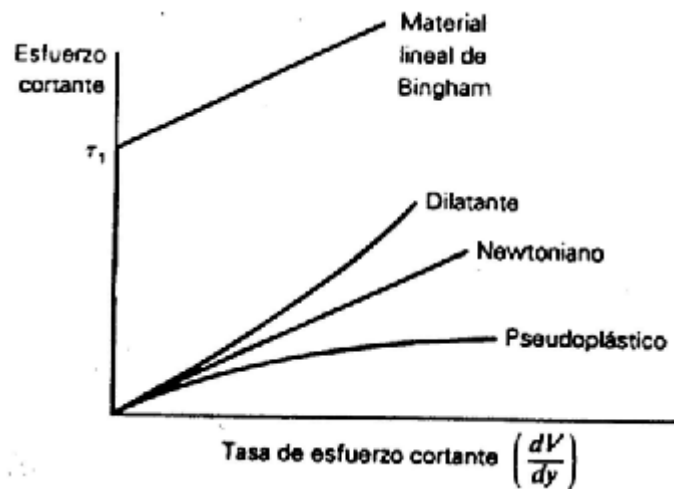


FIGURA 21. comportamiento reológico de los materiales newtonianos y no newtonianos [tomado de IRVING H. SHAMES. Mecánica de fluidos. P16]

Para poder predecir el comportamiento de los materiales no newtonianos la reología hace uso de modelos matemáticos que son expresiones que ajustan al comportamiento de la viscosidad mediante la determinación de parámetros obtenidos de forma experimental. Tres de los modelos mas usados se exponen a continuación.

MODELO DE FLUIDO NEWTONIANO GENERALIZADO

Para este modelo el material es considerado como un fluido puramente viscoso, esto quiere decir que la viscosidad solo depende del esfuerzo de corte o de la velocidad de deformación; este modelo es útil para ciertas condiciones del proceso donde la viscosidad se ve poco afectada por las variaciones en la velocidad de corte.

$$s = -hg^*$$

Este modelo aparecerá como una línea horizontal en una grafica viscosidad Vs. Velocidad de corte en escala \log en la cual se puede observar que el modelo solo es confiable cuando la velocidad de corte impuesta en el material se baja.

MODELO DE LEY DE POTENCIAS

El modelo de ley de potencias utiliza dos parámetros para la predicción de la viscosidad, n y m , estos parámetros están relacionados con las características del material y son obtenidos a partir de la gráfica viscosidad Vs. Velocidad de corte.

$$h = m \left| g^* \right|^{n-1}$$

Cuando el parámetro n es igual a uno, el modelo se convierte en la ley de newton y se estaría trabajando con un material newtoniano donde el parámetro m es la viscosidad newtoniana. Cuando n es mayor a 1 el material es considerado pseudoplástico y dilatante cuando n es mayor a 1.

El modelo de ley de potencias utiliza 2 parámetros y se puede utilizar para aproximar el comportamiento de la viscosidad en la región llamada de ley de potencias que es en la zona

intermedia en una gráfica viscosidad Vs. Velocidad de corte. El modelo de ley de potencias presenta errores cuando se trabaja en velocidades de corte bajas, ya que según este modelo cuando la velocidad de corte tiende a cero la viscosidad tiende a infinito y no a un valor constante como es en la realidad

EL MODELO DE ELLIS

El modelo de Ellis utiliza tres parámetros organizados en la siguiente expresión:

$$h = \frac{h_0}{1 + \left| \frac{S_{yx}}{S_{1/2}} \right|^{a-1}}$$

El parámetro h_0 es la viscosidad a esfuerzo de corte constante, a esta relacionada mediante la expresión $(1-a)/a$ con la pendiente de la curva viscosidad Vs. Velocidad de corte en su región de ley de potencias. Por ultimo el parámetro $S_{1/2}$ representa el esfuerzo de corte necesario para obtener un valor de viscosidad igual a la mitad del valor de la viscosidad para esfuerzo de corte constante ($h_0/2$).

El modelo de Ellis reúne los modelos de fluido newtoniano generalizado y modelo de ley de potencias, permitiendo aproximaciones a bajas velocidades de corte y en la zona de ley de potencias, sin embargo no es un modelo acertado cuando las velocidades de corte son muy altas que es donde la viscosidad vuelve a tomar un valor constante.

4.1 REOMETRÍA

Existen varias formas de realizar mediciones reológicas, cada una de ellas esta basada en la medición de diferentes propiedades que están relacionadas con el esfuerzo de corte, la velocidad de corte o la viscosidad y que presentan variaciones al someterse el material a una deformación controlada.

Reómetro de cilindros coaxiales

Este reómetro consiste en dos cilindros coaxiales donde el fluido es colocado en medio de los dos y un torque es aplicado al cilindro interior, el reómetro esta equipado para controlar viscosidad y temperatura y permite registrar desplazamiento angular que es el parámetro necesario para obtener datos reológicos con este equipo.

Los parámetros reológicos son calculados basados el procedimiento para flujos de *Couette* y se registran datos de torque y viscosidad angular para calcular los parámetros que serán usados en la aproximación de la viscosidad utilizando modelos reológicos como el modelo de ley de potencias

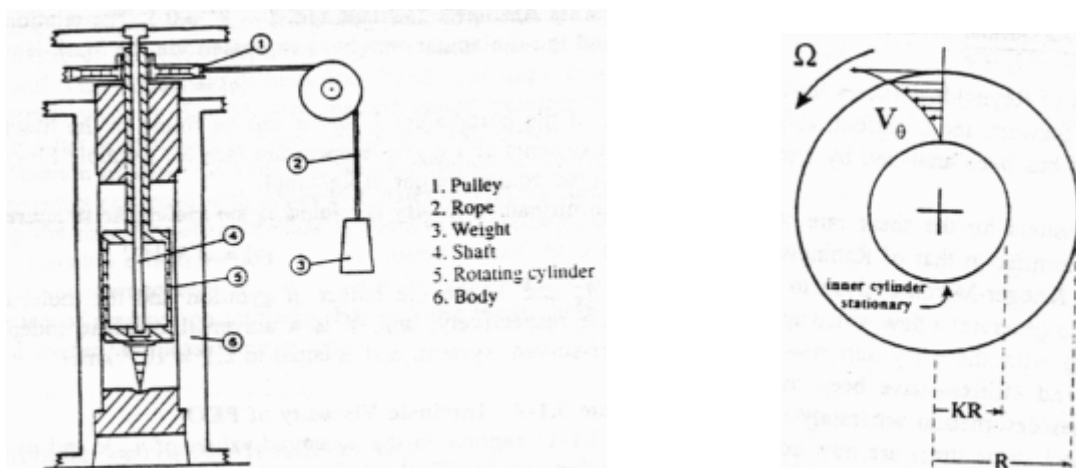


FIGURA 22. a) disposición típica de un reómetro de cilindros coaxiales, donde un peso atado al cilindro interior proporciona el torque para someter a corte el polímero ubicado en medio de los dos cilindros. b) variables determinantes para el flujo de Couette que es el flujo obtenido en un reómetro de cilindros coaxiales [5].

Reómetro de cono y plato

Este método de caracterización reológica es uno de los más comunes y consiste en poner una pequeña muestra de fluido en el espacio que queda entre un plato de radio R y un cono del mismo radio y a un ángulo pequeño, una vez la muestra es colocada alguno de los dos elementos, cono o plato, gira y se crea un perfil de velocidades lineal respecto a la posición angular dentro del espacio entre cono y plato.

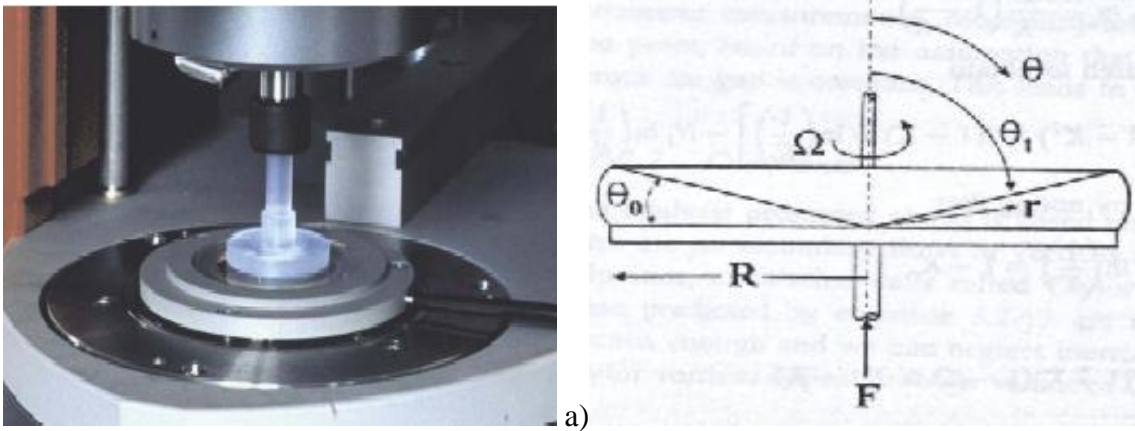


FIGURA 23. a) disposición típica de un reómetro de cono y plato b) parámetros empleados para la determinación de variables reológicas en un reómetro de cono y plato [5]

Este método es muy usado ya que con ángulos de cono lo suficientemente pequeños el flujo corresponde a una situación de corte simple y no se requiere utilizar modelos reológicos. La determinación de la viscosidad se logra mediante el registro del torque y la velocidad angular mediante la expresión:

$$h = \frac{3q_0 T}{2pR^3 \Omega}$$

REOMETRO CAPILAR

Es uno de los métodos más simples de determinación de propiedades reológicas y la determinación de la viscosidad esta basada en la relación entre la caída de presión a la entrada de un dado y la tasa de flujo del material a través de él. En estos reómetros una cantidad de material es puesta dentro de un cilindro donde se funde y luego es obligado a fluir a través de un dado mediante la acción de un pistón, el pistón es desplazado a una velocidad conocida y se registra la presión necesaria para hacer fluir el material [5,11,15], estos datos son analizados mediante el procedimiento de *rabinowitsch* que es ilustrado en el anexo A

5 ESTUDIOS DE PROCESABILIDAD PARA POLIETILENO DE ALTE DENSIDAD REFORZADO CON FIBRAS DE CISCO DE CAFÉ

En este capítulo se describe la etapa experimental que tuvo como objetivo la determinación de las ventanas de operación para el proceso de composición y extrusión de polietileno de alta densidad reforzado con cisco de café.

El objetivo de la investigación fue lograr un proceso que pudiera ser aplicable a gran escala y mediante el cual se obtuviera un material compuesto homogéneo y con degradación controlada de las fibras de refuerzo. Para esto fue necesario la determinación de la velocidad y temperatura de procesamiento que permitieran una etapa correcta de mezcla entre matriz y refuerzo a la mayor temperatura posible sin tener degradación química de las fibras.

5.1 MATERIALES Y EQUIPOS

Los materiales usados para la determinación de los parámetros de procesabilidad para este tipo de materiales compuestos fueron los mismos descritos en el capítulo 2. Se utilizó como refuerzo fibras de cisco de café obtenido de fuentes locales, esta vez de un tamaño de malla 20 que permitió aprovechar una mayor cantidad de fibras sin procesos adicionales de molienda.

La matriz continuo siendo polietileno de alta densidad postconsumo suministrado en forma de hojuelas con las propiedades descritas en el capítulo 2.

Basados en los resultados de la caracterización física del polietileno de alta densidad reforzado con cisco de café, en especial en lo referente a absorción de agua, se escogió anhídrido maleico como agente de acople en cantidad de 5% en peso.

La mezcla y extrusión del material compuesto fue realizada en un equipo *BRABENDER PLASTICORDER* que cuenta con un sistema de extrusión a escala de laboratorio equipado con un dado de sección circular de 4mm de diámetro y con un tronillo de dos etapas de $\frac{3}{4}$ “ de diámetro de 25 filetes.

La caracterización reológica del compuesto fue llevada a cabo en un reómetro capilar *INSTRON 1122* equipado con una celda de carga de 500 Kgf, para los ensayos reológicos se uso un dado con relación $l/d=40$, con lo cual se busco que el flujo dentro de él fuera completamente desarrollado y se pudiera despreciar la corrección por caída de presión a la entrada del dado en el análisis de *rabinowitsch*.



FIGURA 24. Reómetro capilar INSTRON 1122 [tomado de <http://mecanica.uniandes.edu.co/recursos>]

5.2 PREPARACION DEL COMPUESTO

Las fibras de cisco de café fueron obtenidas de fuentes locales y fueron tamizadas a través de un tamiz con malla de tamaño 20; una vez separado el material en partículas de tamaño máximo mesh 20 el cisco fue secado en un horno convectivo por espacio de 24 horas para eliminar el 10% de humedad presente en ellas. Una vez seco el material de refuerzo se realizó una premezcla en estado sólido de refuerzo matriz y agente de acople, esta mezcla fue alimentada en el equipo de extrusión *BRABENDER PLASTICORDER* en donde fue mezclado y extruido a través de un dado de sección circular de 4mm de diámetro. El material extruido fue recolectado y peletizado mediante un cortador mecánico hasta obtener trozos de compuesto que fueran fácilmente alimentables en el cilindro del reómetro capilar.

El material compuesto fue mezclado continuamente para cada una de las diferentes composiciones estudiadas en las cuales solo se varió la cantidad de refuerzo empleada en 40, 50 y 60% en peso de fibras de cisco de café adicionadas siempre manteniendo un 5% en peso de anhídrido maleico como agente de acople.

5.3 DETERMINACION DE LAS VENTANAS DE OPERACION DEL PROCESO

Como fue descrito anteriormente, la determinación de las ventanas de operación del proceso pretendió encontrar la velocidad mínima y la temperatura máxima dentro de las cuales el producto de la extrusión fuera un compuesto homogéneo y con fibras de refuerzo sin signos de degradación química de sus componentes.

Durante la determinación de la velocidad de proceso, se extruyó polímero reforzado manteniendo un perfil de temperaturas de 150°C en la zona de alimentación, 160°C en la zona de compresión y 170°C para la zona de dosificación; manteniendo este perfil de temperaturas, se realizaron corridas del proceso con variaciones de velocidad de 10 rpm, partiendo desde 10 rpm hasta llegar a 70 rpm. Muestras del compuesto fueron tomadas en cada una de las velocidades en las que fue procesado para realizar mediciones de densidad y observaciones de apariencia.

Mediciones de densidad fueron realizadas en diferentes puntos del compuesto extruido a cada una de las velocidades de proceso estudiadas para determinar la homogeneidad del material, cuando las variaciones en densidad entre un punto y otro del compuesto a una misma velocidad y temperatura de procesamiento son grandes se tiene un material poco homogéneo y con una pobre distribución de fibras dentro de la matriz, por lo cual el material no mantiene su composición a lo largo de todo el producto.

Adicionalmente a las mediciones de densidad realizadas para determinar la homogeneidad del producto, un conjunto de imágenes en un microscopio de barrido electrónico *PHILIPS*

XL 30 ESEM fueron recolectadas para hacer un seguimiento de los cambios morfológicos del polímero al variar la velocidad de procesamiento

Una vez determinada la velocidad mínima de procesamiento necesaria para obtener un material homogéneo y de determinar la influencia de la morfología del compuesto según la velocidad del proceso, se procedió a determinar la influencia de la temperatura a la cual el proceso era llevado a cabo. Para esta etapa se tomaron muestras extruídas a temperaturas promedio desde 140 hasta 160° C a una velocidad máxima de procesamiento de 60 rpm.

Nuevamente se midió la densidad en diferentes puntos del compuesto en cada un de las temperaturas de proceso empleadas para determinar la influencia de esta temperatura en la distribución de las fibras dentro de la matriz lo que es una señal de la homogeneidad del compuesto.

5.4 CARACTERIZACION REOLÓGICA DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD REFORZADO CON CISCO DE CAFÉ

Una vez determinadas las ventanas de operación del proceso, muestras de compuesto fueron mezcladas, extruídas y luego peletizadas para realizar la caracterización reológica del compuesto. Esta caracterización tuvo como objetivo la obtención de una curva reológica para el polietileno de alta densidad reforzado con cisco de café que sirviera como guía para el diseño de un proceso de extrusión para este tipo de materiales.

La determinación de propiedades reológicas se realizo sobre compuestos con diferentes cantidades de refuerzo y adicionalmente se realizo un ensayo con polietileno mas un 50%

en peso de cisco pero sin agente de acople para determinar la influencia del anhídrido maleico en la viscosidad del compuesto.

Se utilizo reología capilar usando un reómetro *INSTRON 1122* con una celda de carga de 500 Kgf y un dado de 40mm de largo y 1mm de diámetro. Para la determinación de los parámetros reológicos se utilizaron las expresiones sugeridas en el instructivo del reómetro:

$$\text{esfuerzo cortante } S = \frac{F}{4A_p \frac{L_c}{d_c}}$$

$$\text{velocidad de corte } D = \frac{12 V_{xh} d_p^2}{5 d_c^3}$$

donde

S= esfuerzo cortante [lbf/in²]

D= velocidad de corte [1/s]

A_p= area del piston [in]

l_c= longitud del dado capilar [in]

d_c= diámetro del dado capilar [in]

F= fuerza [lbf]

Estas relaciones están basadas en el análisis de *RABINOWITSCH*, y en la norma *ASTM D3835 "Rheological properties of thermoplastics with a capillary rheometer"*

e involucran los parámetros que son registrados por la maquina como la fuerza aplicada sobre el pistón a una velocidad especifica.

En este análisis se supuso que el dado era lo suficientemente largo como para tener dentro de él un flujo desarrollado y así poder obviar la corrección por perdidas de presión a la entrada del capilar.

Adicional a la medición de características reológicas del compuesto, también se midió la elasticidad del mismo mediante la determinación del hinchamiento del cordón extruido, esto fue realizado mediante una relación porcentual entre el diámetro final del compuesto extruido y el diámetro del dado a través del cual el material fluye.

6 RESULTADOS

6.1 PROCESABILIDAD DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD REFORZADO CON CISCO DE CAFÉ

Después de realizar mezclas de compuestos a diferentes velocidades de extrusión y de registrar el valor de densidad en diferentes puntos del producto extruido, se estableció como valor mínimo e velocidad de procesamiento 50 rpm. A partir de este valor el esfuerzo de corte que se impone sobre el material en la zona de compresión es suficiente para distribuir homogéneamente las fibras de refuerzo dentro de la matriz, este efecto es evidenciado por la tendencia a un valor constante en la densidad del compuesto procesado a velocidades iguales o superiores a 50 rpm. Cuando el material es procesado a velocidades menores no todas las regiones del compuesto tienen la misma concentración de fibras de refuerzo, por lo cual en algunas partes se obtienen valores mas altos de densidad que en otros.

Cuando el esfuerzo de corte impuesto sobre el material es lo suficientemente alto las fibras no solo se distribuyen dentro de la matriz sino que también se orientan en la dirección del proceso, entonces en el producto extruido se tienen fibras de refuerzo preferencialmente ubicadas longitudinalmente dentro del cordón que sale a través del dado. Este fenómeno fue evidenciado mediante fotografías en microscopio de barrido electrónico donde se aprecia que a velocidades de proceso bajas las fibras no tienen una dirección preferencial de orientación y aun se presentan cúmulos de fibras que no han podido ser segregados y dispersados dentro del polímero fundido, a medida que la velocidad de proceso aumenta,

los cúmulos desaparecen y se ven fibras dispersas pero no orientadas, hasta cuando se supera cierto valor de velocidad en el cual el direccionamiento del refuerzo es claro.

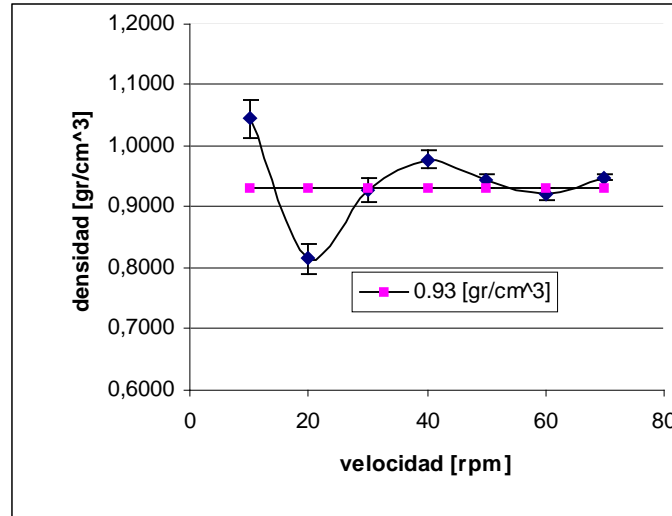
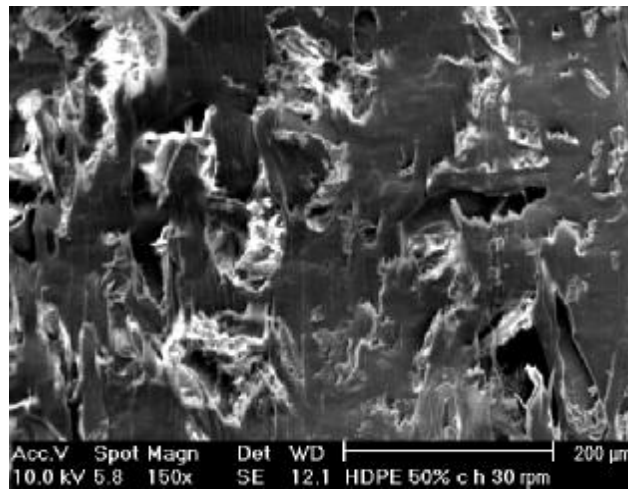
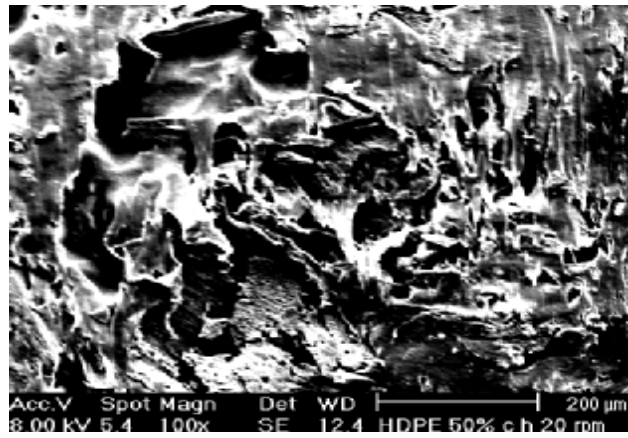


FIGURA 25. Variación de la densidad promedio del compuesto extruido según la velocidad de procesamiento.

Los resultados obtenidos para la velocidad de procesamiento mediante la medición de la densidad del producto fue también comprobada mediante fotografías tomadas en microscopio de barrido electrónico. Las imágenes son mostradas a continuación y en ellas se puede apreciar como al incrementar la velocidad de proceso las fibras se orientan en dirección al flujo y los cúmulos de fibras son destruidos.



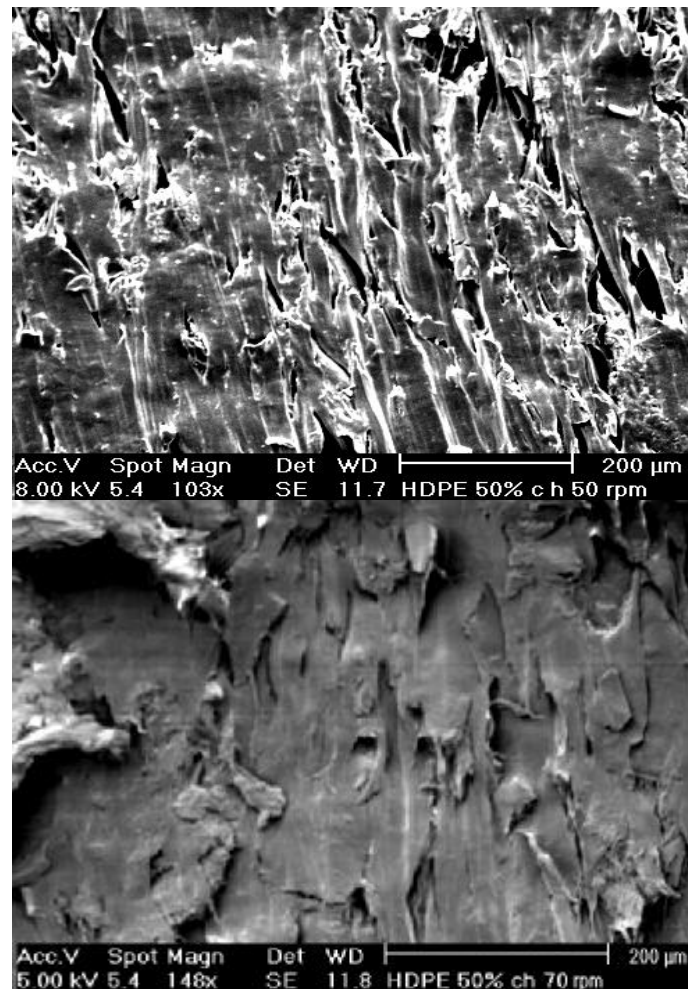


FIGURA 26. seguimiento morfológico del proceso de mezcla a velocidades de 20, 30, 50 y 70 rpm respectivamente

La variación de la densidad del compuesto con la temperatura de procesamiento tiene un comportamiento similar a lo descrito con la velocidad, al aumentar la temperatura las variaciones en la densidad del material compuesto son menores a lo observado cuando se realiza la mezcla a temperaturas bajas.

Al disminuir la temperatura de procesamiento, la viscosidad de la matriz es mayor con lo cual es más difícil para las fibras de refuerzo moverse dentro de la matriz y la orientación de estas no es tan fácil como lo es cuando la matriz se encuentra a una temperatura superior y por ende con una viscosidad menor. La libertad de movimiento sobre las cadenas del

polímero que se logra al procesar a mayores temperaturas permite que ellas sean alineadas en la dirección del flujo halando a su vez a las fibras de refuerzo a ubicarse en la misma dirección.

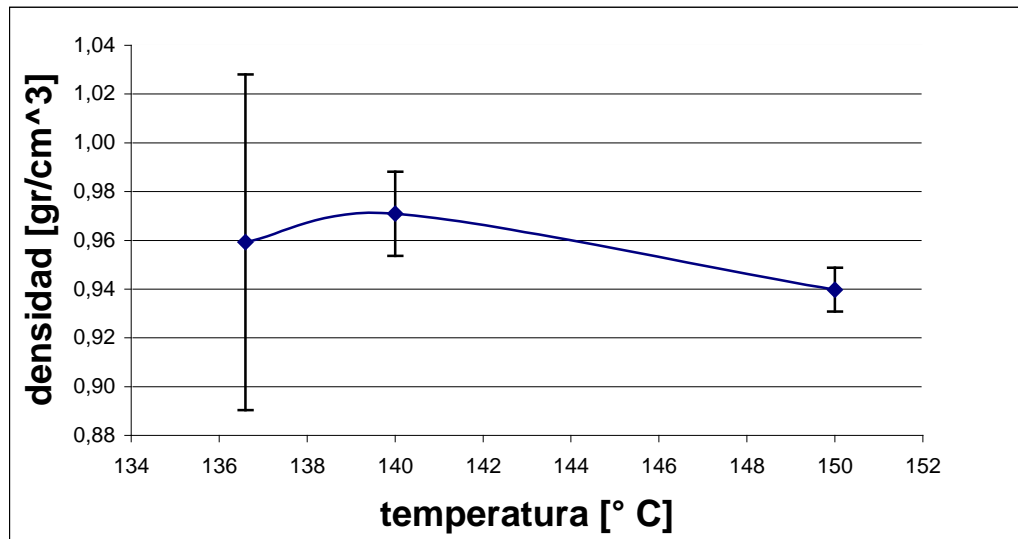


FIGURA 27. Variación de la densidad con la temperatura de procesamiento. Nuevamente al aumentar la temperatura la densidad se acerca a un valor constante que demuestra homogeneidad

Si bien un aumento en la temperatura de procesamiento facilita el movimiento y alineación de cadenas poliméricas y fibras de refuerzo, un aumento excesivo conduce a la degradación del refuerzo y Aunque se pudo comprobar que la degradación inicial de las fibras de compuesto, evidenciado en un fuerte y molesto olor a café además de una coloración excesiva del material compuesto, no afecta su función como refuerzo para el polietileno de alta densidad, esta degradación si limita las aplicaciones del compuesto ya que no es un material atractivo a la vista y su fuerte olor lo hace indeseable.

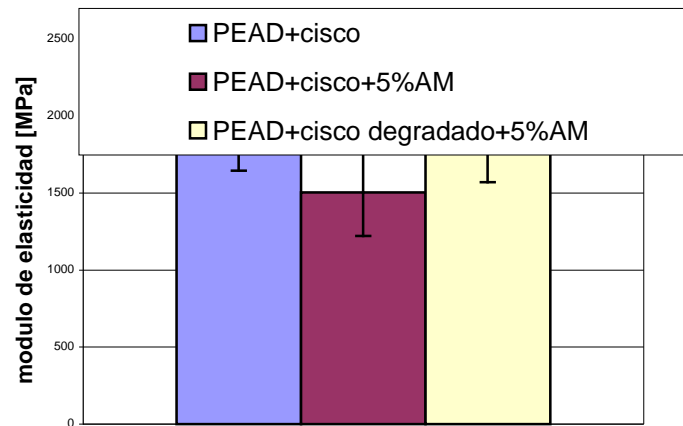


FIGURA 28. Comparación del modulo de elasticidad para polietileno reforzado con 50% en peso de fibras de cisco de café degradado y no degradado. En esta grafica se puede observar como la degradación inicial de las grasas y proteínas presentes en el cisco de café no afectan las propiedades mecánicas del compuesto.

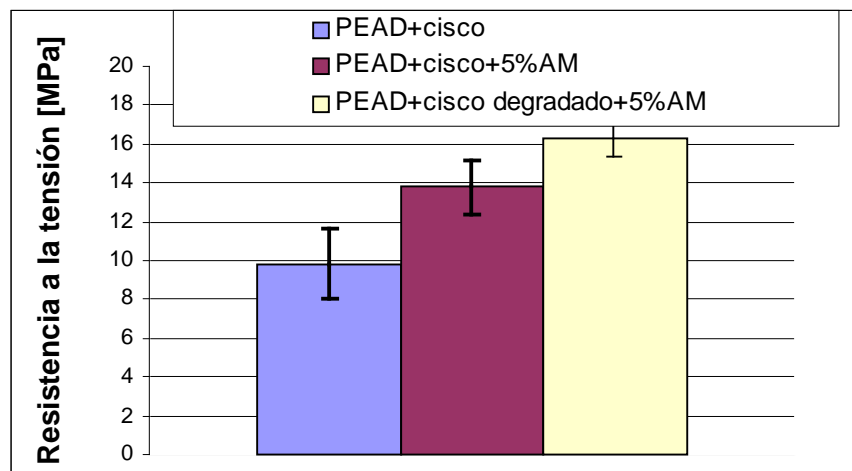


FIGURA 29. Comparación de la resistencia ultima a la tensión elasticidad para polietileno reforzado con 50% en peso de fibras de cisco de café degradado y no degradado

El componente estructural del cisco de café que proporciona refuerzo a la matriz de polietileno es la celulosa, la cual comienza su degradación cerca de los 200° C, sin embargo dentro de los componentes del cisco de café se encuentran grasas y proteínas, entre ellas la cafeína, que comienzan la degradación cerca de los 170° C y que significan un limite importante en la temperatura de procesamiento de polietileno de alta densidad reforzado con cisco de café. A pesar de la degradación temprana de las proteínas y grasas, este

fenómeno puede ser controlado para varias el aspecto de color del producto terminado que puede resultar útil en algunas aplicaciones.

En conclusión el proceso de mezcla y extrusión de polietileno reforzado con cisco de café debe realizarse a una velocidad superior a 50 rpm y a una temperatura entre 150 y 170° C en la zona de compresión. El rango de temperaturas en el cual debe ubicarse el proceso puede parecer demasiado cerrado, sin embargo este es el valor presente en la etapa de compresión ya que en la etapa de alimentación se debe tener una temperatura más baja par evitar que las fibras queden deslizándose entre los filetes del tornillo; lo mismo en la etapa de dosificación y en la zona del dado se pueden tener temperaturas ligeramente superiores ya que es una zona donde el calentamiento por fricción del polímero contra los elementos del extrusor no es máximo y es una zona corta donde situada en medio de ubicaciones de menor temperatura que ayudan a la preservación de las fibras de refuerzo.

6.2 COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD REFORZADO CON CISCO DE CAFÉ.

Como fue mencionado anteriormente, para la caracterización reológica se siguió el procedimiento de *RABINOWITSCH* mediante la utilización de las expresiones matemáticas sugeridas en los instructivos del reómetro; una vez recopilados los datos y graficada la viscosidad Vs. La velocidad de corte en escala *log* se observa que el material puede ser modelado, al menos para las condiciones de procesamiento, mediante un modelo de ley de potencias.

Una de las primeras observaciones sobre los resultados de la caracterización reológica realizada al polietileno de alta densidad reforzado con cisco de café, es que el material

compuesto mantiene un comportamiento pseudoplástico, y que la diferencia entre comportamientos reológicos entre la matriz con refuerzo y la matriz original es un incremento en la viscosidad del fundido que es gradual con la cantidad de fibras adicionadas.

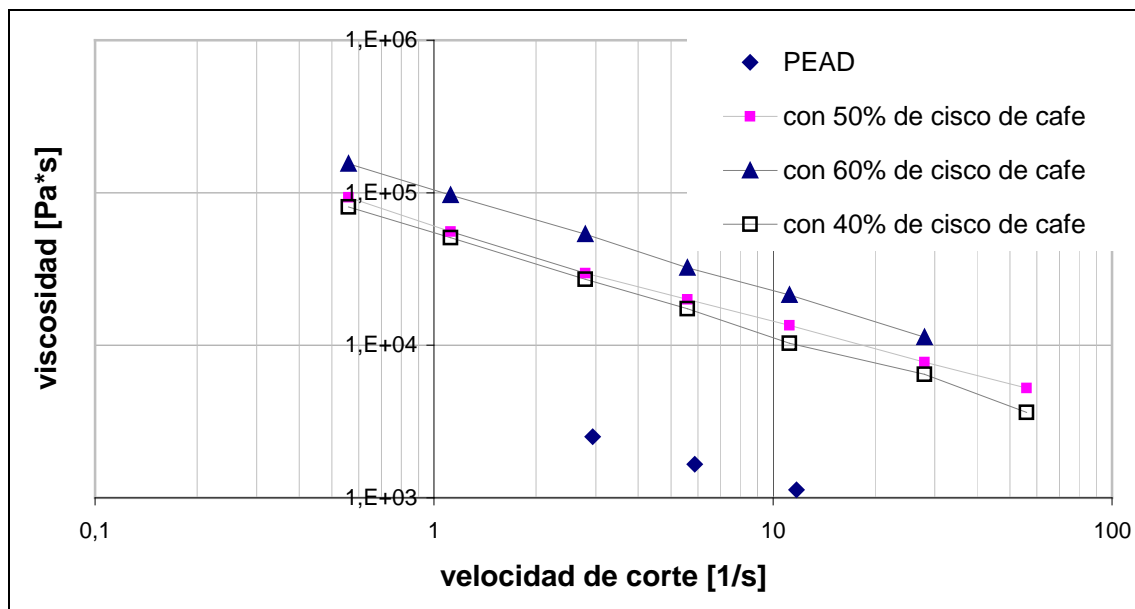


FIGURA 30. Curvas reológicas para polietileno de alta densidad reforzado con diferentes cantidades de cisco de café. Como se observa en cada una de las composiciones el material conserva su carácter pseudoplástico.

Cuando a la matriz polimérica se le agregan fibras, estas representan obstáculos para el flujo normal del material fundido, a pesar del direccionamiento y la dispersión de fibras obtenido durante el proceso de mezcla, del cual gran parte se pierde al volver el material a su estado fundido, al pasar el compuesto nuevamente a través de un dado este será un material con una estructura más compleja por lo cual fluye con mas dificultad que con la que fluye el material sin refuerzo. Esta dificultad es lógicamente mayor cuando más cantidad de fibras son adicionadas como refuerzo dentro de la matriz.

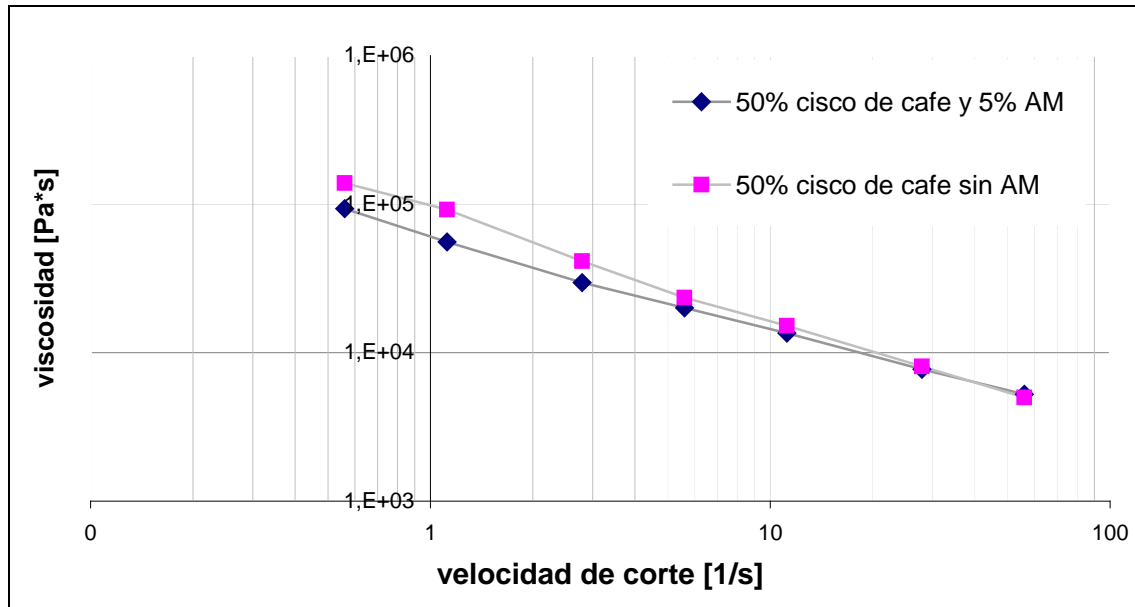


FIGURA 31. Comportamiento reológico del polietileno de alta densidad reforzado con cisco de café con y sin adición de anhídrido maleico como agente de acople

Uno de los aspectos importantes que fueron observados mediante la caracterización reológica fue el papel desempeñado por el agente de acople, en esta caso anhídrido maleico, en la viscosidad del compuesto, realizada la comparación entre compuestos mezclados con y sin anhídrido maleico manteniendo la misma cantidad de fibras adicionadas se puede apreciar una leve disminución en la viscosidad del fundido cuando se agrega anhídrido maleico. Este fenómeno puede ser explicado teniendo en cuenta la función que desempeña el agente de acople en este tipo de materiales compuestos, el anhídrido maleico se encarga de crear enlaces entre la fibra y la matriz, con lo cual el compuesto puede ser visto como una cadena principal, la matriz, con cadenas de refuerzo atadas a ella y no enredadas en ella como sería el caso del compuesto sin agente de acople. Al estar las cadenas de las fibras acopladas a las cadenas del polímero el material fluye más fácilmente ya que se comporta como un solo polímero, mientras que cuando las fibras están simplemente dispersas dentro

de la matriz ellas son vistas como obstáculos en el flujo del polímero ya que no hacen parte de él.

Adicionalmente a las determinaciones de viscosidad realizadas al polietileno reforzado con cisco de café, también se midió la elasticidad del material expresada en hinchamiento del cordón extruido al salir del dado del reómetro.

La adición de un material particulado con menor elasticidad que la matriz en la cual se encuentra hace que el compuesto total tenga menor elasticidad o en términos de procesamiento, que tenga una mayor estabilidad dimensional a lo largo del proceso. Cuando el cisco de café es incorporado en la matriz de polietileno de alta densidad, la elasticidad del polímero se reduce drásticamente hasta que el compuesto prácticamente retiene la forma del dado independientemente de la velocidad de salida.

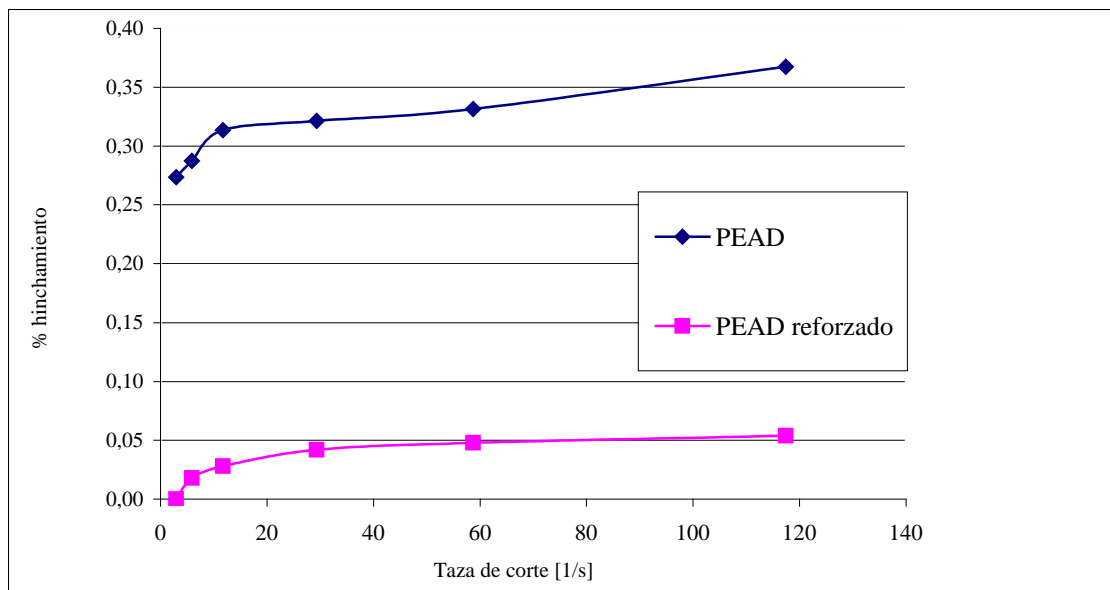


FIGURA 32. Mediciones de elasticidad del polímero fundido

Cuando la matriz es reforzada con fibras ligno-celulósicas el material compuesto pierde su memoria de forma y adquiere estabilidad dimensional, y esto sucede independientemente de la velocidad de procesamiento.

7 CONCLUSIONES

La mezcla de polietileno de alta densidad con fibras de cisco de café es posible mediante extrusión con tornillo sencillo. Adicionalmente manteniendo el proceso dentro de límites de velocidad y temperatura se logran materiales compuestos homogéneos sin degradación en las fibras de refuerzo.

Durante el proceso de extrusión se encontró como velocidad de proceso mínima para obtener un producto compuesto homogéneo el valor 50 rpm. A partir de este valor el esfuerzo de corte ejercido sobre el compuesto en la zona de compresión es suficiente para romper cúmulos de partículas y para orientar las fibras longitudinalmente con el proceso obteniendo así una respuesta constante en la densidad del material compuesto extruido.

La degradación en las fibras de refuerzo es evitada mezclando matriz y fibras a temperaturas entre 150 y 170° C para velocidades de procesamiento por encima del límite encontrado (50 rpm). Procesos de mezcla por encima de 170° C conducen a excesiva coloración del material compuesto limitando sus aplicaciones. Mezclas por debajo de 150° C conducen a una matriz demasiado rígida que dificulta la dispersión de las fibras de refuerzo en ella.

Aunque el proceso de mezcla del compuesto a temperaturas entre los 170 y 200° C genera degradación de grasas y proteínas presentes en el cisco de café, esta degradación no afecta las propiedades mecánicas del compuesto y su efecto es simplemente de apariencia del material.

El polietileno de alta densidad reforzado con cisco de café mantiene un carácter pseudoplástico con una viscosidad de fundido mayor y una elasticidad menor en relación con el polietileno de alta densidad sin refuerzo.

La adición de anhídrido maleico como agente de acople aumenta la resistencia a la absorción de agua y disminuye la viscosidad del compuesto fundido

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A.K. BLEDSKI, J Gassan, Composites reinforced with cellulose based fibers. Elsevier, progress in polymer science, 1999.
- [2] BAIRD DONALD G, Dimitris I. Polymer processing: principles and design. 1998.
- [3] BERNHARDT ERNEST C. Processing of Thermoplastic Materials. Plastics Engineering Series, 1965.
- [4] BRENT ENGLISH, Chow Poo, Bajwa Dilpreet S. Processing into Composites.
- [5] CARREAU, De Kee, Chhabra. Rheology of polymeric systems principles and applications. Hanser. 1997.
- [6] CASTAÑO BARDAWILL SAMIR, Roncancio Huertas Eduardo. Estudio experimental del comportamiento del cisco de café como material de construcción. Pereira. Universidad Tecnológica de Pereira, Departamento de ingeniería mecánica, 1973.
- [7] CAULFIELD DANIEL F., Stark Nicole, Feng Daan, Sanadi Anand R. Dynamic and Mechanical Properties of Agro-fiber based Composites. Materials and Manufacturing. Ontario, Canada.
- [8] CHELSEA CENTER FOR RECYCLING AND ECONOMIC DEVELOPMENT TECHNICAL RESEARCH PROGRAM. An investigation of the potential to expand the manufacture of recycled wood-plastic composite products in Massachusetts. Chelsea Center for Recycling and Economic Development Technical research Program, abril 2000.
- [9] CHOW POO, Bajwa Dilpreet S., Lu Wen-da, Youngquist John A., Stark Nicole M., Li Qiang, Cook Charles G. Injection-Molded Composites from Kenaf and Recycled Plastics. 1 Annual American Kenaf Society Meeting San Antonio, TX, Febrero 1998.

- [10] CLEMONS CRAIG, Caulfield Daniel F., Giacomini Jeffrey A. Dynamic Fracture Toughness of Cellulose-Fiber-Reinforced Polypropylene: Preliminary investigation of microstructural effects. *Journal of Elastomers and Plastics*, vol 31 Octubre 1999.
- [11] DELAY JHON M.. Rheometers for molten plastics: a practical guide to testing and property measurement. 1982.
- [12] ELIAS L.G. Composición química de la pulpa de café y otros subproductos. Bogota, CIID, 1978.
- [13] LEAO ALCIDES L. Rowell Roger, Tavares Nilton. Applications of natural fibers in automotive industry in Brazil-thermoforming process. *Science and thecnology of polymers and advanced materials*. New York. 1998.
- [14] LINDSAY WHITE JAMES. Principles of polymer engineering rheology. 1990
- [15] LOPEZ-MACHADO MIGUEL A., Biagiotti Jerico, Kenny José M. Comparative Study of the Effects of Different Fibers on the Processing and Properties of Polypropylene Matrix Composites. *Journal of Thermoplastic Composites Materials*. Julio 2002.
- [16] MUÑOZ JUAN CARLOS. Desarrollo de material compuesto ligno-celulósico, polipropileno y cisco de café. Bogota. Universidad de Los Andes, Departamento de ingeniería mecánica, 2002.
- [17] OPORTUNITIES FOR NATURAL FIBERS IN PLASTIC COMPOSITES. 6th International Conference on Wood-Fibers Composites. Mayo 2001.
- [18] P.V JOSEPH, Zachariah Oommen, Kuruvilla Joseph, Sabu Thomas. Melt Rheological Behaviour of Short Sisal Fibre Reinforced Polypropylene Composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, volumen 15, 2002.

- [19] RODRIGUEZ CARLOS A. Estudios de compatibilidad en plásticos reforzados con fibras lignocelulósicas. Bogota. Universidad de Los Andes, Departamento de Ingeniería mecánica, 2000.
- [20] ROSAS BERNAL CARLOS ALBERTO. Evaluación de técnicas de procesamiento para polietileno de baja densidad de postconsumo. 1999.
- [21] ROWELL ROGER M. Chemical Modification of Agricultural Fibers for Property Enhanced Composites. Forest Product Laboratory. Madison, Wisconsin. 1995.
- [22] ROWELL ROGER M. Economic Opportunities in Natural Fiber-Thermoplastics Composites. . Forest Product Laboratory. Madison, Wisconsin. USA.
- [23] RUEDA R. M. Posibilidades industriales de la cascarilla del café y del arroz. 1960.
- [24] SANADI ANAND, Caulfield Daniel F., Rowell Roger M. Lignocellulosic/plastic composites, technology summaries.
- [25] STARK NICOLE, Clemons Craig. Advanced Housing Research Center. Forest Product Laboratory. Madison, Wisconsin. Octubre 2000.
- [26] SCHUT JAN H. Madera y plástico, mejores amigos. www.tecnologiadelplastico.com. enero 2000.
- [27] TECHNICAL REPORT No. 103. Inactivation of wood surfaces: a literature review. Wood-Based Composites Center, Enero 2001.
- [28] TRUJILLO ANGEL DARIO. Aprovechamiento industrial del cisco de café. Valparaíso. Universidad Católica de Valparaíso, escuela de ingeniería química, 1944.
- [29] WINSKI JOHN, Allen Terri. Feeding Solutions for Wood Plastics Applications

- [30] WOLCOTT MICHAEL P. Development of Extruded Wood-Plastics Components, Wood materials and engineering laboratory. Washington State University.
- [31] ZEHEV TADMOR, Imrich Klein. Engineering principles of plasticating extrusion. Van Nostrand Reinhold Company. 1970.

ANEXO A Análisis de Rabinowitsch

Las medidas de viscosidad capilar pueden ser obtenidas mediante relaciones entre la caída de presión y la tasa de flujo del material dentro del capilar. Sin embargo estas medidas no son directas por lo cual es necesario la escogencia de una relación constitutiva para el fluido. Cuando se experimenta con materiales newtonianos la relación constitutiva a usar es la de Hagen-poiseuille, pero cuando se manejan fluidos no newtonianos la escogencia de un modelo apropiado puede ser obviada siguiendo el procedimiento experimental de *Rabinowitsch*.

Para poder aplicar el procedimiento de *Rabinowitsch* es necesario garantizar 4 condiciones en el flujo que son:

1. flujo laminar: $Re < 2000$

2. estado estable: $\frac{\partial}{\partial t} = 0$

3. flujo unidireccional completamente desarrollado:

$$V_r = V_\theta = 0$$

Y

$$V_z = V_z(r)$$

4. no deslizamiento en las paredes del capilar

$$V_z(r = R) = 0$$

Y

$$\frac{dV_z}{dr} = \frac{dV_z}{dr}(s_{rz}) \quad \text{ò} \quad h = h(g_{rz}^*)$$

teniendo en cuenta la geometría del capilar, la tasa de flujo volumétrico puede ser calculada como:

$$Q = 2p \int_0^R V_Z r dr$$

que luego de integrar por partes se obtiene:

$$Q = p(V_Z r^2) \Big|_0^R - \int_0^R p \left(\frac{dV_Z}{dr} \right) r^2 dr \quad (1)$$

aplicando la condición de no deslizamiento sobre las paredes del capilar se tiene que el termino del integrando debe ser igual a cero.

Realizando un balance de momentum en un elemento diferencial de fluido ($2\pi r\Delta r L$) se obtiene:

$$s_{rZ} = \frac{r}{R} s_R$$

donde $s_R (= (\Delta P) R / 2L)$ es el esfuerzo cortante en las paredes del capilar y ΔP es la caída total de presión.

Haciendo un cambio de variables, $r \rightarrow s_{rZ}$ podemos expresar la ecuación 1. como:

$$\frac{Q}{pR^3} = \frac{1}{s_R^3} \int_0^{s_R} s_{rZ}^2 \left(-\frac{dV_Z}{dr} \right) ds_{rZ}$$

si se toma la derivada con respecto a s_R en la expresión anterior (usando la regla de *leibnitz*) se obtiene:

$$\frac{d}{ds_R} \left(\frac{s_R^3 Q}{pR^3} \right) = \frac{d}{ds_R} \int_0^{s_R} s_{rZ}^2 \left(-\frac{dV_Z}{dr} \right) ds_{rZ} = \left\{ s_{rZ}^2 \left(-\frac{dV_Z}{dr} \right) \right\}_{s_R}$$

a partir de esta expresión, la tasa de corte en la pared del capilar puede ser calculada como:

$$-\mathbf{g}_R^* = \left(-\frac{dV_Z}{dr} \right)_{r=R} = \frac{1}{pR^3 s_R^2} \frac{d}{ds_R} (s_R^3 Q)$$

este resultado es útil para determinar la viscosidad basada en valores experimentales sobre Q y ΔP .

En la practica no es fácil obtener el valor de la pendiente de una grafica experimental, por lo cual se prefiere aproximar los datos mediante una expresión polinomial de la siguiente manera:

$$-\mathbf{g}_R^* = \frac{1}{4s_R^2} \frac{d}{ds_R} \left(s_R^3 \frac{4Q}{pR^3} \right) = \frac{3}{4} \left(\frac{4Q}{pR^3} \right) + \frac{1}{4} \left(\frac{4Q}{pR^3} \right) \frac{d \ln \left(\frac{4Q}{pR^3} \right)}{d \ln s_R} \quad (2)$$

definiendo:

$$n' = \frac{d \ln s_R}{d \ln \left(\frac{4Q}{pR^3} \right)}$$

podemos escribir la ecuación 2 como:

$$-\mathbf{g}_R^* = \frac{3n' + 1}{4n'} \left(\frac{4Q}{pR^3} \right)$$

el termino $(4Q/\pi R^3)$ es el valor correcto para la tasa de corte en un fluido newtoniano, pero en uno no newtoniano este termino es denominado la tasa de corte aparente.

La tasa de corte puede ser indirectamente obtenida de una grafica log-log of σ_R Vs. $4Q/\pi R^3$. esta curva generalmente es una línea recta donde la pendiente n' es una constante igual al índice del modelo de ley de potencias.

Una forma alternativa de calcular la viscosidad aparente es:

$$h_a = -\frac{S_R}{g_a} = -\left(\frac{\left[\frac{(\Delta P)R}{2L} \right]}{\left[\frac{4Q}{pR^3} \right]} \right)$$

esta expresión resulta correcta cuando se trata de la viscosidad de un fluido newtoniano, pero es una viscosidad aparente cuando el fluido no lo es.

ANEXO B. Densidad del compuesto Vs. Velocidad de procesamiento

velocidad [rpm]	peso muestra [gr]	peso probeta sumergida [gr]	peso soporte [gr]	densidad especifica	densidad [gr/cm ³]
10	0,3703	7,4321	7,3071	1,5096	1,0310
	0,2543	7,3996	7,306	1,5825	1,0808
	0,405	7,4417	7,307	1,4983	1,0234
20	0,4345	7,3713	7,3071	1,1734	0,8014
	0,3548	7,3778	7,3099	1,2367	0,8446
	0,28	7,3514	7,3101	1,1730	0,8012
30	0,1399	7,3483	7,3093	1,3865	0,9470
	0,1719	7,3572	7,3117	1,3600	0,9289
	0,1726	7,3547	7,3122	1,3267	0,9061
40	0,1475	7,357	7,3108	1,4561	0,9945
	0,1743	7,3639	7,3124	1,4194	0,9694
	0,1898	7,3688	7,3129	1,4175	0,9681
50	0,1988	7,3708	7,3141	1,3990	0,9555
	0,1685	7,3595	7,3142	1,3677	0,9341
	0,2185	7,374	7,3143	1,3759	0,9398
60	0,153	7,3514	7,3128	1,3374	0,9135
	0,1169	7,344	7,314	1,3452	0,9188
	0,1698	7,3589	7,3135	1,3650	0,9323
70	0,1698	7,3589	7,3135	1,3650	0,9323
	0,2294	7,3779	7,3131	1,3937	0,9519
	0,2864	7,3941	7,3148	1,3829	0,9445

velocidad [rpm]	dens prom [gr/cm ³]	desv stda [gr/cm ³]	intervalo confianza (+/-)95%
10	1,0451	0,031	0,077
20	0,8157	0,025	0,062
30	0,9273	0,020	0,051
40	0,9774	0,015	0,037
50	0,9431	0,011	0,028
60	0,9215	0,010	0,024
70	0,9482	0,005	0,013

ANEXO C. Densidad Vs. Temperatura de procesamiento

PERFIL DE TEMPERATURA: 130-140-140					
velocidad [rpm]	peso muestra [gr]	peso probeta sumergida [gr]	peso soporte [gr]	densidad especifica	densidad [gr/cm ³]
15	0,1617	7,352	7,3043	1,4184	0,9688
	0,1537	7,353	7,3069	1,4284	0,9756
	0,1343	7,3565	7,3099	1,5314	1,0459
	0,1671	7,3623	7,311	1,4430	0,9856
	0,1714	7,362	7,3115	1,4177	0,9683
25	0,1563	7,3588	7,3123	1,4235	0,9722
	0,2187	7,3764	7,3134	1,4046	0,9594
	0,1647	7,3611	7,3138	1,4029	0,9582
	0,1554	7,3537	7,3139	1,3443	0,9182
	0,1417	7,3554	7,3154	1,3933	0,9516
35	0,1823	7,3668	7,3165	1,3811	0,9433
	0,1723	7,3686	7,3169	1,4287	0,9758
	0,1319	7,3539	7,3149	1,4198	0,9697
	0,171	7,3626	7,3164	1,3702	0,9358
	0,2107	7,3727	7,3181	1,3498	0,9219
45	0,1599	7,3616	7,3176	1,3796	0,9423
	0,2174	7,3805	7,3182	1,4017	0,9573
	0,1722	7,3702	7,3186	1,4279	0,9752
	0,2017	7,3821	7,3185	1,4605	0,9975
	0,1634	7,3617	7,3189	1,3549	0,9254
60	0,1989	7,3751	7,3192	1,3909	0,9500
	0,1368	7,3578	7,3198	1,3846	0,9457
	0,2091	7,3853	7,32	1,4541	0,9932
	0,2265	7,3855	7,32	1,4068	0,9609
	0,1755	7,3654	7,3208	1,3407	0,9157
	0,1899	7,3687	7,3208	1,3373	0,9134

velocidad [rpm]	densidad [gr/cm ³]	desv stda
15	0,989	0,033
25	0,952	0,020
35	0,949	0,023
45	0,960	0,028
60	0,946	0,027

PERFIL DE TEMPERATURA: 130-145-150					
velocidad [rpm]	peso muestra [gr]	peso probeta sumergida [gr]	peso soporte [gr]	densidad especifica	densidad [gr/cm ³]
15	0,2187	7,3893	7,3208	1,4561	0,9945
	0,1709	7,3714	7,3203	1,4265	0,9743
	0,1582	7,3722	7,3214	1,4730	1,0061
	0,1497	7,364	7,3213	1,3991	0,9556
	0,1529	7,3685	7,3212	1,4479	0,9889
30	0,1799	7,3755	7,3218	1,4255	0,9736
	0,2287	7,3933	7,3207	1,4651	1,0007
	0,1441	7,3647	7,3212	1,4324	0,9783
	0,1901	7,3739	7,3205	1,3906	0,9498
	0,1644	7,3673	7,3223	1,3769	0,9404
50	0,2477	7,3977	7,322	1,4401	0,9836
	0,2444	7,3878	7,3217	1,3707	0,9362
	0,2038	7,3815	7,3221	1,4114	0,9640
	0,2097	7,3848	7,3215	1,4324	0,9783
	0,2229	7,3898	7,3225	1,4325	0,9784
60	0,2041	7,3808	7,3219	1,4056	0,9601
	0,1919	7,3768	7,3223	1,3969	0,9541
	0,1935	7,3782	7,3224	1,4056	0,9601
	0,1849	7,3805	7,3237	1,4434	0,9858
	0,1966	7,3776	7,3215	1,3993	0,9557

velocidad [rpm]	densidad [gr/cm ³]	desv stda
15	0,984	0,020
30	0,969	0,024
50	0,968	0,019
60	0,963	0,013

ANEXO D. PROPIEDADES REOLÓGICAS

160°C

50% _PEAD 50% CISCO NO A.A.

velocidad [mm/min]	escala	%	carga [Kgf]	velocidad [in/min]	carga [lbf]	Ap [in^2]	Lc [in]	dc[in]	dp[in]
10	500	62	310	0,3937	682	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
5	500	50	250	0,1969	550	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
2	200	94	188	0,0787	413,6	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
1	200	73	146	0,0394	321,2	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
0,5	200	64	128	0,0197	281,6	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
0,2	200	57	114	0,0079	250,8	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
0,1	200	43	86	0,0039	189,2	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
Shear stress [lb/in^2]	Shear Rate [1/s]	Shear stress [Kpa]	viscocidad [Pa*s]						
40,4985	55,9183	279,4397	4997,2846						
32,6601	27,9592	225,3546	8060,1364						
24,5604	11,1837	169,4667	15153,0564						
19,0735	5,5918	131,6071	23535,5983						
16,7220	2,7959	115,3816	41267,8984						
14,8930	1,1184	102,7617	91885,5550						
11,2351	0,5592	77,5220	138634,3461						

160°C

60% PEAD 40% cisco 5% a.m.

velocidad [mm/min]	escala	%	carga [Kgf]	velocidad [in/min]	carga [lbf]	Ap [in^2]	Lc [in]	dc[in]	dp[in]
10	500	45	225	0,3937	495	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
5	500	40	200	0,1969	440	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
2	200	64	128	0,0787	281,6	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
1	200	54	108	0,0394	237,6	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
0,5	200	42	84	0,0197	184,8	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
0,2	100	63	63	0,0079	138,6	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
0,1	100	50	50	0,0039	110	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
Shear stress [lb/in^2]	Shear Rate [1/s]	Shear stress [Kpa]	viscocidad [Pa*s]						
29,3941	55,9183	202,8191	3627,0614						
26,1281	27,9592	180,2837	6448,1091						
16,7220	11,1837	115,3816	10316,9746						
14,1092	5,5918	97,3532	17409,8946						
10,9738	2,7959	75,7191	27082,0583						
8,2303	1,1184	56,7894	50778,8593						
6,5320	0,5592	45,0709	80601,3640						

160°C

40%PEAD 60% cisco 5%a.m.

velocidad [mm/min]	escala	%	carga [Kgf]	velocidad [in/min]	carga [lbf]	Ap [in^2]	Lc [in]	dc[in]	dp[in]
5	500	70	350	0,1969	770	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
2	500	53	265	0,0787	583	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
1	500	40	200	0,0394	440	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
0,5	200	83	166	0,0197	365,2	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
0,2	200	60	120	0,0079	264	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
0,1	200	48	96	0,0039	211,2	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
Shear stress [lb/in^2]	Shear Rate [1/s]	Shear stress [Kpa]	viscocidad [Pa*s]						
45,7241	27,9592	315,4964	11284,1910						
34,6197	11,1837	238,8759	21359,3615						
26,1281	5,5918	180,2837	32240,5456						
21,6863	2,7959	149,6354	53519,3057						
15,6768	1,1184	108,1702	96721,6368						
12,5415	0,5592	86,5362	154754,6189						

160°C

50% PEAD 50% cisco 5%a.m.

velocidad [mm/min]	escala	%	carga [Kgf]	velocidad [in/min]	carga [lbf]	Ap [in^2]	Lc [in]	dc[in]	dp[in]
10	500	65	325	0,3937	715	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
5	500	48	240	0,1969	528	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
2	200	84	168	0,0787	369,6	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
1	200	62	124	0,0394	272,8	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
0,5	200	46	92	0,0197	202,4	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
0,2	100	69	69	0,0079	151,8	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
0,1	100	58	58	0,003937	127,6	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
Shear stress [lb/in^2]	Shear Rate [1/s]	Shear stress [Kpa]	viscocidad [Pa*s]						
42,4581	55,9183	292,9610	5239,0887						
31,3537	27,9592	216,3404	7737,7309						
21,9476	11,1837	151,4383	13541,0292						
16,1994	5,5918	111,7759	19989,1383						
12,0189	2,7959	82,9305	29661,3020						
9,0142	1,1184	62,1979	55614,9412						
7,57714	0,55918307	52,282265	93497,5823						

**PEAD
170° C**

velocidad [mm/min]	escala	%	carga [Kgf]	velocidad [in/min]	carga [lbf]	Ap [in^2]	Lc [in]	dc[in]	dp[in]
0,5	50	75	37,5	0,019685039	82,5	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
1	50	78	39	0,039370079	85,8	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
2	100	73	73	0,078740157	160,6	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
5	200	56	112	0,196850394	246,4	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
10	200	76	152	0,393700787	334,4	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
20	500	40	200	0,787401575	440	0,1052	2,0048	0,0501	0,366

Shear Stress [lbf/in^2]	Shear Rate [1/s]	Viscosity [Pa*s]
4,6852	2,93511	1,5962
4,8726	5,87022	0,8300
9,1204	11,74044	0,7768
13,9930	29,3511	0,4767
18,9905	58,7022	0,3235
24,9875	117,4044	0,2128

PEAD, 50 %

cisco 170°C

velocidad [mm/min]	escala	%	carga[Kgf]	velocidad [in/min]	carga [lbf]	Ap [in^2]	Lc [in]	dc[in]	dp[in]
0,1	50	81	40,5	0,0039	89,1	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
0,2	100	55	55	0,0079	121	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
0,5	200	42	84	0,0197	184,8	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
10	200	52	104	0,0394	228,8	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
20	200	73	146	0,0787	321,2	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
50	500	43	215	0,1969	473	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
100	500	57	285	0,3937	627	0,1052	2,0048	0,0501	0,366
20	500	71	355	0,7874	781	0,1052	2,0048	0,0501	0,366

Shear Stress [lbf/in^2]	Shear Rate [1/s]	viscosity [Pa*s]
5,0600	0,5870	8,6197
6,8716	1,1740	5,8529
10,4948	2,9351	3,5756
12,9935	5,8702	2,2135
18,2409	11,7404	1,5537
26,8616	29,3511	0,9152
35,6072	58,7022	0,6066
44,3528	117,4044	0,3778

ANEXO E. ELASTICIDAD DEL FUNDIDO

		velocidad [mm/min]					
		20	10	5	2	1	0,5
HINCHAMIENTO PEAD	160° C	0,069	0,066	0,066	0,066	0,064	0,057
		0,067	0,067	0,067	0,066	0,066	0,065
		0,071	0,066	0,065	0,064	0,065	0,066
		0,069	0,068	0,068	0,066	0,064	0,064
		0,068	0,066	0,066	0,066	0,065	0,064
		0,067	0,067	0,065	0,067	0,063	0,067
	PRO	0,0685	0,0667	0,0662	0,0658	0,0645	0,0638
	170° C	0,068	0,063	0,065	0,063	0,065	0,065
		0,068	0,063	0,064	0,064	0,065	0,064
		0,067	0,064	0,061	0,065	0,065	0,065
		0,068	0,064	0,063	0,064	0,064	0,064
		0,067	0,065	0,064	0,065	0,064	0,065
		0,067	0,066	0,063	0,063	0,065	0,065
	PRO	0,0675	0,0642	0,0633	0,0640	0,0647	0,0647

		velocidad [mm/min]					
		20	10	5	2	1	0,5
HINCHAMIENTO PEAD REFORZADO	160° C	0,053	0,053	0,052	0,051	0,05	0,049
		0,053	0,053	0,052	0,051	0,049	0,048
		0,054	0,052	0,051	0,053	0,051	0,05
		0,052	0,052	0,053	0,05	0,051	0,048
		0,053	0,052	0,053	0,052	0,052	0,049
		0,052	0,053	0,052	0,052	0,053	0,049
	PRO	0,0528	0,0525	0,0522	0,0515	0,0510	0,0488
	170° C	0,068	0,063	0,065	0,063	0,065	0,065
		0,068	0,063	0,064	0,064	0,065	0,064
		0,067	0,064	0,061	0,065	0,065	0,065
		0,068	0,064	0,063	0,064	0,064	0,064
		0,067	0,065	0,064	0,065	0,064	0,065
		0,067	0,066	0,063	0,063	0,065	0,065
	PRO	0,0675	0,0642	0,0633	0,0640	0,0647	0,0647