



TECNOLÓGICO  
NACIONAL DE MÉXICO®

Instituto Tecnológico de Pabellón de Arteaga



**“Estudio de la Capacidad de un Proceso a Escala de Laboratorio  
de Síntesis Polimérica Injertada de Poliacrilonitrilo llevada a cabo  
Mediante un Diseño Experimental Ortogonal”**

TITULACIÓN INTEGRAL

TESIS

Para Obtener el Grado de:

Ingeniera Industrial

PRESENTA:

Michell Alejandra Salas Vázquez

TUTORES:

Dr. José Alonso Dena Aguilar

MML. Alejandro Puga Vargas

M. en C. Carlos Eduardo López Landeros

Pabellón de Arteaga, Ags., Noviembre del 2021



TECNOLÓGICO  
NACIONAL DE MÉXICO®



INSTITUTO TECNOLÓGICO  
de Pabellón de Arteaga

**TEC**

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE PABELLÓN DE ARTEAGA  
SUBDIRECCIÓN ACADÉMICA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍAS**

Tesis:

**“ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE UN PROCESO A ESCALA DE  
LABORATORIO DE SÍNTESIS POLIMÉRICA INJERTADA DE  
POLIACRILONITRILO LLEVADA A CABO MEDIANTE UN DISEÑO  
EXPERIMENTAL ORTOGONAL”**

Presenta:

Michell Alejandra Salas Vázquez

Dirigida por:

Dr. José Alonso Dena Aguilar

MML. Alejandro Puga Vargas

M. en C. Carlos Eduardo López Landeros

Pabellón de Arteaga, Ags., Noviembre del 2021.

## **AGRADECIMIENTOS**

Primeramente, agradezco a mi Padre y Madre, por todo el apoyo brindado a lo largo de mi formación profesional, quienes me dieron la vida por darme una oportunidad más de estudiar y tener una carrera, quienes me han brindado su apoyo ante toda adversidad y quienes me han impulsado para no desistir durante esta trayectoria. Agradezco a mis hermanos que me han motivado día a día a ser un ejemplo para ellos y darme las fuerzas para continuar y lograr mis metas.

Agradezco infinitamente a mi esposo Jesús Ortega Jara, quien me ha brindado todo su apoyo incondicional para lograr esta meta, por siempre estar ahí tomándome de la mano y no dejarme caer, por darme alientos día con día de continuar y hacerme ver las cosas diferentes, gracias por todo el apoyo y por confiar y creer en mí.

Agradezco de forma muy particular, al Dr. José Alonso Dena Aguilar, por darme su confianza y por hacerme parte de este gran proyecto, por compartir su gran experiencia y conocimientos los cuales para mí son una gran experiencia y motivación. De igual forma quiero agradecer al MML. Alejandro Puga Vargas por el apoyo recibido y toda la atención brindada, así como su acompañamiento y asesorías en el desarrollo de este estudio, gracias de antemano.

Agradezco de igual forma al Tecnológico Nacional de México campus Instituto Tecnológico de Pabellón de Arteaga por abrirme las puertas, por ser parte de ella para poder concluir mis estudios y obtener mi carrera como Ingeniera Industrial... uno de mis más grandes sueños..., agradezco a cada uno de mis formadores quienes, a lo largo de esta carrera me brindaron su apoyo, entrega y confianza, así mismo agradezco al personal administrativo de la Institución pues sin ellos este sueño no se haría realidad.

Por ultimo agradezco a cada uno de mis compañeros de carrera, gracias por su cercanía, dedicación, motivación y amistad brindada de todo corazón les agradezco todo el apoyo.

...Muchas gracias...

Pabellón de Arteaga, Ags., 27/octubre/2021

**M. en C. VÍCTOR MANUEL VELASCO GALLARDO**  
**JEFE DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍAS**

**PRESENTE**

Por medio del presente doy el visto bueno a la Tesis de Licenciatura titulada “ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE UN PROCESO A ESCALA DE LABORATORIO DE SÍNTESIS POLIMÉRICA INJERTADA DE POLIACRILONITRILO LLEVADA A CABO MEDIANTE UN DISEÑO EXPERIMENTAL ORTOGONAL” de la estudiante MICHELL ALEJANDRA SALAS VÁZQUEZ con número de control 151050286 de la carrera de Ingeniería Industrial. Dicho trabajo ya fue revisado por cada uno de los miembros del comité tutorial y la estudiante ya realizó los cambios sugeridos, por lo que autorizamos su impresión.

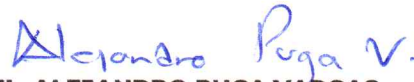
Sin otro particular, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo, quedo de Usted.

**ATENTAMENTE**

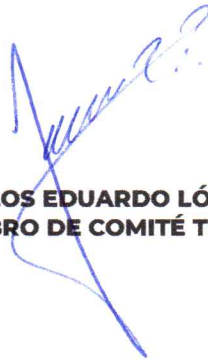
*Excelencia en Educación Tecnológica®*  
*Tierra Siempre fértil®*



**DR. JOSÉ ALONSO DENA AGUILAR**  
**MIEMBRO DE COMITÉ TUTORIAL**



**MML. ALEJANDRO PUGA VARGAS**  
**MIEMBRO DE COMITÉ TUTORIAL**



**M. en C. CARLOS EDUARDO LÓPEZ LANDEROS**  
**MIEMBRO DE COMITÉ TUTORIAL**



Pabellón de Arteaga, Ags.,

29/octubre/2021

**MICHELL ALEJANDRA SALAS VÁZQUEZ**  
**ESTUDIANTE DE LA CARRERA DE INGENIERÍA INDUSTRIAL**  
**NO. DE CONTROL 151050286**

**PRESENTE**

Por medio de este conducto me permito comunicar a Usted que habiendo recibido los votos aprobatorios de los revisores de su trabajo de Tesis titulado: "ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE UN PROCESO A ESCALA DE LABORATORIO DE SÍNTESIS POLIMÉRICA INJERTADA DE POLIACRILONITRILLO LLEVADA A CABO MEDIANTE UN DISEÑO EXPERIMENTAL ORTOGONAL", hago de su conocimiento que puede imprimir dicho documento y continuar con los trámites para la presentación de su acto protocolario de titulación integral por Tesis.

Sin otro particular, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo, quedo de Usted.

**ATENTAMENTE**

*Excelencia en Educación Tecnológica®*  
*Tierra Siempre fértil®*

**M. en C. VÍCTOR MANUEL VELASCO GALLARDO**  
**JEFE DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍAS**



## RESUMEN

### “ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE UN PROCESO A ESCALA DE LABORATORIO DE SÍNTESIS POLIMÉRICA INJERTADA DE POLIACRILONITRILO LLEVADA A CABO MEDIANTE UN DISEÑO EXPERIMENTAL ORTOGONAL”

Por: MICHELL ALEJANDRA SALAS VÁZQUEZ

Recientemente en el sector de los *wearables* (tejidos inteligentes) aplicados dentro del campo de las energías renovables se está explorando la aplicación de textiles para la fabricación de prendas inteligentes capaces de almacenar energía solar o ser materia prima para la construcción de paneles solares desarrollados con fibras sintéticas. En este contexto, las fibras acrílicas tienen propiedades similares a la lana y son empleadas en la industria textil para la fabricación de prendas de vestir u otros. La materia prima para este tipo de fibras es el acrilonitrilo, el cual se puede combinar con otros polímeros naturales o sintéticos para formar copolímeros mediante técnicas de síntesis por polimerización injertada por radicales libres en suspensión acuosa en presencia de catalizadores o iniciadores Redox.

En el Laboratorio de Conversión de la Energía, adscrito al programa de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Mecatrónica del Instituto Tecnológico de Pabellón de Arteaga, se desarrollan proyectos relativos a la síntesis de polímeros para su posterior estudio en la transformación en fibras textiles y su posible aplicación como soportes de celdas solares. Tomando en cuenta esta vertiente, se contempla el estudio de la síntesis de copolímeros biodegradables injertados de poli(acrilonitrilo-co-acetato de vinilo)-co-almidón bajo una metodología de síntesis reportada anteriormente en un trabajo doctoral y empleando una cámara polimérica automatizada construida en un trabajo de Tesis de pregrado.

En este estudio, se estableció un diseño experimental ortogonal de Taguchi  $L8(2^7)$  (definido después de diversas pruebas preliminares – no presentadas en este trabajo) para la síntesis polimérica, la cual se desarrolla bajo variables de estudio (factores) como porcentajes de monómeros, cantidad de iniciadores, volumen de solución, tiempo y temperatura de reacción y donde se establecieron 2 niveles para cada uno de los factores anteriores. De igual forma, se realizó un análisis estadístico para validar si el proceso estuvo estadísticamente estable y si se realizó bajo control de calidad mediante un estudio de los índices de capacidad  $C_p$  y  $C_{pk}$  y la obtención de graficas de control de media vs rango (gráficos  $\bar{x}$ -R).

La propuesta de solución consistió en obtener copolímeros biodegradables de poli(acrilonitrilo-co-acetato de vinilo)-co-almidón bajo un análisis estadístico controlado y estable y mediante un diseño experimental ortogonal de Taguchi contemplando diferentes condiciones experimentales enfocadas a lograr los mayores

## Ingeniería Industrial

### Estudio de la capacidad de un proceso a escala de laboratorio de síntesis polimérica injertada de poliacrilonitrilo llevada a cabo mediante un diseño experimental ortogonal

---

porcentajes de rendimiento de injercción y eficiencia de injercción. Donde el arreglo ortogonal solo se aplica en una sola ocasión sin pruebas de repetitividad.

Se logró (i) establecer un diseño experimental que permitió realizar reacciones de síntesis polimérica bajo diferentes condiciones experimentales obteniendo porcentajes de rendimiento de injercción para cada corrida (de la 1 a la 8) de 0.0, 385.0, 839.2, 38.6, 96.1, 336.3, 1331.4 y 78.3%, respectivamente; porcentajes de eficiencia de injercción (de la 1 a la 8) de 0.0, 61.6, 81.5, 11.1, 38.2, 57.7, 98.6 y 12.6, respectivamente, (ii) obtener gráficos de control  $\bar{x}$ -R donde se evidencia que el proceso en términos generales fue estable (aun y cuando la corrida 7 presento una variación) y (iii) definir los índices de capacidad de las corridas 1 a la 8 de  $C_p \leq 0.67$  (0.10, síntesis; 0.09, purificación Soxhlet) y  $C_{pk} \leq 0$  (-0.56, síntesis; -0.69, purificación Soxhlet); de las corridas 2 a la 7 de  $C_p \leq 0.67$  (0.11, síntesis; 0.09, purificación Soxhlet) y  $C_{pk} \leq 0$  (-0.59, síntesis; -0.70, purificación Soxhlet); de las corridas 2, 3, 4, 5, 6 y 8 de  $C_p \leq 0.67$  (0.12, síntesis; 0.13, purificación Soxhlet) y  $C_{pk} \leq 0$  (-0.68, síntesis; -1.09, purificación Soxhlet). En todos los casos se indica que el proceso no es adecuado, se tiene una media fuera de las especificaciones y se requiere modificaciones.

La presente Tesis es una secuencia más extensiva y metódica del proyecto de residencia profesional, por lo que se establecieron nuevas metas y objetivos más pertinentes para lograr conformar un proyecto de titulación integral a través de Tesis. Este trabajo es parte de un proyecto global integral de obtención de fibras poliméricas textiles que comprende etapas de síntesis, extrusión e hilado. Este estudio presenta los logros alcanzados de la etapa de síntesis.

Este estudio fue soportado por el Instituto para el Desarrollo de la Sociedad del Conocimiento del Gobierno del Estado de Aguascalientes a través de los proyectos de Investigación Aplicada Convocatoria 2019 del Fondo Estatal de Innovación Tecnológica con el proyecto “diseño y construcción de una celda flexible solar para un sistema de extrusión y estirado simple de filamentos de plásticos de desecho”.

Dirigido por:

**Dr. José Alonso Dena Aguilar**

**MML. Alejandro Puga Vargas**

**M. en C. Carlos Eduardo López Landeros**

## ÍNDICE GENERAL

	Pág.
<b>I. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	1
1.2 OBJETIVOS.....	3
1.2.1 Objetivo general.....	3
1.2.2 Objetivos específicos.....	3
1.3 JUSTIFICACIÓN.....	3
1.4 HIPÓTESIS.....	4
1.5 ALCANCES Y LIMITACIONES.....	4
<b>II. MARCO TEÓRICO</b> .....	5
2.1 INTRODUCCIÓN A LOS POLÍMEROS.....	5
2.2 REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN: SÍNTESIS.....	6
2.2.1 Polimerización injertada por radicales libres.....	6
2.3 COPOLÍMEROS DE POLI(ACRILONITRILO- <i>co</i> -ACETATO DE VINILO)- <i>co</i> -ALMIDÓN (PAN- <i>co</i> -PAV- <i>co</i> -ALM).....	8
2.3.1 Poliacrilonitrilo.....	8
2.3.2 Poliacetato de vinilo.....	8
2.3.3 Almidón.....	9
2.3.4 Síntesis de copolímeros de PAN- <i>co</i> -PAV- <i>co</i> -ALM.....	9
2.4 MATERIALES TEXTILES <i>WEARABLES</i> DE APLICACIÓN EN ENERGÍAS ALTERNAS....	10
2.5 DISEÑOS EXPERIMENTALES ORTOGONALES.....	12
2.6 GRÁFICAS DE CONTROL $\bar{x}$ -R.....	13
2.7 ÍNDICES DE CAPACIDAD DE PROCESOS.....	14
2.8 MINITAB.....	15
<b>III. METODOLOGÍA</b> .....	17
3.1 PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS.....	17
3.2 CONDICIONES DE SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS BAJO ARREGLO ORTOGONAL.....	18
3.3 GRÁFICOS DE CONTROL DEL PROCESO DE SÍNTESIS.....	21
3.4 ÍNDICES DE CAPACIDAD DEL PROCESO DE SÍNTESIS.....	22
<b>IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	24



	Pág.
4.1 SÍNTESIS Y PURIFICACIÓN DE PAN-co-PAV-co-ALM .....	24
4.2 CARACTERIZACIÓN GRAVIMÉTRICA DE PAN-co-PAV-co-ALM .....	37
4.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL PROCESO DE SÍNTESIS DE PAN-co-PAV-co-ALM.....	40
4.3.1 Análisis estadístico de las corridas 1 a la 8.....	40
4.3.2 Análisis estadístico de las corridas 2 a la 8.....	43
4.3.3 Análisis estadístico de las corridas 2, 3, 4, 5, 6 y 8.....	47
<b>V. CONCLUSIONES.....</b>	<b>50</b>
<b>VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>51</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Pág.
1	Representación de la polimerización de un polímero de polietileno.....	5
2	Representación de homopolímeros y de copolímeros.....	5
3	Estructuras de copolímeros según su categoría.....	6
4	Polimerización por condensación: una parte(átomos) de los monómeros precursores se pierde....	7
5	Polimerización por adición: los monómeros se unen sin ninguna pérdida de partes (átomos).....	7
6	Estructura de un copolímero injertado.....	7
7	Reacción de polimerización del PAN.....	8
8	Reacción de polimerización del PAV.....	8
9	Estructura química del ALM.....	9
10	Equipo de polimerización empleado por Dena-Aguilar <i>et al.</i> .....	10
11	Material textil <i>wearable</i> .....	11
12	Prenda textil <i>wearable</i> solar de diseñadora.....	12
13	Graficas $\bar{x}$ -R.....	14
14	IDE Minitab 19.....	16
15	Cámara polimérica de trabajo.....	18
16	Reactor y sus bocas de alimentación, soporte de motor y sensor de temperatura.....	19
17	Aspecto del reactor en su parte inferior. Se aprecia el sensor y el agitador de hélice.....	19
18	Diagrama de flujo del proceso integral de síntesis polimérica de estudio.....	20
19	Ruta de programación Minitab para la obtención de graficas de control del proceso de estudio.....	22
20	Ruta de programación Minitab para la obtención de los índices de capacidad del proceso de estudio.....	23
21	Vista completa del equipo puesto en operación: inicio de procedimiento de síntesis.....	25
22	Posición de reactor en la zona caliente (baño maría).....	26
23	Posición del reactor en la zona fría (ventilación natural).....	26
24	Aspecto gel de la solubilidad del ALM en el medio de solución previo a la reacción de síntesis.....	27
25	Aspecto del copolímero coagulado (color blanco lechoso) después de 3 h de reacción de síntesis..	28
26	Aspecto coagulado del copolímero resultante de la reacción ya recolectado y filtrado por gravedad.....	29
27	Aspecto tipo piedra del copolímero de síntesis llevado a peso constante.....	29
28	Molienda del copolímero de síntesis para reducción de tamaño de partícula.....	30
29	Aspecto granula tipo polvo del copolímero ya sometido a molienda previo a purificación.....	30

	Pág.	
30	Caja de control de la cámara polimérica automatizada y programada a las condiciones de operación de las corridas.....	31
31	Vista completa del equipo puesto en operación: inicio de procedimiento de purificación Soxhlet..	32
32	Tonalidad ámbar del solvente del proceso de purificación a las 2 h de sifonados.....	33
33	Tonalidad marrón chocolate del solvente del proceso de purificación a las 5 h de sifonados.....	33
34	Aspecto de muestras a las 5 h de sifonados en Soxhlet. La muestra se encapsula y por medio de trituración manual se abre capsula para continuar procedimiento de purificación.....	34
35	Aspecto gelatinoso de las muestras al termino del tiempo de proceso Soxhlet.....	34
36	Aspecto de las muestras finales de proceso de purificación Soxhlet: corrida 2 (arriba izq.), corrida 3 (arriba der.), corrida 4 (abajo izq.), corrida 5 (abajo der.).....	35
37	Aspecto de las muestras finales de proceso de purificación Soxhlet: corrida 6 (arriba), corrida 7 (centro), corrida 8 (abajo).....	36
38	Efecto del diseño ortogonal sobre el parámetro %G en la síntesis de PAN-co-PAV-co-ALM.....	38
39	Efecto del diseño ortogonal sobre el parámetro %E en la síntesis de PAN-co-PAV-co-ALM.....	38
40	Caracterización gravimétrica (toma de peso) de las muestras resultantes de síntesis.....	39
41	Caracterización gravimétrica (toma de peso) de las muestras resultantes de purificación en Soxhlet.....	39
42	Informe de capacidad del proceso de síntesis de las corridas 1 a la 8.....	40
43	Informe de capacidad del proceso de purificación Soxhlet de las corridas 1 a la 8.....	42
44	Gráficos $\bar{x}$ -R del proceso de síntesis (arriba) y Soxhlet (abajo) de las corridas 1 a la 8.....	43
45	Informe de capacidad del proceso de síntesis de las corridas 2 a la 8.....	44
46	Informe de capacidad del proceso de purificación Soxhlet de las corridas 2 a la 8.....	45
47	Gráficos $\bar{x}$ -R del proceso de síntesis (arriba) y Soxhlet (abajo) de las corridas 1 a la 8.....	46
48	Informe de capacidad del proceso de síntesis de las corridas 2, 3, 4, 5, 6 y 8.....	47
49	Informe de capacidad del proceso de purificación Soxhlet de las corridas 2, 3, 4, 5, 6 y 8.....	48
50	Gráficos $\bar{x}$ -R del proceso de síntesis (arriba) y Soxhlet (abajo) de las corridas 2, 3, 4, 5, 6 y 8.....	49

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Pág.
1	Resultados de la metodología reportada por Dena-Aguilar <i>et al.</i> .....	10
2	Arreglos convencionales de Taguchi.....	13
3	Arreglo L8(2 <sup>7</sup> ).....	13
4	Interpretación del valor del índice $C_p$ .....	15
5	Interpretación del valor del índice $C_{pk}$ .....	15
6	Factores y niveles experimentales para la síntesis de copolímeros de PAN-co-PAV-co-ALM	21
7	Factores y niveles experimentales empleadas en el arreglo L8(2 <sup>7</sup> ) para la síntesis de copolímeros de PAN-co-PAV-co-ALM.....	21
8	Cantidades de reactivos empleados para cada corrida acorde al arreglo ortogonal de estudio....	24
9	Cantidades de productos resultantes por cada corrida acorde al arreglo ortogonal de estudio....	24
10	Resultados de %G y %E de la metodología de obtención de PAN-co-PAV-co-ALM.....	37

## NOMENCLATURA

PAN-co-PAV-co-ALM	Copolímeros de poli(acrilonitrilo-co-acetato de vinilo)-co-almidón.
AN	Acrilonitrilo (monómero).
AV	Acetato de vinilo (monómero).
ALM	Almidón (aditivo).
PA	Persulfato de amonio (iniciador).
BS	Bisulfito de sodio (iniciador).
PAN	Poliacrilonitrilo.
PVA	Poliacetato de vinilo.
DMF	N,N-dimetilformamida (solvente).
<i>Wearables</i>	Materiales textiles inteligentes.
$C_p$	Índice de capacidad potencial del proceso.
$C_{pk}$	Índice de capacidad real del proceso.
%G	Porcentaje de rendimiento de injerencia.
%E	Porcentaje de eficiencia de injerencia.
$W_{PT}$	Peso (g) del copolímero injertado bruto.
$W_{Ad}$	Peso (g) del aditivo.
$W_S$	Peso (g) del copolímero injertado puro.
MASV	Metodología desarrollada por Salas-Vázquez, M. A.
JADA	Metodología desarrollada por Dena-Aguilar <i>et al.</i>
IDE	Entorno de desarrollo integrado.
rpm	Revoluciones por minuto.

## I. INTRODUCCIÓN

### 1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los polímeros son moléculas de gran tamaño formadas por la unión de unidades monoméricas repetitivas, las cuales se combinan entre sí a través de reacciones químicas de polimerización. Los polímeros se pueden clasificar de varias maneras según (1) su origen: en polímeros naturales, como el almidón y la celulosa, y en polímeros sintéticos, como los polímeros vinílicos, acrílicos, estirénicos, entre otros; (2) su estructura: en homopolímeros (todos los monómeros son iguales) y copolímeros (dos o más monómeros son diferentes) y (3) su comportamiento termo-mecánico: en termoplásticos (pueden ser reprocesados a elevadas temperaturas sin afectar su comportamiento polimérico), termorígidos (no pueden ser reprocesados) y fibras (pueden formar filamentos como el hilo y poder tejerse o enlazarse para formar prendas textiles).<sup>1-3</sup> Los procesos de polimerización se pueden dividir en polimerización por condensación en etapas o por adición en cadena. En los primeros la molécula de monómero que forma parte de la matriz polimérica pierde átomos y se generan subproductos como el agua, en los segundos la cadena polimérica es igual a la composición de los monómeros que lo conforman y no se generan subproductos.<sup>4,5</sup> En particular, entre las técnicas de polimerización por adición se incluyen los mecanismos de polimerización injertada por radicales libres y en solución. Estos mecanismos se caracterizan por el hecho de que el monómero e iniciadores se disuelven en un disolvente en solución propiciando la descomposición del iniciador para generar la actividad radical necesaria y propiciar las polimerizaciones.<sup>6,7</sup>

No obstante, para la síntesis de polímeros por medio de estos mecanismos, se deben definir diversas condiciones de operación como la temperatura, tiempo de reacción, cantidades de iniciadores, concentraciones de monómeros y/o aditivos, medio de solución, entre otros.<sup>7</sup>

En el Laboratorio de Conversión de la Energía adscrito al programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Mecatrónica del Instituto Tecnológico de Pabellón de Arteaga se desarrollan proyectos de investigación, tecnológicos o de innovación relativos a la línea de generación y aplicación del conocimiento conversión de la energía. Uno de estos proyectos se refiere a la síntesis de copolímeros injertados de poli(acrilonitrilo-co-acetato de vinilo)-co-almidón para su posterior transformación en fibras textiles y su posible aplicación como soportes de celdas solares.

En este panorama, en los últimos años, se ha iniciado la exploración del uso o de la síntesis de fibras poliméricas con posibles aplicaciones en el campo de las energías alternativas. Por mencionar algunos trabajos, Ramírez-Mendoza propone una metodología para sintetizar fibras recubiertas de plomo a base de acetato de celulosa para sus posibles aplicaciones en celdas solares.<sup>8</sup> Nascimento, presenta un trabajo donde emplearon fibras ópticas de polimetacrilato de metilo para fabricar capilares cilíndricos huecos y emplearlos como concentradores solares rellenos de soluciones luminiscentes.<sup>9</sup> Con respecto a metodologías de síntesis de copolímeros de poli(acrilonitrilo-co-acetato de vinilo)-co-almidón, Dena-Aguilar *et al.*<sup>7</sup> presentan una metodología de síntesis

## Ingeniería Industrial

### Estudio de la capacidad de un proceso a escala de laboratorio de síntesis polimérica injertada de poliacrilonitrilo llevada a cabo mediante un diseño experimental ortogonal

---

efectiva pero sin llevarla a cabo bajo ningún diseño experimental, lo que representa un área de oportunidad para mejorar su propuesta, la cual es la base del presente estudio.

A causa de lo anterior, se han detectado las siguientes áreas de oportunidad:

1.- Desarrollo de una metodología de síntesis de copolímeros bajo un diseño experimental:

- Determinar las variables de operación significantes del proceso a nivel laboratorio.
- Cuantificar los porcentajes de rendimiento de injercción y eficiencia de injercción conforme el diseño experimental definido.

2.- Validar si la propuesta de mejora de la metodología desarrollada en el presente estudio se desarrolló bajo control y de forma estable:

- Aplicar un estudio de índices de capacidad  $C_p$  y  $C_{pk}$  del proceso a nivel laboratorio.
- Obtención e interpretación de gráficos de control  $\bar{x}$ -R del proceso a nivel laboratorio.

En consecuencia, se contempla el establecimiento de un diseño experimental ortogonal para llevar a cabo la metodología de síntesis seleccionada empleando monómeros de acrilonitrilo y de acetato de vinilo, así como almidón soluble como aditivo para otorgar un grado de biodegradabilidad al copolímero final resultante.<sup>10</sup> En este trabajo se contempla el uso de una cámara polimérica automatizada de control de temperatura desarrollada por Aguiñaga-Martínez<sup>11</sup> en un trabajo anterior para facilidad de control de las reacciones poliméricas de estudio. Se propone un diseño experimental ortogonal de Taguchi,  $L8(2^7)$  donde el proceso de síntesis se lleva a cabo mediante reacciones de polimerización por radicales libres con variables de estudio (factores) como porcentaje de acrilonitrilo, porcentaje de almidón, cantidad de iniciador bisulfito de sodio, cantidad de iniciador persulfato de amonio, volumen de agua como medio de solución, tiempo de reacción y temperatura de reacción. Específicamente, se considera establecer 2 niveles para cada uno de los factores conforme al arreglo seleccionado. Adicional a lo anterior, se emplea monómero de acetato de vinilo para otorgar un grado de plasticidad y solubilidad del copolímero final resultante en solventes de hilado.<sup>12, 13</sup>

Asimismo, se establece realizar un estudio de índices de capacidad del proceso,  $C_p$  y  $C_{pk}$  y obtener los gráficos de control  $\bar{x}$ -R para validar el grado de estabilidad y de control del presente estudio.

La propuesta de solución consistió en desarrollar un diseño experimental para obtener copolímeros y evaluar estadísticamente la estabilidad y control del proceso.

La presente Tesis es una secuencia más extensiva y metódica del proyecto de residencia profesional, por lo que se establecieron nuevas metas y objetivos más pertinentes para lograr conformar un proyecto de titulación integral a través de Tesis. Este trabajo es parte de un proyecto global integral de obtención de fibras poliméricas

Estudio de la capacidad de un proceso a escala de laboratorio de síntesis polimérica injertada de poliacrilonitrilo llevada a cabo mediante un diseño experimental ortogonal

---

textiles que comprende etapas de síntesis, extrusión e hilado. Este estudio presenta los logros alcanzados de la etapa de síntesis.

Este estudio fue soportado por el Instituto para el Desarrollo de la Sociedad del Conocimiento del Gobierno del Estado de Aguascalientes a través de los proyectos de Investigación Aplicada Convocatoria 2019 del Fondo Estatal de Innovación Tecnológica con el proyecto “diseño y construcción de una celda flexible solar para un sistema de extrusión y estirado simple de filamentos de plásticos de desecho”.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo general

Evaluar el grado de estabilidad y control estadístico de una propuesta de metodología de obtención de copolímeros de poli(acrilonitrilo-co-acetato de vinilo)-co-almidón a nivel laboratorio mediante el desarrollo un diseño experimental ortogonal para realizar un análisis de índices de capacidad y obtención de gráficos de control  $\bar{x}$ -R.

### 1.2.2 Objetivos específicos

- Definir un diseño experimental de obtención de copolímeros de poliacrilonitrilo mediante arreglos ortogonales para cuantificar los porcentajes de rendimiento de injercción y eficiencia de injercción de cada corrida de estudio.
- Llevar a cabo reacciones de copolimerización por radicales libres mediante el diseño experimental establecido y el uso de una cámara polimérica automatizada para validar estadísticamente el proceso a nivel laboratorio.
- Realizar un estudio de los índices de capacidad mediante técnicas de determinación de los índices  $C_p$  y  $C_{pk}$  para validar la estabilidad y control del proceso a nivel laboratorio.
- Obtener los gráficos de control  $\bar{x}$ -R mediante técnicas de elaboración de cartas de control para validar la estabilidad y control del proceso a nivel laboratorio.
- Analizar las mejoras a la metodología base empleada para las reacciones de copolimerización mediante los resultados obtenidos para establecer trabajos futuros.

## 1.3 JUSTIFICACIÓN

Recientemente se explora la opción de utilizar fibras textiles inteligentes *wearables* como materia prima para aplicaciones en las energías alternas, propiamente como soportes de células solares en la construcción de paneles solares. Ante esto, las fibras acrílicas son empleadas en el campo textil para la fabricación de prendas de vestir u otros, por lo que podrían ser una opción dentro de los *wearables* orientados al campo de las energías



renovables. Las fibras acrílicas se pueden obtener a partir de procesos de síntesis, extrusión e hilado en donde se pueden otorgar ciertas características (por ejemplo, su medida denier y sus propiedades mecánicas y químicas) que permitan facilitar su tejido en prendas *wearables* orientadas a la construcción de textiles de soporte para células solares. En particular, el proceso de síntesis permite definir qué componentes contendrá la matriz polimérica de la fibra para facilitar su aplicación en energías alternas. No obstante, es importante definir una metodología de polimerización y sus condiciones de operación bajo un diseño experimental definido para llevar a cabo la síntesis de la materia prima de las fibras acrílicas y posteriormente su extrusión e hilado.

Por lo anterior, en este trabajo se establece un procedimiento de síntesis estable y bajo control estadístico orientado a obtener los mejores rendimientos de injercción y de eficiencia de injercción de la síntesis de copolímeros de poli(acrilonitrilo-co-acetato de vinilo)-co-almidón.

## 1.4 HIPÓTESIS

Es posible sintetizar un copolímero de poli(acrilonitrilo-co-acetato de vinilo)-co-almidón bajo un diseño experimental y capacidades de proceso estables y bajo control estadístico.

## 1.5 ALCANCES Y LIMITACIONES

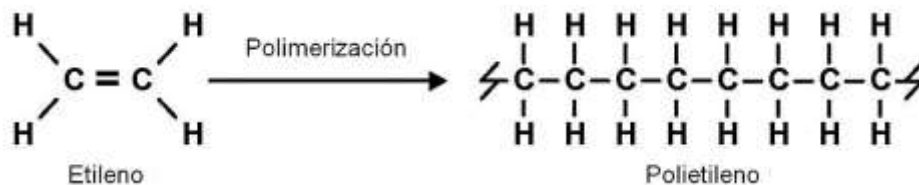
Entre los alcances, podemos mencionar que, (i) el proyecto solo abarca el proceso de síntesis a nivel laboratorio de copolímeros de poli(acrilonitrilo-co-acetato de vinilo)-co-almidón bajo un diseño experimental ortogonal definido, (ii) el estudio de la estabilidad y el control estadístico solo se determina a través de graficas de control  $\bar{x}$ -R e indicadores  $C_p$  y  $C_{pk}$ , (iii) para determinar los porcentajes de injercción y de eficiencia de injercción se contempla un proceso de extracción Soxhlet posterior a la síntesis y (iv) se contempla el uso de una cámara polimérica automatizada para el desarrollo de las reacciones.

Entre las limitaciones, está fuera de alcance del presente estudio, (a) el análisis del copolímero resultante en procedimientos de extrusión o hilado, (b) la caracterización fisicoquímica del copolímero y (c) la optimización de la metodología propuesta.

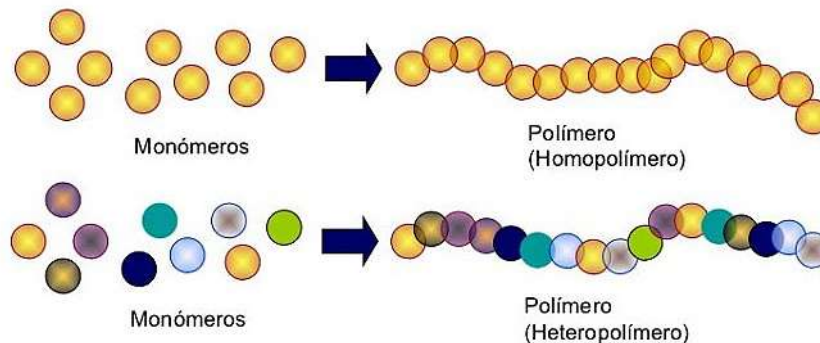
## II. MARCO TEÓRICO

### 2.1 INTRODUCCIÓN A LOS POLÍMEROS

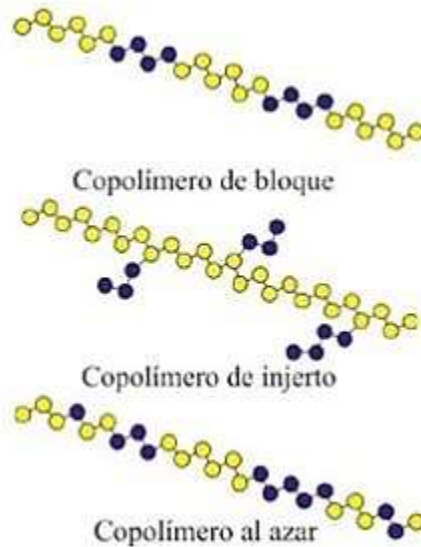
Comúnmente se define a los polímeros como macromoléculas –que presentan estructuras lineales, ramificadas o en redes– formadas por el enlace entre sí de varias moléculas, llamadas monómeros, a través de reacciones químicas de polimerización.<sup>1, 6, 14</sup> En la Figura 1, se muestra una representación de la reacción de polimerización de un polímero (fuente: <http://corinto.pucp.edu.pe/quimicageneral/contenido/82-polimeros.html>). Los homopolímeros son polímeros compuestos de un solo tipo de unidad de monómero. El polietileno (PE), poliacrilonitrilo (PAN), poliestireno (PS) y polipropileno (PP) son algunos ejemplos de homopolímeros. Por otro lado, los copolímeros (también llamados heteropolímeros) son polímeros que contienen dos o más monómeros diferentes en su estructura.<sup>1, 6, 14</sup> En la Figura 2, se presenta una representación gráfica de la conformación de homopolímeros (unión de monómeros idénticos) y copolímeros (unión de monómeros diferentes) (fuente: <https://cursosonlineweb.com/polimeros.html>). En particular los copolímeros presentan diferentes categorías según el arreglo de su estructura, pudiendo ser de bloque, al azar o de injerto. Especialmente, los copolímeros injertados son polímeros de cadena ramificada en los que las ramificaciones tienen una estructura química diferente a la de la matriz polimérica principal, es decir, la matriz polimérica es de un homopolímero con ramificaciones de otro homopolímero diferente.<sup>1, 6, 14</sup> En la Figura 3, se ilustran las estructuras de tipos de copolímeros (tomada de: <http://blog.pucp.edu.pe/blog/qm2-202-131/2018/04/22/polimeros/>).



**Figura 1.** Representación de la polimerización de un polímero de polietileno.



**Figura 2.** Representación de homopolímeros y de copolímeros.



*Figura 3. Estructuras de copolímeros según su categoría.*

## 2.2 REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN: SÍNTESIS

El fundamento de una reacción de polimerización es la capacidad de que cada molécula de un monómero pueda enlazarse con otra(s) molécula(s) del mismo monómero o de otros monómeros diferentes. Las reacciones de polimerización se pueden clasificar en (i) polimerización de condensación, donde los polímeros obtenidos tienen unidades repetidas con pocos átomos de los monómeros de los cuales son formados, (ii) polimerización de adición, en los que los polímeros producidos tienen unidades repetidas con el mismo número de átomos que sus monómeros precursores, (iii) polimerización por crecimiento en etapas, se lleva a cabo un crecimiento paso a paso de las cadenas poliméricas entre dos tipos de moléculas, (iv) polimerización por crecimiento de cadenas, en las que el crecimiento de las cadenas poliméricas se realiza solo por la reacción de un monómero con un grupo reactivo funcional bajo la presencia de un iniciador para empezar el crecimiento de la matriz polimérica, (v) polimerización en solución, donde se utiliza un disolvente adecuado para formar el polímero.<sup>1,6,14</sup> En la Figura 4 y 5, se observan cómo se desarrollan los mecanismos de polimerización por condensación y adición, respectivamente (fuente: <http://corinto.pucp.edu.pe/quimicageneral/contenido/82-polimeros.html>).

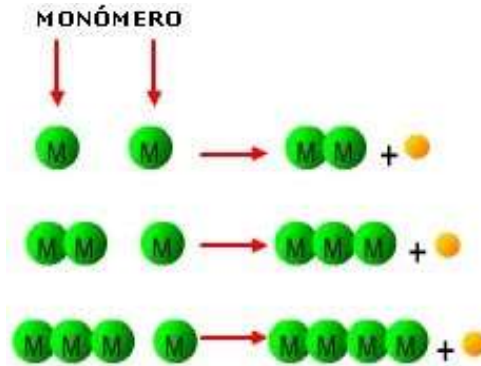
### 2.2.1 Polimerización injertada por radicales libres

Es una técnica de polimerización por adición que se caracteriza por el empleo de un iniciador que genera la actividad radical necesaria para iniciar las reacciones en los monómeros y consecuentemente propiciar la formación de cadenas poliméricas y su modificación con la injercción de diversas unidades estructurales (otros monómeros) sobre la estructura (matriz) polimérica principal.<sup>7</sup> En la Figura 6, se visualiza un ejemplo de la

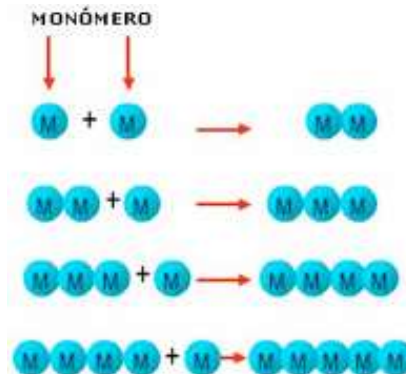
## Ingeniería Industrial

Estudio de la capacidad de un proceso a escala de laboratorio de síntesis polimérica injertada de poliacrilonitrilo llevada a cabo mediante un diseño experimental ortogonal

estructura general de un copolímero injertado (tomada: <https://es.sawakinome.com/articles/polymer-chemistry/difference-between-block-and-graft-copolymer.html>). Este mecanismo es altamente dependiente de la temperatura pues un aumento de esta variable provoca una aceleración de las reacciones originando cadenas más cortas y una disminución en sus propiedades mecánicas de resistencia y elongación.<sup>15</sup>

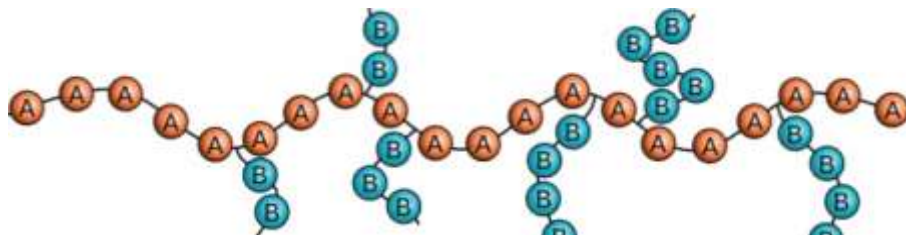


**Figura 4.** Polimerización por condensación: una parte(átomos) de los monómeros precursores se pierde.



**Figura 5.** Polimerización por adición: los monómeros se unen sin ninguna pérdida de partes (átomos).

La polimerización injertada por radicales libres se puede combinar con la polimerización en solución dado que el monómero e iniciadores se disuelven en un disolvente en solución logrando la descomposición del iniciador para iniciar las polimerizaciones.<sup>6,7</sup>

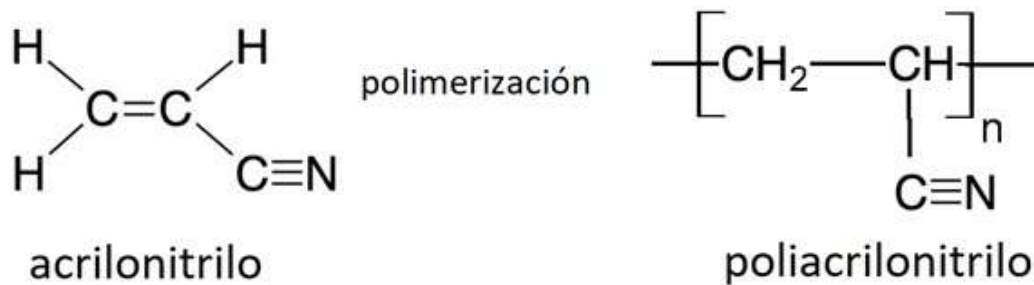


**Figura 6.** Estructura de un copolímero injertado.

## 2.3 COPOLÍMEROS DE POLI(ACRILONITRILO-*co*-ACETATO DE VINILO)-*co*-ALMIDÓN (PAN-*co*-PAV-*co*-ALM)

### 2.3.1 Poliacrilonitrilo

El poliacrilonitrilo (PAN) es un polímero sintético que se obtiene de la reacción de su monómero de acrilonitrilo vía polimerización por radicales libres. Dentro del campo de los textiles, el PAN es empleado en la elaboración de prendas de vestir en su forma de copolímeros de acrilonitrilo y metil-acrilato o acrilonitrilo metil-metacrilato. El PAN es el precursor principal (alrededor del 90% de contenido) de la mayoría de las fibras de carbono.<sup>16</sup> En la Figura 7, se muestra la reacción de polimerización del PAN (fuente: <https://www.yubrain.com/ciencia/como-se-fabrica-la-fibra-de-carbono/>).



*Figura 7. Reacción de polimerización del PAN.*

### 2.3.2 Poliacetato de vinilo

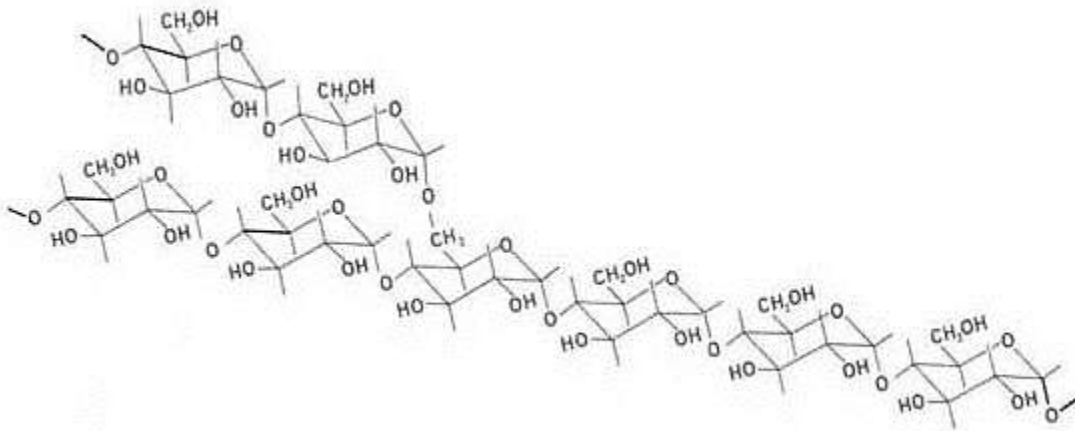
El poliacetato de vinilo (PVA) es un polímero sintético de naturaleza termoplástica utilizado ampliamente en la industria de la madera como adhesivo. El PVA es de aspecto gomoso y es preparado mediante una polimerización vinílica por radicales libres a partir de su monómero de acetato de vinilo, ver Figura 8.<sup>17</sup> Dentro de la industria textil, el PVA se puede mezclar con otros copolímeros para otorgarles un grado de plasticidad y solubilidad en solventes de hilado.<sup>12, 13</sup>



*Figura 8. Reacción de polimerización del PAV.*

### 2.3.3 Almidón

El almidón (ALM) es un polímero natural (polisacárido) que se puede mezclar con otros materiales poliméricos gracias a que puede ser procesado como un termoplástico con la presencia de plastificadores y poder otorgarles un grado de biodegradabilidad. Debido a lo anterior se puede integrar en mezclas de copolímeros, aunque se debe cuidar la cantidad de ALM que se agrega en los mismos para no reducir drásticamente sus propiedades mecánicas.<sup>7</sup> En la Figura 9, se observa la estructura química del ALM.



*Figura 9. Estructura química del ALM.*

### 2.3.4 Síntesis de copolímeros de PAN-co-PAV-co-ALM

Dena-Aguilar *et al.* presentan una metodología de síntesis de copolímeros de PAN-co-PAV-co-ALM empleando monómeros de acrilonitrilo (AN), acetato de vinilo (AV) y aditivo de almidón (ALM). La técnica que desarrollaron se basa en el uso de iniciadores de persulfato de amonio (PA) y bisulfito de sodio (BS) bajo un ambiente oxidante normal en presencia de aire y utilizando un reactor de tres bocas de 250 mL de capacidad con agitación mecánica y toma de lecturas de temperatura manuales, ver Figura 10. Su procedimiento experimental se basó solo en 4 combinaciones de pesos (g) expresado en porcentajes en peso (p/p) de cada componente de AN/ALM/AV: (86.5/5.5/8.0), (85.0/7.0/8.0), (83.5/8.5/8.0) y (82.0/10.0/8.0). Sus resultados se expresaron en función de la concentración de ALM, de los iniciadores y del tiempo de reacción donde cada combinación se llevó a cabo por triplicado y bajo una relación reactivos/solvente de 1/8 y reactantes/iniciadores de 0.045 y 0.006 para BS y PA, respectivamente.<sup>7</sup> Aunado a lo anterior, los resultados reportados por los autores, se justificaron mediante una caracterización gravimétrica del porcentaje de rendimiento de injercción (%G) y porcentaje de eficiencia de injercción (%E), ver ecuaciones 1 y 2:<sup>7</sup>

$$\%G = \frac{W_S - W_{Ad}}{W_{Ad}} \times 100 \quad (1)$$



## Ingeniería Industrial

Estudio de la capacidad de un proceso a escala de laboratorio de síntesis polimérica injertada de poliacrilonitrilo llevada a cabo mediante un diseño experimental ortogonal

$$\%E = \frac{W_S - W_{Ad}}{W_{PT} - W_{Ad}} \times 100 \quad (2)$$

donde  $W_{PT}$  es el peso (g) del copolímero injertado bruto,  $W_{Ad}$  es el peso inicial (g) del aditivo empleado en la síntesis y  $W_S$  es el peso (g) del copolímero injertado puro, respectivamente.

Adicionalmente, Dena-Aguilar *et al.* realizan pruebas de solubilidad bajo un proceso Soxhlet con solvente de N,N-dimetilformamida (DMF) para remover las trazas de posible homopolímero de PAN existentes.<sup>7</sup>

En la Tabla 1, se presentan los resultados obtenidos por los autores donde en general un incremento de la cantidad de ALM en lo copolímeros disminuye los %G y %E.

**Tabla 1.** Resultados de la metodología reportada por Dena-Aguilar *et al.*<sup>7</sup>

	5.5% ALM	7.0% ALM	8.5% ALM	10.0% ALM
%G	184	160	105	71
%E	23	21.5	18.5	17



**Figura 10.** Equipo de polimerización empleado por Dena-Aguilar *et al.*<sup>7</sup>

## 2.4 MATERIALES TEXTILES WEARABLES DE APLICACIÓN EN ENERGÍAS ALTERNAS

El concepto *wearable* ha sido estudiado en los últimos años con un crecimiento importante de esta industria para ofertar materiales inteligentes que puedan reaccionar con la temperatura, corriente eléctrica o de movilidad. Los materiales textiles inteligentes “*wearables*” son tejidos o telas con dispositivos electrónicos

## Ingeniería Industrial

Estudio de la capacidad de un proceso a escala de laboratorio de síntesis polimérica injertada de poliacrilonitrilo llevada a cabo mediante un diseño experimental ortogonal

---

integrados a ellos, esto es, que las prendas sirven de soporte de dispositivos como microcontroladores o sensores que permiten emitir información sobre el usuario o del entorno donde se encuentran en tiempo real. En la Figura 11, se presenta una prenda textil *wearable* desarrollada por la Universidad Nacional de Singapur para la emisión de señales eléctricas inalámbricas.<sup>18, 19</sup>



*Figura 11. Material textil wearable.*

Dentro del campo de las energías alternas, se ha explorado la generación de fibras energéticas, fibras textiles inteligentes o tejidos de gel que puedan funcionar como materia prima para desarrollar paneles solares móviles donde los tejidos puedan captar la energía solar y transmitirla a una celda solar para generar electricidad. En general, el reto de este nuevo concepto industrial es el lograr que los textiles se comporten como concentradores solares flexibles, pero sin la rigidez de un concentrador convencional y si con la flexibilidad que ostenta una prenda de vestir. Un tejido textil inteligente podría ser fabricado de fibras poliméricas y ser soportes de dispositivos electrónicos capaces de cargar, almacenar y descargar la energía eléctrica producida a dispositivos móviles como los celulares.<sup>20, 21</sup> En la Figura 12, se observa un ejemplo de una prenda *wearable* solar en forma de chamarra que integra micro paneles solares en su diseño capaz de cargar un dispositivo móvil (fuente: <https://www.xataka.com/accesorios/wearable-solar-asi-es-como-se-quiere-dar-mas-autonomia-a-nuestros-dispositivos>).





*Figura 12. Prenda textil wearable solar de diseñadora.*

## 2.5 DISEÑOS EXPERIMENTALES ORTOGONALES

Los diseños experimentales ortogonales, llamados también como método de Taguchi, permiten el análisis de las variables de un proceso de producción con el objetivo de mantenerlo bajo control y estable. Es un modelo experimental que permite seleccionar los efectos principales de un proceso para consolidar la robustez del diseño del producto resultante. Los arreglos ortogonales disminuyen el costoso manejo de varios niveles de experimentación bajo un menor tamaño experimental, mayor efectividad de las soluciones, mejor facilidad de aplicación y con lectura de resultados acordes a una buena relación costo-beneficio. Los arreglos ortogonales identifican los factores de control del proceso bajo una configuración óptima para que el proceso sea robusto ante la presencia de factores de ruido (factores que afectan el proceso inherentemente).<sup>22, 23</sup> Estadísticamente, el método de Taguchi permite realizar una serie de experimentos bajo las mejores mezclas de variables de un proceso utilizando técnicas de desempeño estable y de bajo costo. El arreglo ortogonal puede ser aplicado al diseño experimental involucrando un gran número de factores, los cuales cada factor toma un distinto nivel (valor). Para facilidad de aplicación de los arreglos ortogonales de Taguchi, se han establecido matrices de arreglos según el número de experimentos o condiciones a probar bajo la nomenclatura L(corridas) (niveles ^ factores), ver Tabla 2.<sup>24, 25</sup>

En la Tabla 3, se presenta un arreglo L8(2<sup>7</sup>) que significa que el diseño tiene 8 corridas, 7 factores con 2 niveles.

**Tabla 2.** Arreglos convencionales de Taguchi.

No. de factores	Arreglo a utilizar	No. de condiciones a probar
Entre 1 y 3	L4	4
Entre 4 y 7	L8	8
Entre 8 y 11	L12	12
Entre 12 y 15	L16	16
Entre 16 y 31	L32	32
Entre 32 y 63	L64	64

**Tabla 3.** Arreglo L8(2<sup>7</sup>).

Corrida	1	2	3	4	5	6	7
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	2	2	2	2
3	1	2	2	1	1	2	2
4	1	2	2	2	2	1	1
5	2	1	2	1	2	1	2
6	2	1	2	2	1	2	1
7	2	2	1	1	2	2	1
8	2	2	1	2	1	1	2

## 2.6 GRÁFICAS DE CONTROL $\bar{x}$ -R

Las gráficas o cartas de control consisten de un diagrama gráfico construido a partir de una serie de datos puestos en serie cronológica dentro de límites establecidos y basados en una tendencia central. Las gráficas de control sirven para demostrar la variabilidad de un proceso. Dentro de estos gráficos se tienen la gráfica  $\bar{x}$ , gráfica R, gráfica S, gráfica  $\bar{x}$ -R y gráfica  $\bar{x}$ -S, entre otros. Este tipo de graficas de control se pueden determinar mediante fórmulas matemáticas o con el uso de software como Minitab.<sup>26</sup>

En particular, las gráficas  $\bar{x}$ -R, son aplicables a procesos masivos de producción donde decenas o miles de productos son producidos al día. Para la construcción de las cartas  $\bar{x}$ -R se toman del universo (cada cierto tiempo o rango de cantidades) un número determinado de elementos acomodados en subgrupos, a los que se les medirán ciertos parámetros de calidad, de manera tal, que se puedan calcular la media y el rango del subgrupo. En general las cartas  $\bar{x}$ -R permiten obtener información de la variabilidad del proceso y su tendencia central. Para decir que un proceso está dentro de un control estadístico  $\bar{x}$ -R, se deben fijar límites dentro de los cuales los datos estarán contenidos y preferentemente en torno a una línea central. El propósito de un grafico  $\bar{x}$ -R es mostrar la amplitud del proceso en torno a la variabilidad que pudiera existir dentro del mismo con respecto a una tendencia central.<sup>27</sup>

<sup>28</sup> Con la carta  $\bar{x}$ , se detecta la variación las medias de los subgrupos y con la carta R, se analiza la variación de los rangos de los subgrupos. En la Figura 13, se ilustra un ejemplo de una carta  $\bar{x}$ -R (fuente: <https://optyestadistica.wordpress.com/2009/04/11/ejemplo-grafico-de-control-xbarra-r-de-medias-y-rangos/>)

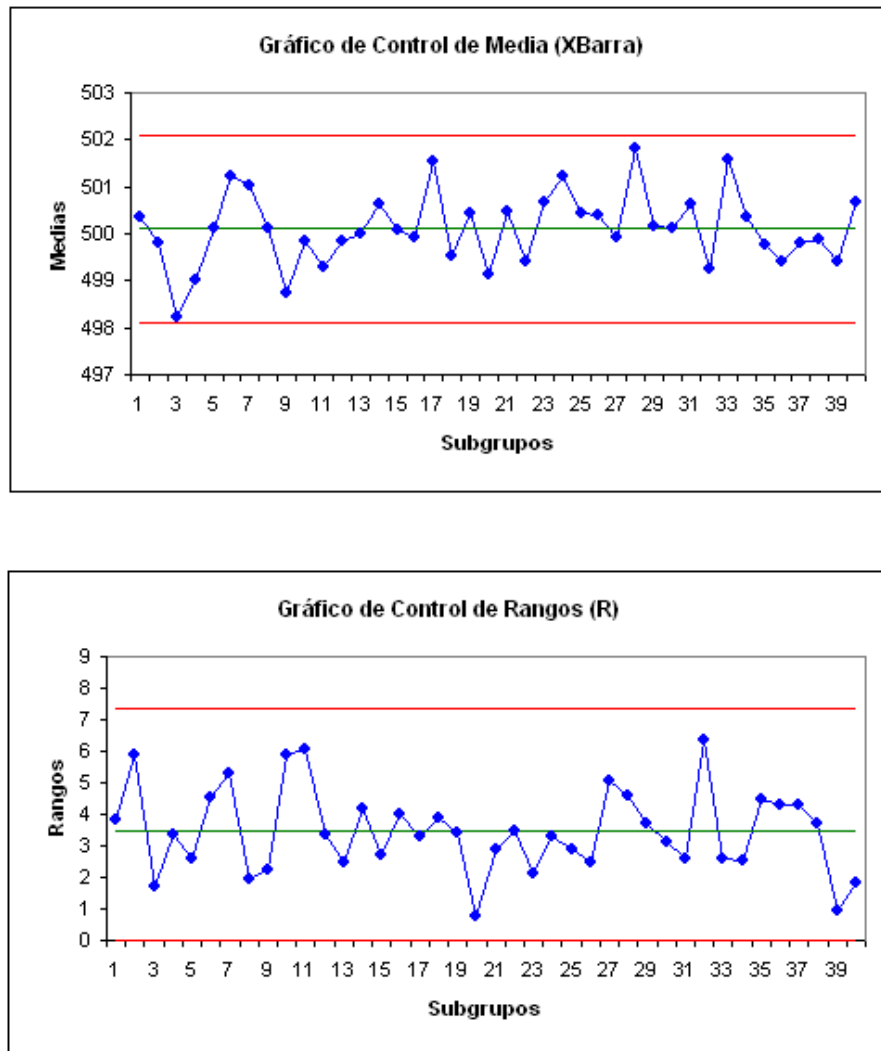


Figura 13. Graficas  $\bar{x}$ -R.

## 2.7 ÍNDICES DE CAPACIDAD DE PROCESOS

Los índices de capacidad o habilidad de un proceso son mediciones especializadas que permiten evaluar la capacidad para poder detectar mejoras a los procesos.<sup>27</sup>

Dentro de los índices de capacidad se encuentra el índice de capacidad potencial del proceso ( $C_p$ ), el cual estima la capacidad total del proceso para cumplir especificaciones, pero sin tomar en cuenta el centrado del proceso. Para decir que se cumplen especificaciones, se requiere que la variación real siempre sea menor que la variación tolerada. En la Tabla 4, se presentan los valores y criterios de control (interpretación) en torno al valor del  $C_p$ .<sup>27, 29</sup>

## Ingeniería Industrial

### Estudio de la capacidad de un proceso a escala de laboratorio de síntesis polimérica injertada de poliacrilonitrilo llevada a cabo mediante un diseño experimental ortogonal

Otro índice que permite estimar la capacidad del proceso, pero tomando en cuenta en centrado del proceso, es el índice de capacidad real del proceso ( $C_{pk}$ ). En la Tabla 5, se especifican valores de interpretación en torno al valor del  $C_{pk}$ .<sup>27</sup>

**Tabla 4.** Interpretación del valor del índice  $C_p$ .

VALOR DEL ÍNDICE $C_p$	CATEGORÍA DEL PROCESO	INTERPRETACIÓN (DECISIÓN SI EL PROCESO ESTA CENTRADO)
$C_p \geq 2$	Clase mundial	Se tiene calidad Seis Sigma
$C_p > 1.33$	1	Adecuado.
$1 < C_p \leq 1.33$	2	Parcialmente adecuado, requiere de un control estadístico.
$0.67 < C_p \leq 1$	3	No adecuado para el trabajo. Un análisis del proceso es necesario. Requiere modificaciones serias para alcanzar una calidad satisfactoria.
$C_p \leq 0.67$	4	No adecuado para el trabajo. Requiere modificaciones muy serias.
Nota: Si el $C_{pk} < C_p$ , entonces una vez que se centre el proceso se tendrá la clase de proceso que se indica.		

**Tabla 5.** Interpretación del valor del índice  $C_{pk}$ .

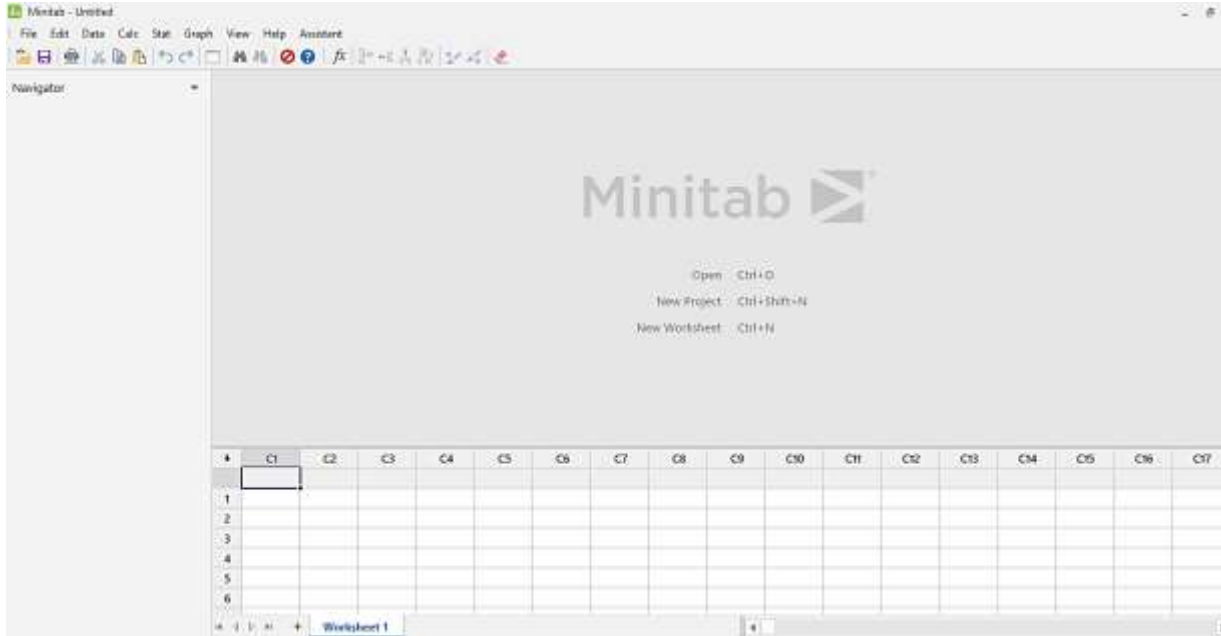
VALOR DEL ÍNDICE $C_{pk}$	INTERPRETACIÓN (DECISIÓN SI EL PROCESO ESTA CENTRADO)
$C_{pk} > 1.45$	Aplica para procesos nuevos. Indica que el proceso en realidad es capaz y cumple con las especificaciones.
$C_{pk} > 1.25$	Aplica para procesos existentes. Indica que el proceso en realidad es capaz y cumple con las especificaciones.
$C_{pk} < 1$	El proceso no cumple con por lo menos una de las especificaciones.
$C_{pk} \leq 0$	La media del proceso está fuera de las especificaciones.
Notas: Se debe cumplir que siempre el índice $C_{pk} \leq C_p$ . Cuando el $C_{pk} \approx C_p$ significa que la capacidad potencial y real son similares. Cuando el valor del $C_{pk} \ll C_p$ significa que la media del proceso está alejada del centro de las especificaciones.	

## 2.8 MINITAB

Minitab es un software estadístico empleado dentro del campo de la estadística y análisis de datos. Es comúnmente empleado en el sector académico e industrial por su versatilidad para resolver problemas, analizar datos y mediante su interpretación mejorar procesos. Específicamente, el software Minitab cuenta con las herramientas y formulas estadísticas integradas en su algoritmo permitiendo el análisis de datos para descubrir tendencias, predecir patrones y determinar relaciones entre variables. Aunado a lo anterior, Minitab permite determinar la capacidad de un proceso, pruebas de hipótesis, ANOVA, graficas de control, entre otras técnicas estadísticas.<sup>30,31</sup> En la Figura 14, se muestra el IDE de Minitab 19 (fuente: *propia*).

## Ingeniería Industrial

Estudio de la capacidad de un proceso a escala de laboratorio de síntesis polimérica injertada de poliacrilonitrilo llevada a cabo mediante un diseño experimental ortogonal



*Figura 14. IDE Minitab 19.*

### III. METODOLOGÍA

#### 3.1 PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS

La metodología de síntesis polimérica empleada en este estudio se basó en el trabajo reportado por Dena-Aguilar *et al.*<sup>7</sup> bajo un diseño experimental ortogonal de Taguchi definido a través del análisis de pruebas preliminares previas (pruebas no presentadas).

Para la síntesis de los copolímeros de poli(acrilonitrilo-*co*-acetato de vinilo)-*co*-almidón (PAN-*co*-PAV-*co*-ALM) de estudio, se emplearon monómeros de acrilonitrilo (AN) al 99+% y acetato de vinilo (AV) al  $\geq 99\%$  adquiridos ambos en Sigma-Aldrich Inc., además del aditivo de almidón (ALM) soluble de amilodextrina de maíz RA de la marca Golden Bell. Como iniciadores se utilizaron sales de persulfato de amonio RA y bisulfito de sodio RA, ambos de la marca Karal. Agua tridestilada de la marca Hycel fue empleada como medio de solución. Para las pruebas de purificación en destilación Soxhlet se utilizó N, N-Dimetilformamida (DMF) al 99.8% de Sigma-Aldrich Inc. Para el ajuste del pH (a un nivel ácido) del medio de solución se empleó H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M.

Para llevar a cabo todas las corridas experimentales de síntesis de los copolímeros de PAN-*co*-PAV-*co*-ALM se utilizó una cámara polimérica automatizada, la cual fue diseñada y construida por Aguiñaga-Martínez<sup>32</sup> en un trabajo previo. La cámara fue programada para funcionar bajo las condiciones de operación definidas que permitieron mantener bajo control las variables de temperatura y de velocidad de agitación. Una de las ventajas del empleo de la cámara automatizada consiste en el traspaso del reactor de una zona caliente (baño maría) a una zona fría (ventilación natural) para mantener bajo control el valor de temperatura definido. La cámara polimérica ofrece las ventajas de ser un equipo automatizado con dimensiones suficientes para la integración del reactor, sistema de agitación y sistema de calentamiento orientados a suprimir la dependencia de manipulación manual de cada experimento como medio de control de la temperatura, además de regular la velocidad de agitación en el valor deseado. En la Figura 15, se muestra la cámara polimérica empleada (tomada de Aguiñaga-Martínez<sup>32</sup>).

Como reactor de polimerización se empleó un matraz PYREX de tres bocas de fondo redondo 24/40 de 1 L de capacidad donde una de las bocas se utilizó para soporte del sistema de agitación, otra para acoplamiento del sensor de temperatura y una más a manera de alimentación de reactivos. El sistema de calentamiento del reactor es a base de baño maría y como sistema de enfriamiento se consideró una ventilación natural. Para la medición de la temperatura se empleó un sensor termopar tipo K de rango de 0 a 600 °C con módulo MAX6675. El sistema de agitación consiste de un motor de corriente directa de 130 rpm 12v motorreductor JGA25-370 acoplado mediante soportes plásticos a la boca del reactor y a un agitador de tipo hélice. Todos los elementos anteriores integrados en la estructura en la cámara polimérica. En las Figuras 16 y 17, se presentan acercamientos de la cámara con estos elementos (tomadas de Aguiñaga-Martínez<sup>32</sup>).

También se emplearon equipos como un aparato de extracción Soxhlet 50mm de 250 mL de capacidad para el proceso de purificación, termoagitador marca Arsa mod. AR-311, parrilla de calentamiento y agitación marca ESLAB mod. AMC300 y estufa de secado marca Binder mod. FD-23 20 L.

La metodología de síntesis polimérica empleada en este estudio se describe en el diagrama de flujo mostrado en la Figura 18.



*Figura 15. Cámara polimérica de trabajo.*

### **3.2 CONDICIONES DE SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS BAJO ARREGLO ORTOGONAL**

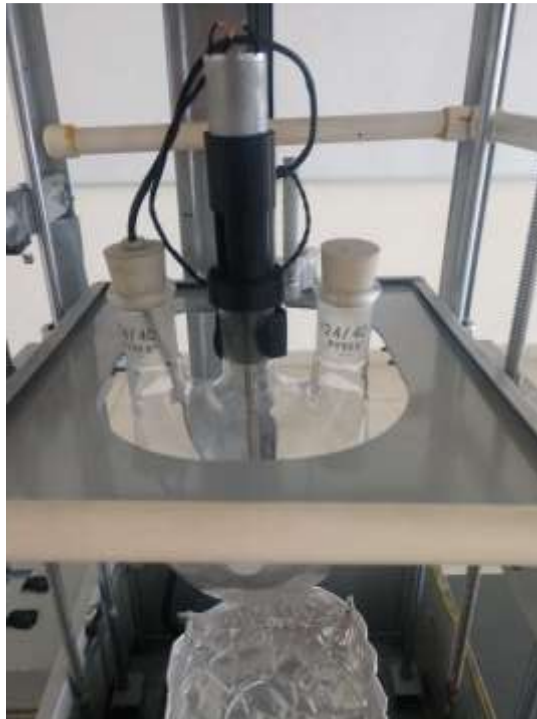
La síntesis de los copolímeros de PAN-co-PAV-co-ALM se llevaron a cabo bajo un arreglo ortogonal de Taguchi L8(2<sup>7</sup>) conforme las condiciones de diseño experimental mostradas en las Tablas 6 y 7.

Para este estudio, se establece que los valores determinantes de la aplicación del diseño experimental L8(2<sup>7</sup>) serán el porcentaje de rendimiento de injercción (%G) y porcentaje de eficiencia de injercción (%E). Estos valores serán determinados por medio de una caracterización gravimétrica empleando ecuaciones 1 y 2.

## Ingeniería Industrial

Estudio de la capacidad de un proceso a escala de laboratorio de síntesis polimérica injertada de poliacrilonitrilo llevada a cabo mediante un diseño experimental ortogonal

---



*Figura 16. Reactor y sus bocas de alimentación, soporte de motor y sensor de temperatura.*



*Figura 17. Aspecto del reactor en su parte inferior. Se aprecia el sensor y el agitador de hélice.*



Estudio de la capacidad de un proceso a escala de laboratorio de síntesis polimérica injertada de poliacrilonitrilo llevada a cabo mediante un diseño experimental ortogonal

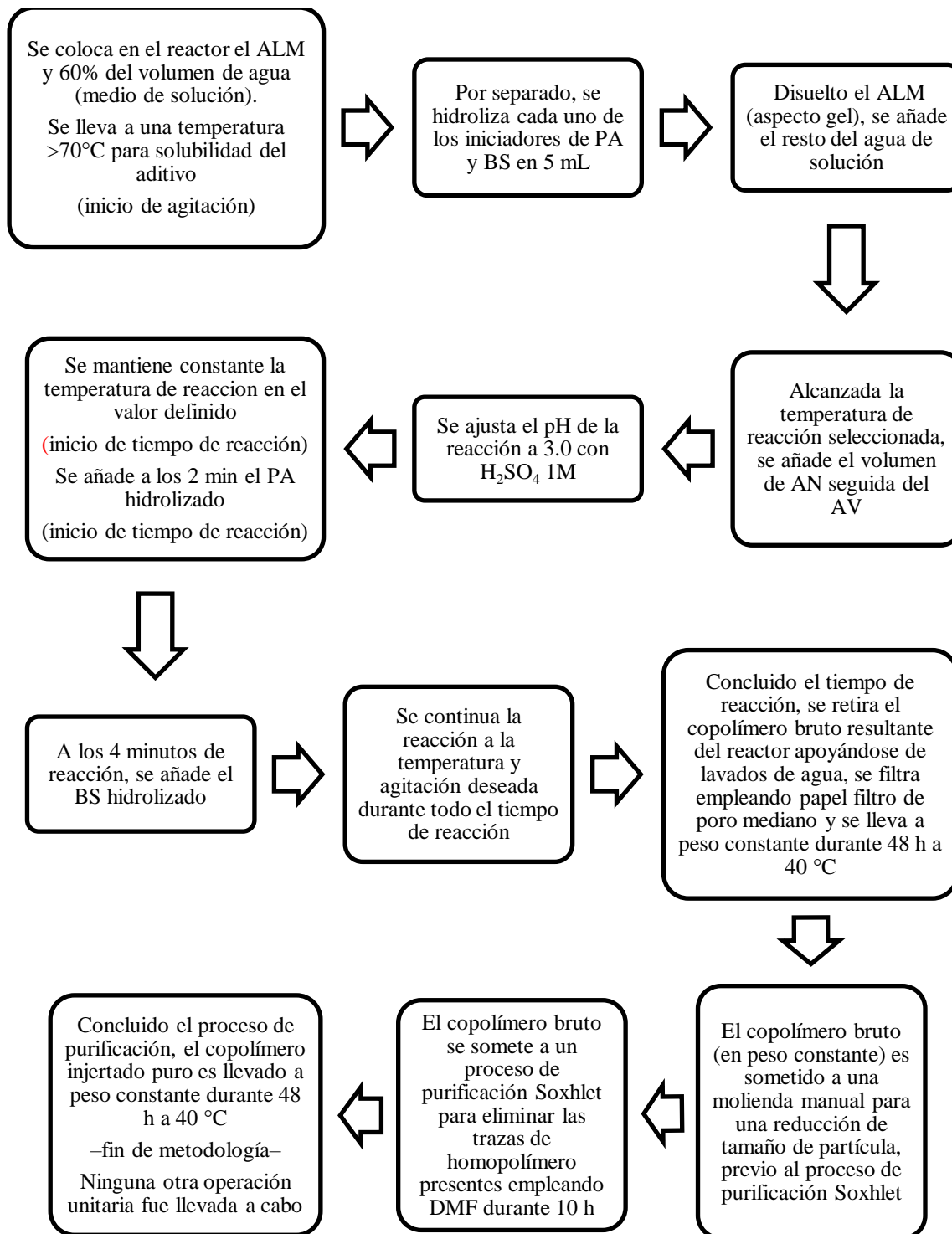


Figura 18. Diagrama de flujo del proceso integral de síntesis polimérica de estudio.

**Tabla 6.** Factores y niveles experimentales para la síntesis de copolímeros de PAN-co-PAV-co-ALM.

	<b>Factor (variable de operación)</b>	<b>Nivel 1</b>	<b>Nivel 2</b>	<b>Observaciones</b>
1	AN (%)	80	85	Relación p/p
2	ALM (%)	10	5	Relación p/p
3	Cantidad de BS (g)	0.045	0.09	Relación reactivos:iniciador
4	Cantidad de PA (g)	0.006	0.012	Relación reactivos:iniciador
5	Volumen de medio de solución (mL)	120	140	Agua tridestilada
6	Tiempo de reacción (h)	2	4	Conteo a partir de añadir el PA
7	Temperatura de reacción (°C)	50	60	Tolerancia $\pm 2$ °C
Para todas las corridas: Agitación constante de 100 rpm. Relación reactivos:medio de solución de 1:5. Relación entre iniciadores BS:PA de 1:0.1333				

**Tabla 7.** Factores y niveles experimentales empleadas en el arreglo L8(2<sup>7</sup>) para la síntesis de copolímeros de PAN-co-PAV-co-ALM.

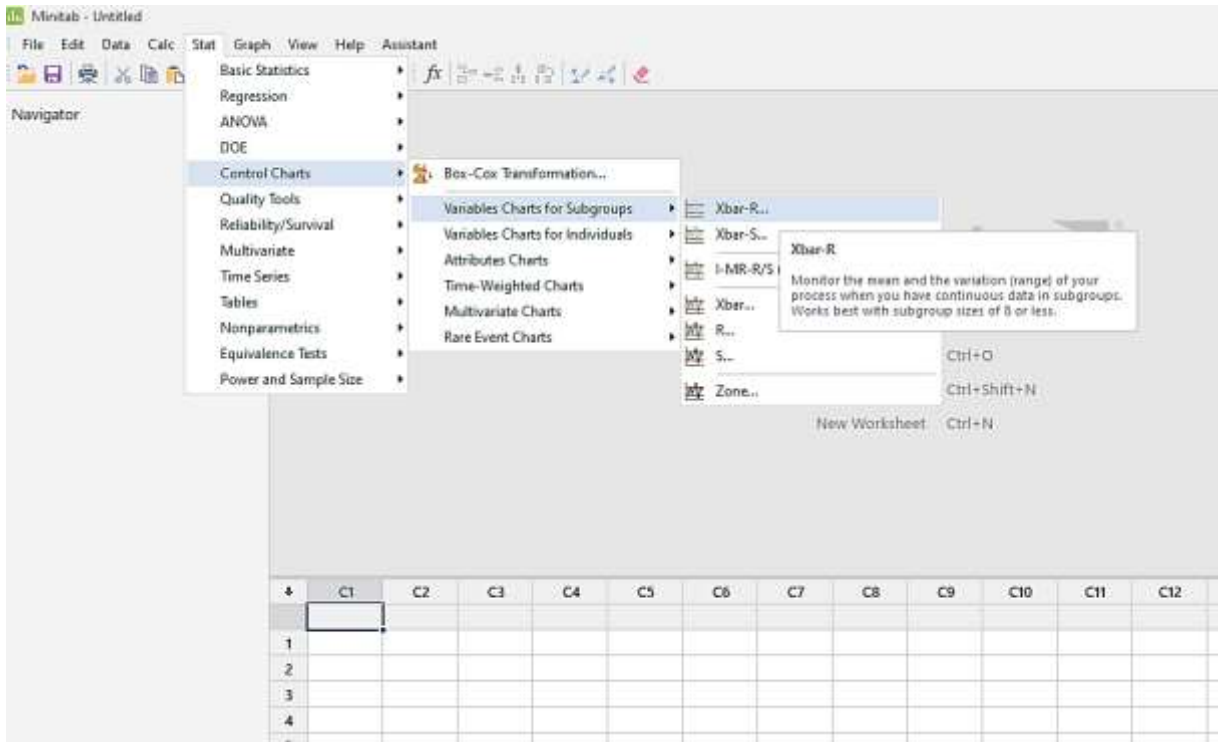
<b>Corrida</b>	<b>Factor</b>						
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
1	80	10	0.045	0.006	120	2	50
2	80	10	0.045	0.012	140	4	60
3	80	5	0.09	0.006	120	4	60
4	80	5	0.09	0.012	140	2	50
5	85	10	0.09	0.006	140	2	60
6	85	10	0.09	0.012	120	4	50
7	85	5	0.045	0.006	140	4	50
8	85	5	0.045	0.012	120	2	60

### 3.3 GRÁFICOS DE CONTROL DEL PROCESO DE SÍNTESIS

Mediante el uso de software Minitab 19 se construyen las cartas de control  $\bar{x}$ -R (media-rango) para validar si el proceso está bajo control estadístico (estable). Para obtener las gráficas de control se siguió el siguiente procedimiento:

1. Con el software abierto y con los datos cargados (g molidos de síntesis, g Soxhlet), seleccionar la herramienta *Stat*.
2. Seleccionar *Control Charts, Variables Charts for Subgroups, Xbar-R Chart., Observations for a subgroup are in one row of columns.*
3. En variables seleccionar “Gr. molido” y “Gr. Soxhlet” y dar aceptar.
4. Se generan las gráficas respectivas.

En la Figura 19, se presenta el IDE con la ruta principal seguida para obtener las gráficas de control del proceso.



**Figura 19.** Ruta de programación Minitab para la obtención de graficas de control del proceso de estudio.

### 3.4 ÍNDICES DE CAPACIDAD DEL PROCESO DE SÍNTESIS

Con el uso de software Minitab 19 se determinaron los valores de índices  $C_p$  y  $C_{pk}$  del proceso de síntesis para validar si el proceso se llevó de manera estable y con una calidad adecuada. Para obtener los índices se siguió el siguiente procedimiento:

1. Con el software abierto y con los datos cargados (g molidos de síntesis, g Soxhlet), seleccionar la herramienta *Stat*.
2. Seleccionar la herramienta *Quality Tools, Capability Analysis, Normal*.
3. En la ventana emergente, en *Single column*, se selecciona los “Gr. molido” o “Gr. Soxhlet”. Se capturan los siguientes datos: *Subgroup size*: 1; *Lower spec*: 24 (corresponde a los 120 mL en g), *Upper spec*: 28 (corresponde a los 420 mL en g). Dar aceptar.
4. Se generan las gráficas respectivas.

En la Figura 20, se presenta el IDE con la ruta principal seguida para obtener los valores de índices de capacidad.

### Ingeniería Industrial

Estudio de la capacidad de un proceso a escala de laboratorio de síntesis polimérica injertada de poliacrilonitrilo llevada a cabo mediante un diseño experimental ortogonal

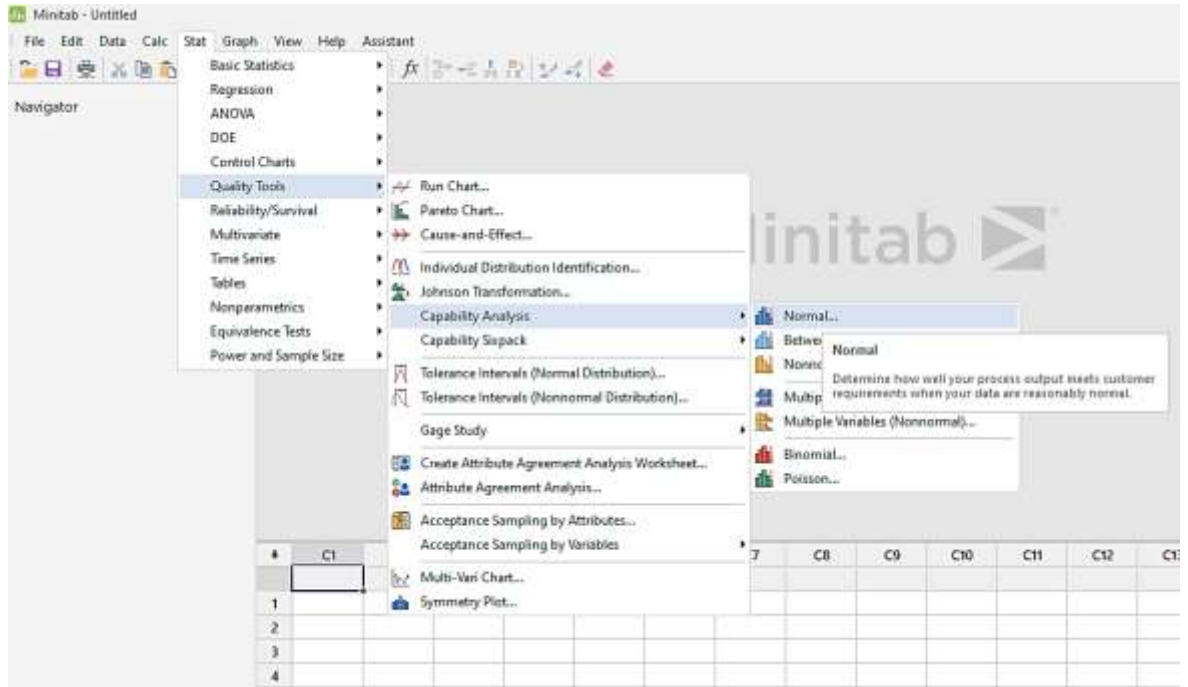


Figura 20. Ruta de programación Minitab para la obtención de los índices de capacidad del proceso de estudio.

## IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 SÍNTESIS Y PURIFICACIÓN DE PAN-co-PAV-co-ALM

Los resultados de la metodología propuesta obtenidos con el arreglo ortogonal L8(2<sup>7</sup>) definido, se desglosan en dos vertientes: (a) los copolímeros resultantes del proceso de síntesis de reacción de polimerización (expresados en g) y (b) los copolímeros resultantes del proceso de purificación en Soxhlet (expresados en g). Siendo estos últimos los que se sugieren que son los copolímeros deseados.

En la Tabla 8, se presentan las cantidades de reactivos e iniciadores empleados en cada corrida. Se aprecian las cantidades que por cada corrida se utilizaron y de las cuales se derivan resultados particulares para cada experimento. En la Tabla 9, se muestran los resultados del proceso de síntesis y purificación de los materiales poliméricos. Se observa la cantidad de productos que resulta de cada síntesis (a partir de una cierta cantidad de reactivos) y de cada proceso de purificación en Soxhlet (donde se sugiere que se eliminan los homopolímeros presentes en las muestras). Como era de esperarse las cantidades se reducen en cada corrida.

**Tabla 8.** Cantidades de reactivos empleados para cada corrida acorde al arreglo ortogonal de estudio.

Corrida	AN		AV		ALM	Total de reactivos (g)	Total de BS (g)	Total de PA (g)
	g	mL	g	mL	g			
1	19.2	23.70	2.4	2.66	2.4	24.0	1.08	0.144
2	22.4	27.65	2.8	3.11	2.8	28.0	1.26	0.336
3	19.2	23.70	3.6	4.00	1.2	24.0	2.16	0.144
4	22.4	27.65	4.2	4.66	1.4	28.0	2.52	0.336
5	23.8	29.38	1.4	1.55	2.8	28.0	2.52	0.168
6	20.4	25.18	1.2	1.33	2.4	24.0	2.16	0.288
7	23.8	29.38	2.8	3.11	1.4	28.0	1.26	0.168
8	20.4	25.18	2.4	2.66	1.2	24.0	1.08	0.288

**Tabla 9.** Cantidades de productos resultantes por cada corrida acorde al arreglo ortogonal de estudio.

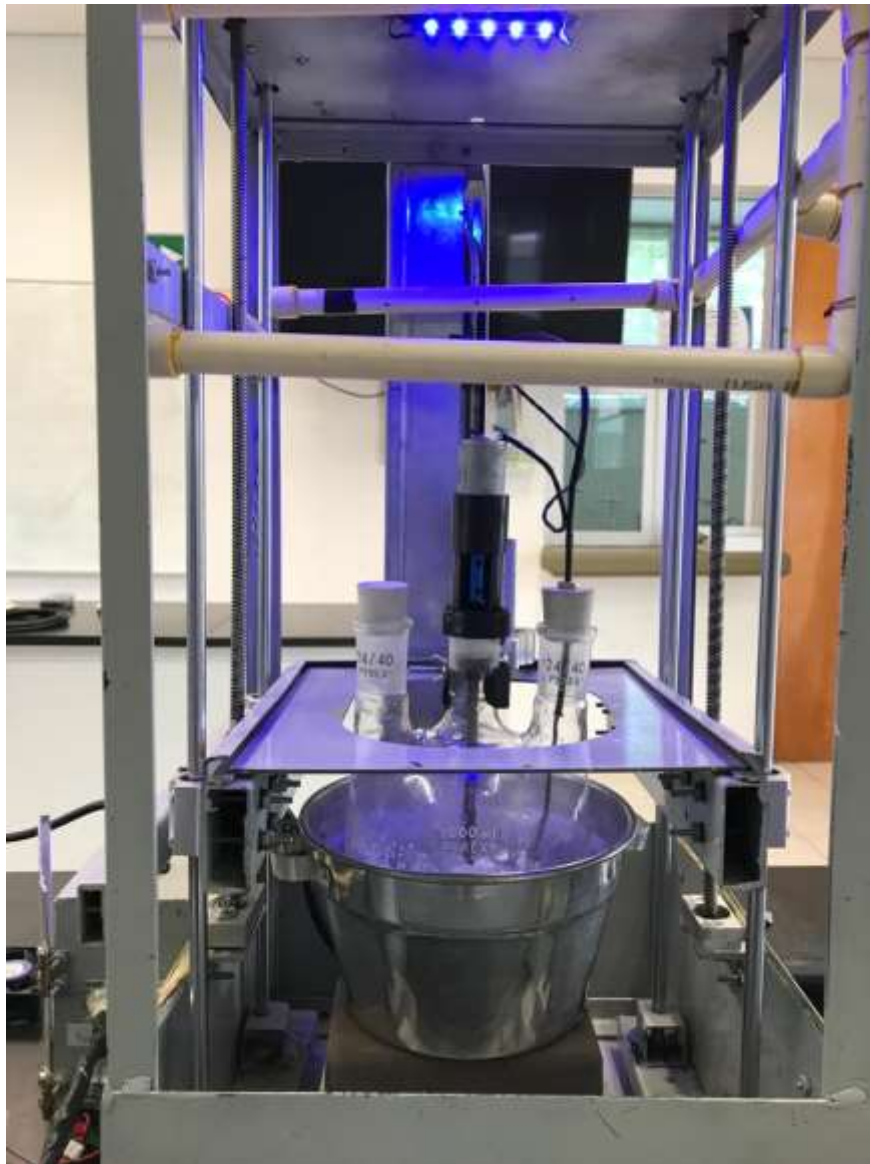
Corrida	Total de reactivos iniciales (g)	Total de productos resultantes de síntesis (g)	Total de productos resultantes de purificación (g)
1	24.0	8.12	1.39
2	28.0	20.30	13.58
3	24.0	13.56	11.27
4	28.0	6.27	1.94
5	28.0	9.85	5.49
6	24.0	16.39	10.47
7	28.0	20.30	20.04
8	24.0	8.64	2.14

## Ingeniería Industrial

### Estudio de la capacidad de un proceso a escala de laboratorio de síntesis polimérica injertada de poliacrilonitrilo llevada a cabo mediante un diseño experimental ortogonal

---

De las Figuras 21 a la 29, se presentan diversas etapas del proceso de síntesis. Se presentan solo evidencias de la corrida 7 debido a que todas las corridas se comportaron de forma similar bajo el mismo procedimiento. En el caso de la Figura 30, se observa el control automatizado de la reacción realizada por medio de la cámara polimeriza automatizada (caja de control) para la corrida 7. En este caso, se programa una temperatura de sistema de  $50 \pm 2$  °C, por lo que el parámetro de la temperatura deseada se fija por encima de 5 °C de la temperatura de trabajo para mantener este rango de temperatura. En el caso de la velocidad de agitación, se programa el giro del motor a un  $80 \pm 3\%$  de su capacidad de operación (cap. max. 130 rpm) para mantener en promedio los 100 rpm deseados.



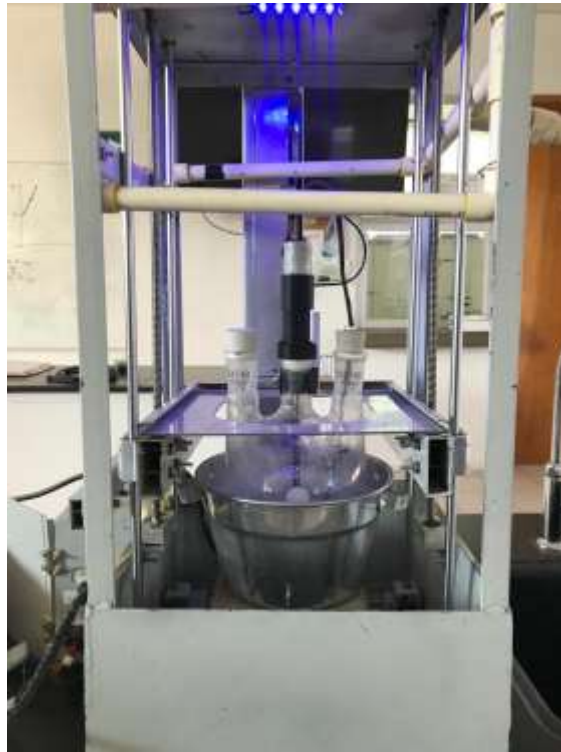
**Figura 21.** Vista completa del equipo puesto en operación: inicio de procedimiento de síntesis.



## Ingeniería Industrial

Estudio de la capacidad de un proceso a escala de laboratorio de síntesis polimérica injertada de poliacrilonitrilo llevada a cabo mediante un diseño experimental ortogonal

---



*Figura 22. Posición de reactor en la zona caliente (baño maría).*



*Figura 23. Posición del reactor en la zona fría (ventilación natural).*

## Ingeniería Industrial

Estudio de la capacidad de un proceso a escala de laboratorio de síntesis polimérica injertada de poliacrilonitrilo llevada a cabo mediante un diseño experimental ortogonal

---



*Figura 24. Aspecto gel de la solubilidad del ALM en el medio de solución previo a la reacción de síntesis.*



## Ingeniería Industrial

Estudio de la capacidad de un proceso a escala de laboratorio de síntesis polimérica injertada de poliacrilonitrilo llevada a cabo mediante un diseño experimental ortogonal

---

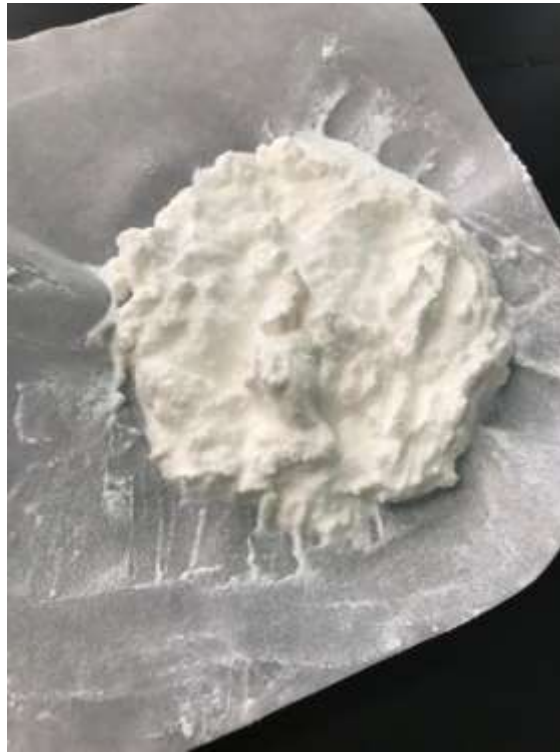


*Figura 25. Aspecto del copolímero coagulado (color blanco lechoso) después de 3 h de reacción de síntesis.*

## Ingeniería Industrial

Estudio de la capacidad de un proceso a escala de laboratorio de síntesis polimérica injertada de poliácridonitrilo llevada a cabo mediante un diseño experimental ortogonal

---



**Figura 26.** Aspecto coagulado del copolímero resultante de la reacción ya recolectado y filtrado por gravedad.



**Figura 27.** Aspecto tipo piedra del copolímero de síntesis llevado a peso constante.

## Ingeniería Industrial

Estudio de la capacidad de un proceso a escala de laboratorio de síntesis polimérica injertada de poliacrilonitrilo llevada a cabo mediante un diseño experimental ortogonal

---



*Figura 28. Molienda del copolímero de síntesis para reducción de tamaño de partícula.*



*Figura 29. Aspecto granula tipo polvo del copolímero ya sometido a molienda previo a purificación.*

## Ingeniería Industrial

Estudio de la capacidad de un proceso a escala de laboratorio de síntesis polimérica injertada de poliacrilonitrilo llevada a cabo mediante un diseño experimental ortogonal

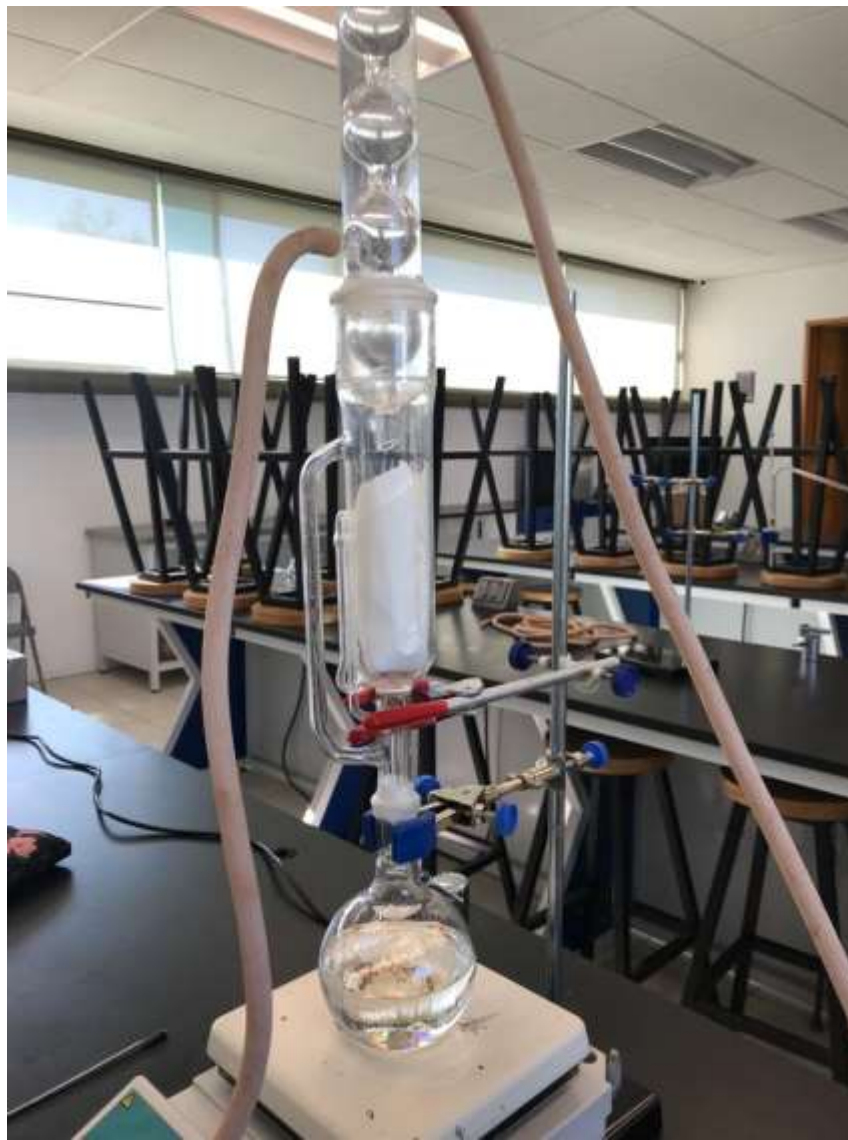


**Figura 30.** Caja de control de la cámara polimérica automatizada y programada a las condiciones de operación de las corridas.

## Ingeniería Industrial

### Estudio de la capacidad de un proceso a escala de laboratorio de síntesis polimérica injertada de poliacrilonitrilo llevada a cabo mediante un diseño experimental ortogonal

De las Figuras 31 a la 35, se muestran diversas etapas del proceso de purificación Soxhlet. En este proceso se busca eliminar la presencia de homopolímeros en los productos resultantes de síntesis empleando DMF (que es un solvente del PAN). Se presentan solo evidencias de la corrida 7 debido a que todas las corridas se comportaron de forma similar bajo el mismo procedimiento. En las Figuras 36 y 37, se visualizan los aspectos finales de las muestras, ya concluido el proceso Soxhlet y después de ser llevadas a peso constante. Todas las muestras observan un aspecto de tipo resina gomosa parcialmente flexible y de dureza considerable (no cuantificada) y con colores marrón de diversas tonalidades.



*Figura 31. Vista completa del equipo puesto en operación: inicio de procedimiento de purificación Soxhlet.*



## Ingeniería Industrial

Estudio de la capacidad de un proceso a escala de laboratorio de síntesis polimérica injertada de poliacrilonitrilo llevada a cabo mediante un diseño experimental ortogonal



*Figura 32. Tonalidad ámbar del solvente del proceso de purificación a las 2 h de sifonados.*



*Figura 33. Tonalidad marrón chocolate del solvente del proceso de purificación a las 5 h de sifonados.*

## Ingeniería Industrial

Estudio de la capacidad de un proceso a escala de laboratorio de síntesis polimérica injertada de poliacrilonitrilo llevada a cabo mediante un diseño experimental ortogonal



**Figura 34.** Aspecto de muestras a las 5 h de sifonados en Soxhlet. La muestra se encapsula y por medio de trituración manual se abre capsula para continuar procedimiento de purificación.

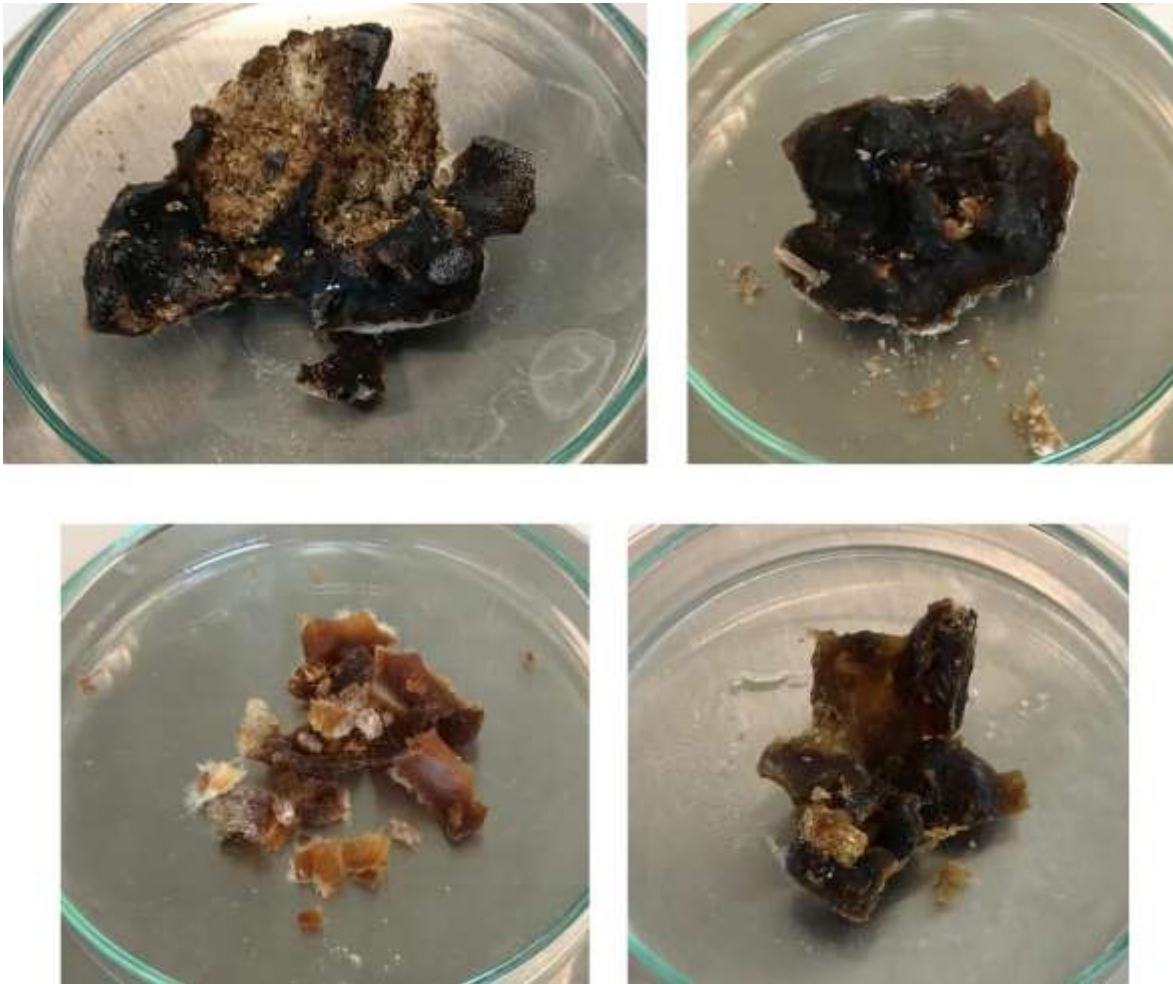


**Figura 35.** Aspecto gelatinoso de las muestras al termino del tiempo de proceso Soxhlet.

## Ingeniería Industrial

Estudio de la capacidad de un proceso a escala de laboratorio de síntesis polimérica injertada de poliacrilonitrilo llevada a cabo mediante un diseño experimental ortogonal

---



**Figura 36.** Aspecto de las muestras finales de proceso de purificación Soxhlet: corrida 2 (arriba izq.), corrida 3 (arriba der.), corrida 4 (abajo izq.), corrida 5 (abajo der.).



## Ingeniería Industrial

Estudio de la capacidad de un proceso a escala de laboratorio de síntesis polimérica injertada de poliacrilonitrilo llevada a cabo mediante un diseño experimental ortogonal



*Figura 37. Aspecto de las muestras finales de proceso de purificación Soxhlet: corrida 6 (arriba), corrida 7 (centro), corrida 8 (abajo).*

## 4.2 CARACTERIZACIÓN GRAVIMÉTRICA DE PAN-co-PAV-co-ALM

Empleando las ecuaciones 1 y 2, se determinan los valores de %G y %E de cada corrida. El término  $W_{PT}$  corresponde al peso (g) del copolímero injertado bruto resultante del proceso de síntesis,  $W_{Ad}$  es el peso inicial (g) del aditivo (ALM) empleado en la síntesis y  $W_S$  indica el peso (g) del copolímero injertado puro resultante del proceso de purificación Soxhlet, respectivamente.

En la Tabla 10, se presentan las cantidades y los %G y %E logrados en cada corrida. Las corridas 2, 3 y 7 se sugieren que son las mejores condiciones de operación para alcanzar resultados adecuados de síntesis de copolímeros injertados puros. En el caso de la corrida 1, la cantidad de ALM empleado fue superior a los productos resultantes, razón por la que los porcentajes obtenidos se consideran nulos.

En las Figuras 38 y 39, se ilustra un comparativo de los %G y %E logrados. Se considera el comparativo de los resultados obtenidos en el presente estudio (MASV) contra los reportados por Dena-Aguilar *et al.*<sup>7</sup> (JADA). Siendo muy superiores los resultados de síntesis del presente trabajo desarrollado bajo un diseño experimental ortogonal. Para fines de comprensión entre ambos trabajos, se adopta una misma terminología donde las corridas 2, 3, 4 y 5 corresponden a las muestras ALM55, ALM70, ALM85 y ALM100 que Dena-Aguilar *et al.*<sup>7</sup> reportan en su estudio (ver Tabla 1).

**Tabla 10.** Resultados de %G y %E de la metodología de obtención de PAN-co-PAV-co-ALM.

Corrida	$W_{PT}$ , copolímeros brutos (g)	$W_S$ , copolímeros injertados puros (g)	$W_{Ad}$ , aditivo (ALM) (g)	% G	% E
1	8.12	1.39	2.4	0.00	0.00
2	20.30	13.58	2.8	385.0	61.60
3	13.56	11.27	1.2	839.2	81.50
4	6.27	1.94	1.4	38.6	11.10
5	9.85	5.49	2.8	96.1	38.20
6	16.39	10.47	2.4	336.3	57.70
7	20.30	20.04	1.4	1331.4	98.60
8	8.64	2.14	1.2	78.3	12.60

A manera de ejemplo, solo se presentan las etapas del proceso de caracterización gravimétrica de la corrida 7, ver Figuras 40 y 41. Todas las demás corridas se pesaron de la misma forma.

Ingeniería Industrial

Estudio de la capacidad de un proceso a escala de laboratorio de síntesis polimérica injertada de poliacrilonitrilo llevada a cabo mediante un diseño experimental ortogonal

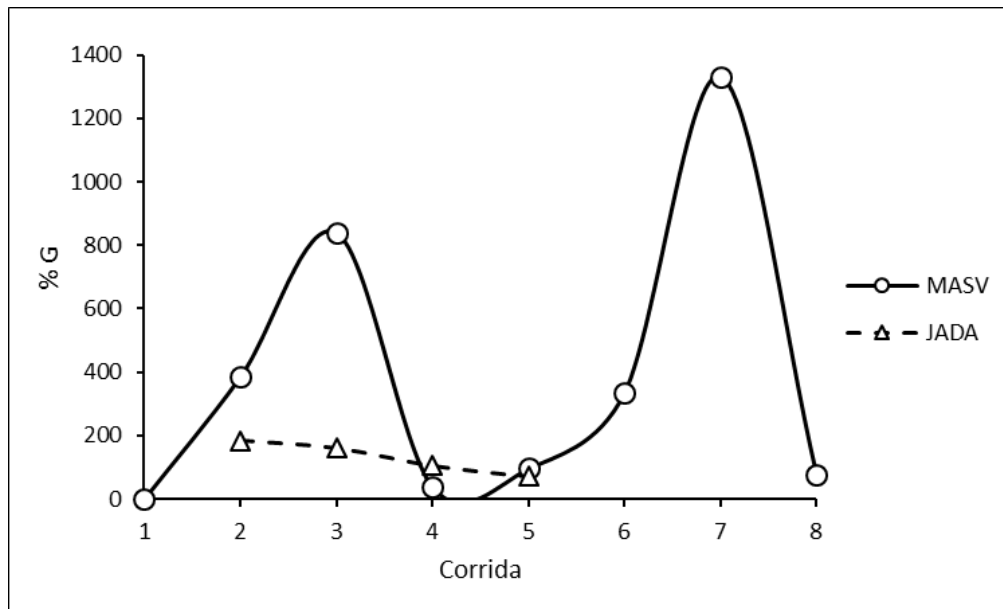


Figura 38. Efecto del diseño ortogonal sobre el parámetro %G en la síntesis de PAN-co-PAV-co-ALM.

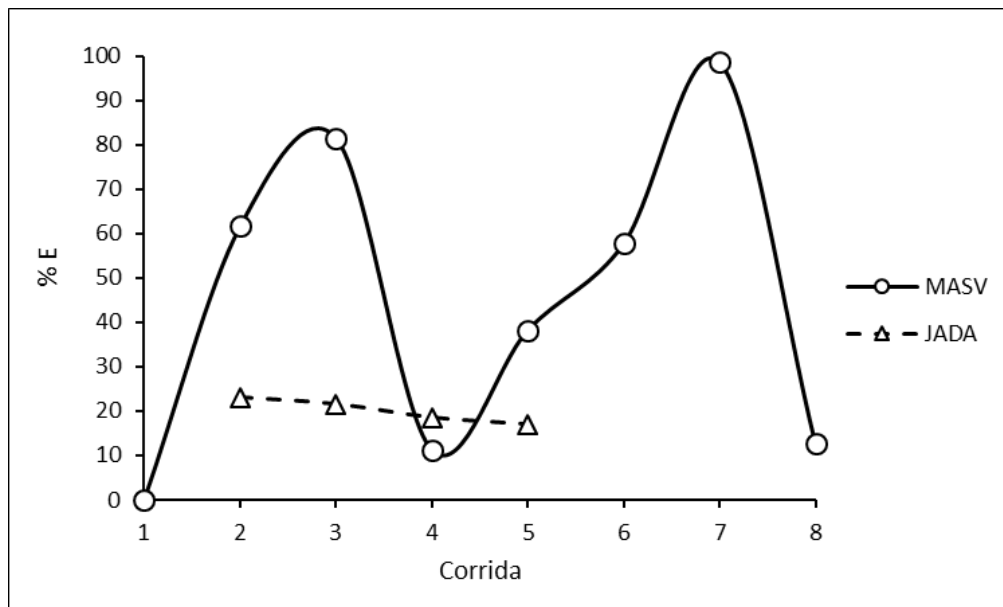


Figura 39. Efecto del diseño ortogonal sobre el parámetro %E en la síntesis de PAN-co-PAV-co-ALM.

## Ingeniería Industrial

Estudio de la capacidad de un proceso a escala de laboratorio de síntesis polimérica injertada de poliacrilonitrilo llevada a cabo mediante un diseño experimental ortogonal



**Figura 40.** Caracterización gravimétrica (toma de peso) de las muestras resultantes de síntesis.



**Figura 41.** Caracterización gravimétrica (toma de peso) de las muestras resultantes de purificación en Soxhlet.

### 4.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL PROCESO DE SÍNTESIS DE PAN-co-PAV-co-ALM

Los resultados de %G y %E de cada corrida fueron sometidos a un análisis estadístico de control y estabilidad a través de la obtención de graficas de control  $\bar{x}$ -R y determinación de los índices  $C_p$  y  $C_{pk}$  del proceso. Para lo anterior, se empleó el software estadístico Minitab 19 y se elaboraron tres vertientes de análisis: (1) considerando los resultados gravimétricos (pesos de las muestras) de las corridas 1 a la 8, (2) considerando los resultados gravimétricos de la corrida 2 a la 8 (se descarta la corrida 1 debido a sus resultados nulos de porcentajes de injercción y de eficiencia obtenidos) y (3) descartando las corridas 1 y 7, las cuales fueron las que ningún y mayor valor de %G y %E resultaron, respectivamente.

#### 4.3.1 Análisis estadístico de las corridas 1 a la 8

En la Figura 42, se muestra el informe de capacidad del proceso de síntesis. El análisis del informe indica valores de 0.10 de  $C_p$  y -0.56 de  $C_{pk}$ . Con base a las Tablas 4 y 5, la categoría del proceso de síntesis es 4, por lo que el proceso no es adecuado y requiere de modificaciones, además de que la media del proceso está alejada del centro de la curva de distribución normal fuera de las especificaciones. Lo anterior sugiere que se debe realizar un mayor número de pruebas para obtener una mayor cantidad de datos para lograr un proceso de mayor categoría.

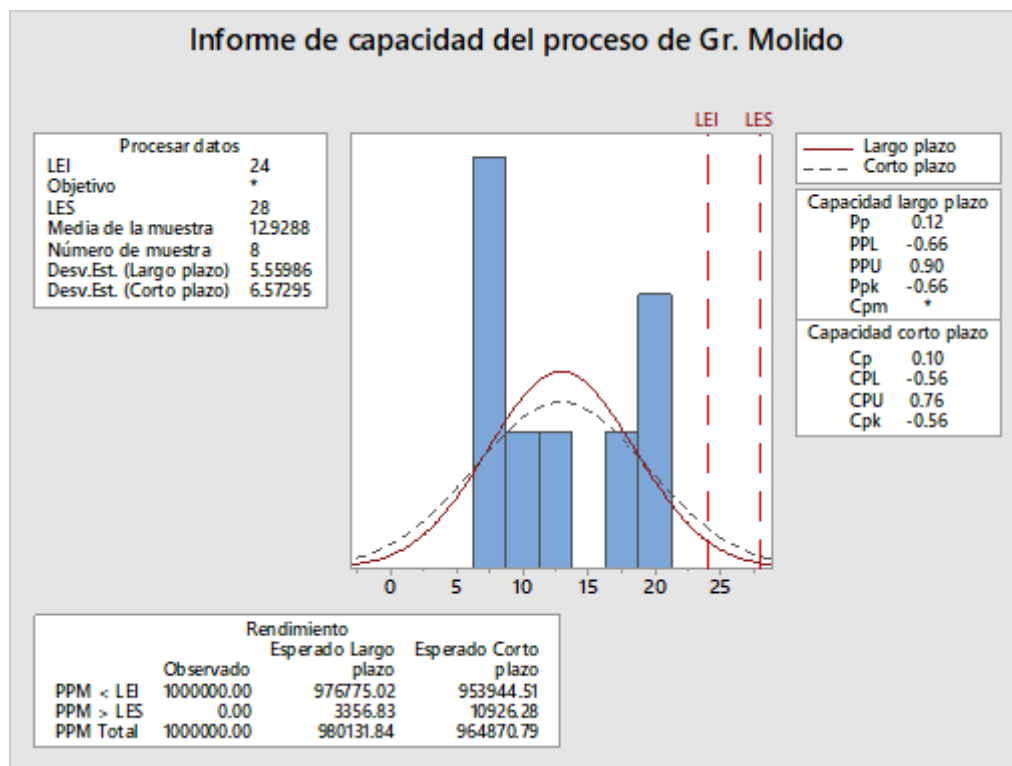


Figura 42. Informe de capacidad del proceso de síntesis de las corridas 1 a la 8.

## Ingeniería Industrial

### Estudio de la capacidad de un proceso a escala de laboratorio de síntesis polimérica injertada de poliacrilonitrilo llevada a cabo mediante un diseño experimental ortogonal

A continuación, se muestra demás información generada por Minitab para el proceso de síntesis:

#### Estadísticas descriptivas

N	N*	Media	Desv.Est.	Mediana	Mínimo	Máximo	Asimetría	Curtosis
8	0	12.9288	5.55986	11.705	6.27	20.3	0.363792	-1.67896

transformación de Box-Cox:  $\lambda = 0$

#### Prueba de bondad del ajuste

Distribución	AD	P	LRT P
Normal	0.376	0.317	
Transformación Box-Cox	0.288	0.523	
Lognormal	0.288	0.523	
Lognormal de 3 parámetros	0.307	*	0.661
Exponencial	1.362	0.035	
Exponencial de 2 parámetros	0.361	>0.250	0.004
Weibull	0.390	>0.250	
Weibull de 3 parámetros	0.380	0.392	0.691
Valor extremo más pequeño	0.505	0.189	
Valor extremo por máximos	0.368	>0.250	
Gamma	0.362	>0.250	
Gamma de 3 parámetros	0.423	*	1.000
Logística	0.402	>0.250	
Loglogística	0.326	>0.250	
Loglogística de 3 parámetros	0.296	*	0.511

En la Figura 43, se presenta el informe de capacidad del proceso de purificación Soxhlet. El análisis del informe indica valores de 0.09 de  $C_p$  y -0.69 de  $C_{pk}$ . Con base a las Tablas 4 y 5, la categoría del proceso de síntesis es 4, por lo que el proceso no es adecuado y requiere de modificaciones, además de que la media del proceso está alejada del centro de la curva de distribución normal fuera de las especificaciones. También se presenta demás información generada por Minitab para el proceso de síntesis. Lo anterior sugiere que se debe realizar un mayor número de pruebas para obtener una mayor cantidad de datos para lograr un proceso de mayor categoría.

En la Figura 44, se muestra el gráfico  $\bar{x}$ -R del proceso de síntesis y del proceso de purificación Soxhlet. El análisis del gráfico de control de cada proceso es similar, en ambos, el proceso en general es estable con una variación (fallo) en la corrida 7 al presentarse fuera de los límites inferior (24) y superior (28) y más allá de 3.00 desviaciones estándar de la línea central. Estos resultados son coherentes con los valores de índices de capacidad, en relación a que los datos empleados para el análisis  $\bar{x}$ -R no fueron los suficientes para poder verificar que los procesos están presentando variaciones en una proyección a gran escala.

De igual manera el fallo en la corrida 7 puede explicar los valores de %G y %E obtenidos en esta corrida en particular.



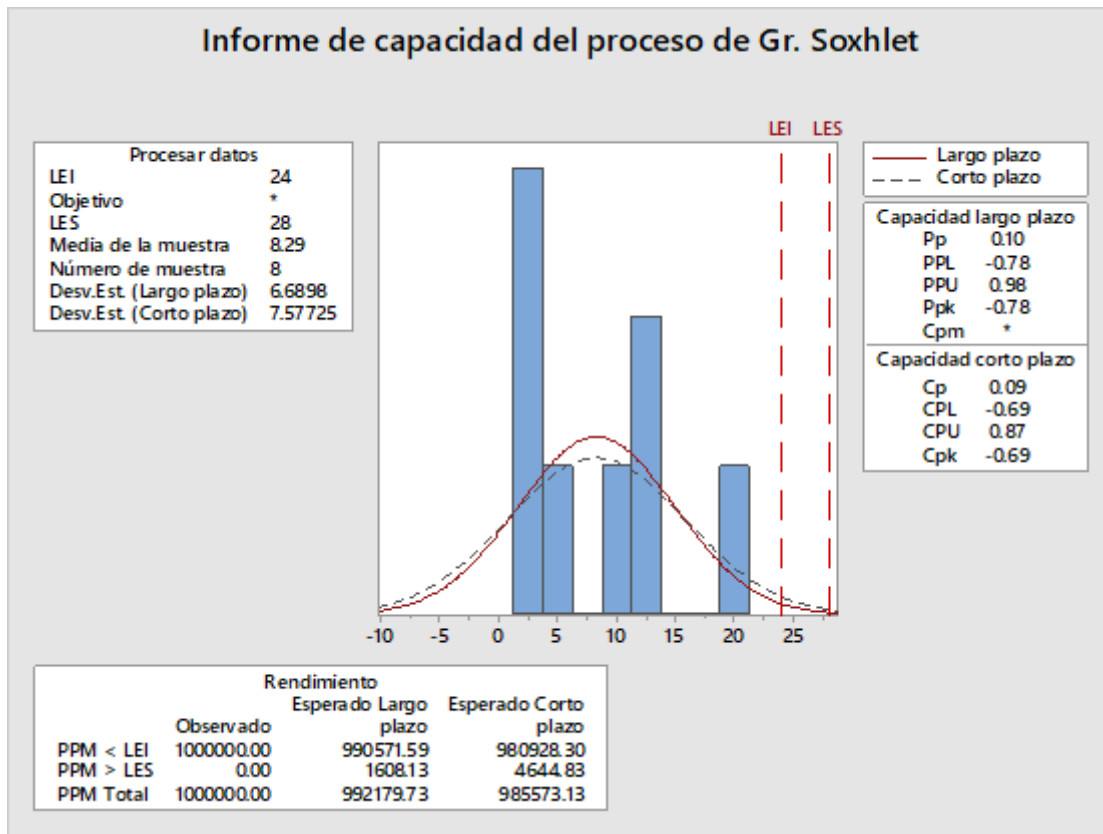


Figura 43. Informe de capacidad del proceso de purificación Soxhlet de las corridas 1 a la 8.

#### Estadísticas descriptivas

N	N*	Media	Desv.Est.	Mediana	Mínimo	Máximo	Asimetría	Curtosis
8	0	8.29	6.68980	7.98	1.39	20.04	0.615836	-0.563872

transformación de Box-Cox:  $\lambda = 0$

#### Prueba de bondad del ajuste

Distribución	AD	P	LRT P
Normal	0.351	0.370	
Transformación Box-Cox	0.411	0.256	
Lognormal	0.411	0.256	
Lognormal de 3 parámetros	0.405	*	1.000
Exponencial	0.355	0.678	
Exponencial de 2 parámetros	0.345	>0.250	0.371
Weibull	0.400	>0.250	
Weibull de 3 parámetros	0.384	0.419	1.000
Valor extremo más pequeño	0.436	>0.250	
Valor extremo por máximos	0.433	>0.250	
Gamma	0.406	>0.250	
Gamma de 3 parámetros	0.397	*	1.000
Logística	0.373	>0.250	
Loglogística	0.449	0.210	
Loglogística de 3 parámetros	0.431	*	1.000

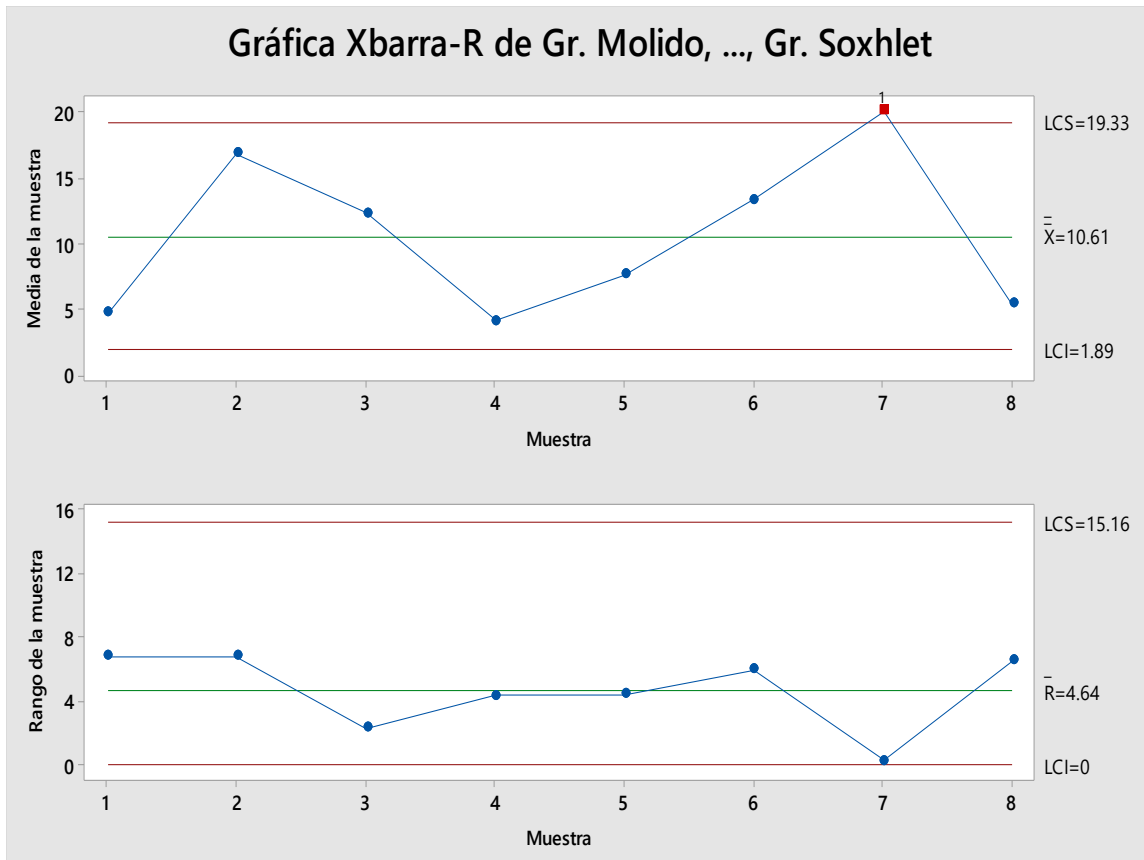


Figura 44. Gráficos  $\bar{x}$ -R del proceso de síntesis (arriba) y Soxhlet (abajo) de las corridas 1 a la 8.

### 4.3.2 Análisis estadístico de las corridas 2 a la 8

En la Figura 45, se muestra el informe de capacidad del proceso de síntesis de las corridas 2 a la 8. El análisis del informe indica valores de 0.11 de  $C_p$  y -0.59 de  $C_{pk}$ . Con base a las Tablas 4 y 5, la categoría del proceso de síntesis es 4, por lo que el proceso no es adecuado y requiere de modificaciones, además de que la media del proceso está alejada del centro de la curva de distribución normal fuera de las especificaciones. Lo anterior sugiere que se debe realizar un mayor número de pruebas para obtener una mayor cantidad de datos para lograr un proceso de mayor categoría.



Ingeniería Industrial

Estudio de la capacidad de un proceso a escala de laboratorio de síntesis polimérica injertada de poliacrilonitrilo llevada a cabo mediante un diseño experimental ortogonal

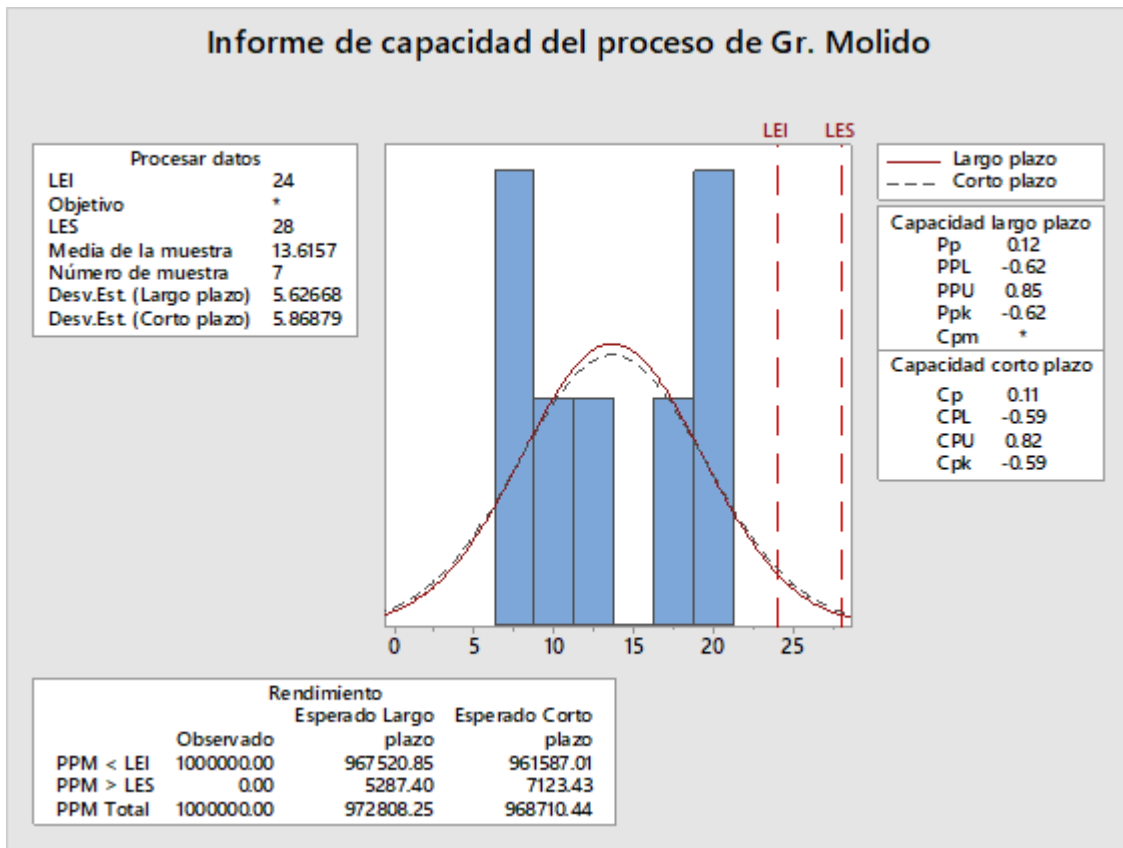


Figura 45. Informe de capacidad del proceso de síntesis de las corridas 2 a la 8.

Estadísticas descriptivas

N	N*	Media	Desv.Est.	Mediana	Mínimo	Máximo	Asimetría	Curtosis
7	1	13.6157	5.62668	13.56	6.27	20.3	0.0598565	-1.77894

transformación de Box-Cox:  $\lambda = 0.5$

Prueba de bondad del ajuste

Distribución	AD	P	LRT P
Normal	0.276	0.538	
Transformación Box-Cox	0.254	0.603	
Lognormal	0.257	0.594	
Lognormal de 3 parámetros	0.313	*	0.756
Exponencial	1.225	0.050	
Exponencial de 2 parámetros	0.446	>0.250	0.011
Weibull	0.320	>0.250	
Weibull de 3 parámetros	0.344	0.409	1.000
Valor extremo más pequeño	0.387	>0.250	
Valor extremo por máximos	0.296	>0.250	
Gamma	0.301	>0.250	
Gamma de 3 parámetros	0.548	*	1.000
Logística	0.308	>0.250	
Loglogística	0.286	>0.250	
Loglogística de 3 parámetros	0.288	*	0.906

Estudio de la capacidad de un proceso a escala de laboratorio de síntesis polimérica injertada de poliacrilonitrilo llevada a cabo mediante un diseño experimental ortogonal

En la Figura 46, se presenta el informe de capacidad del proceso de purificación Soxhlet. El análisis del informe indica valores de 0.09 de  $C_p$  y -0.70 de  $C_{pk}$ . Con base a las Tablas 4 y 5, la categoría del proceso de síntesis es 4, el proceso no es adecuado y requiere de modificaciones y la media del proceso está fuera de las especificaciones. Se sugiere que se debe realizar un mayor número de pruebas para obtener una mayor cantidad de datos para lograr un proceso de mayor categoría.

En la Figura 47, se muestra el grafico  $\bar{x}$ -R del proceso de síntesis y del proceso de purificación Soxhlet. También el análisis del grafico para cada proceso es similar. En los dos procesos se presenta estabilidad con fallo en la corrida 7 al estar fuera de límites con más de 3.00 desviaciones estándar de la línea central. Los resultados también son coherentes con el análisis de índices de capacidad por la falta de dato suficientes para el análisis.

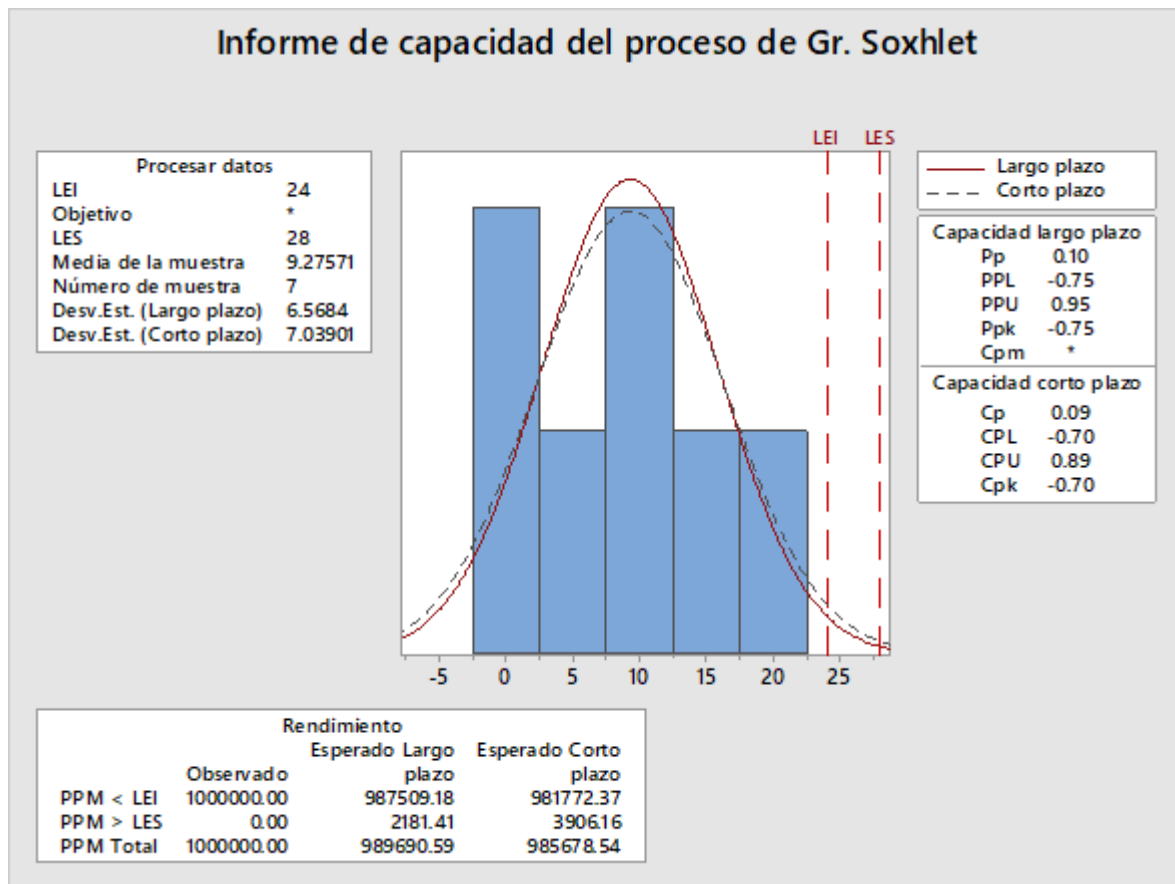


Figura 46. Informe de capacidad del proceso de purificación Soxhlet de las corridas 2 a la 8.

Ingeniería Industrial

Estudio de la capacidad de un proceso a escala de laboratorio de síntesis polimérica injertada de poliacrilonitrilo llevada a cabo mediante un diseño experimental ortogonal

Estadísticas descriptivas

N	N*	Media	Desv.Est.	Mediana	Mínimo	Máximo	Asimetría	Curtosis
7	1	9.27571	6.56840	10.47	1.94	20.04	0.431686	-0.515992

transformación de Box-Cox:  $\lambda = 0.5$

Prueba de bondad del ajuste

Distribución	AD	P	LRT P
Normal	0.248	0.625	
Transformación Box-Cox	0.273	0.545	
Lognormal	0.401	0.258	
Lognormal de 3 parámetros	0.290	*	1.000
Exponencial	0.420	0.549	
Exponencial de 2 parámetros	0.359	>0.250	0.288
Weibull	0.341	>0.250	
Weibull de 3 parámetros	0.278	>0.500	1.000
Valor extremo más pequeño	0.332	>0.250	
Valor extremo por máximos	0.324	>0.250	
Gamma	0.359	>0.250	
Gamma de 3 parámetros	0.286	*	1.000
Logística	0.268	>0.250	
Loglogística	0.423	0.237	
Loglogística de 3 parámetros	0.314	*	1.000

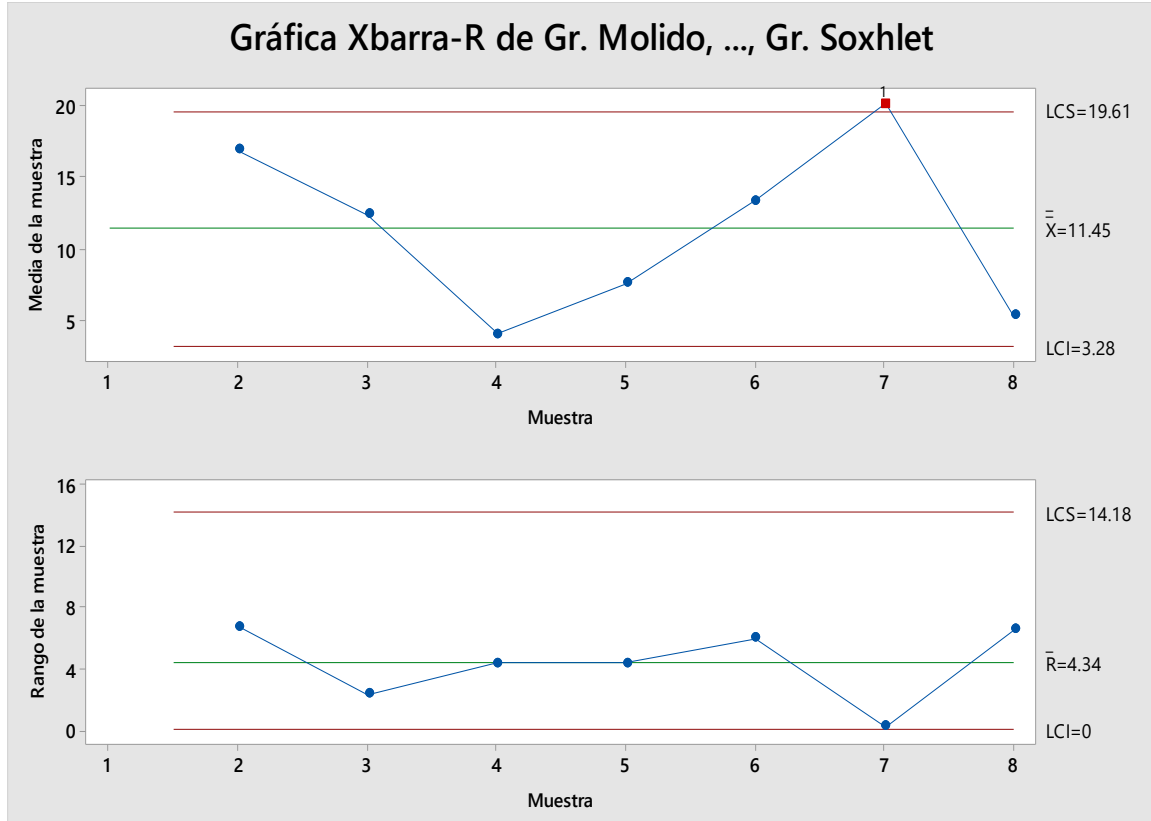


Figura 47. Gráficos  $\bar{x}$ -R del proceso de síntesis (arriba) y Soxhlet (abajo) de las corridas 1 a la 8.

### 4.3.1 Análisis estadístico de las corridas 2, 3, 4, 5, 6 y 8

En este análisis las Figuras se presentan en modo de configuración del software Minitab en idioma inglés. Bajo este análisis los valores de  $C_p$  y  $C_{pk}$  del proceso de síntesis resultan de 0.12 y -0.68, respectivamente, ver Figura 48. Los valores de  $C_p$  y  $C_{pk}$  del proceso de purificación Soxhlet resultaron de 0.13 y -1.09, respectivamente, ver Figura 49. Estos resultados siguen siendo consistentes con los análisis anteriores donde la categoría es 4 con un proceso no adecuado que requiere modificaciones y se sugiere realizar más pruebas para contar con más datos de análisis. En cada caso, no se presentan las tablas de estadística descriptiva ni de prueba de bondad del ajuste.

Para el caso de las cartas de control  $\bar{x}$ -R al descartar las corridas 1 y 7, se observa que el proceso está completamente estable y confirmando que es necesario el desarrollo de más pruebas experimentales para poder validar el desempeño integral de la propuesta del presente estudio, ver Figura 50.

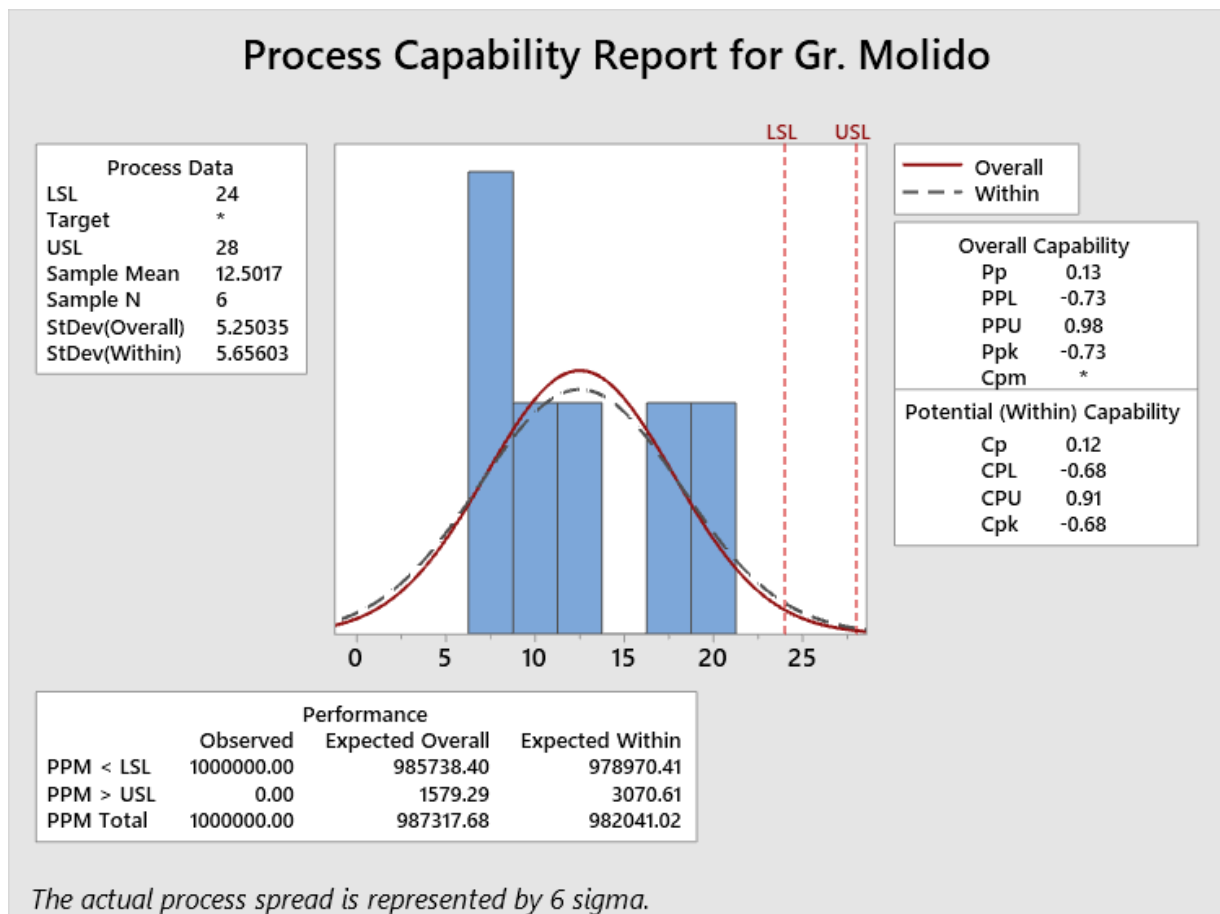
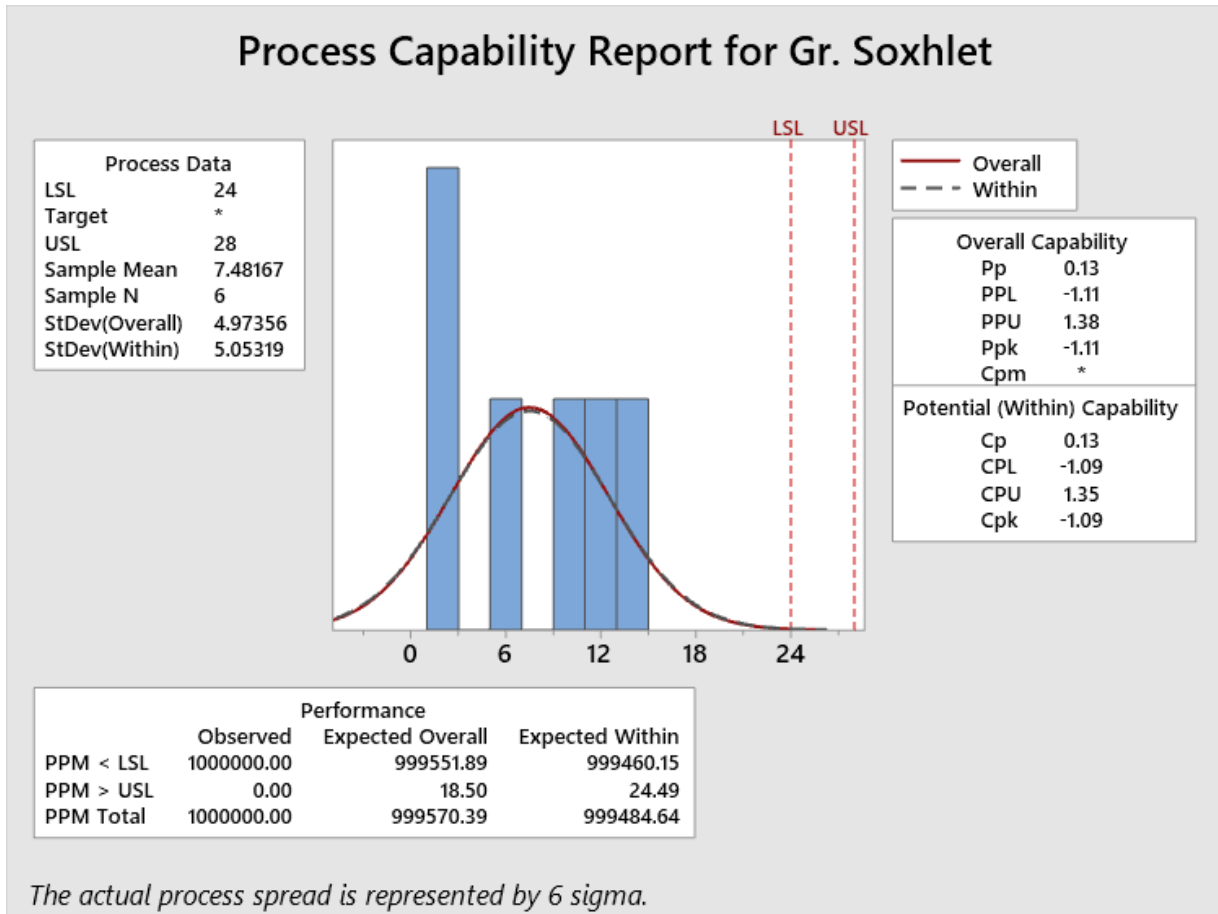


Figura 48. Informe de capacidad del proceso de síntesis de las corridas 2, 3, 4, 5, 6 y 8.

Ingeniería Industrial

Estudio de la capacidad de un proceso a escala de laboratorio de síntesis polimérica injertada de poliácilonitrilo llevada a cabo mediante un diseño experimental ortogonal



**Figura 49.** Informe de capacidad del proceso de purificación Soxhlet de las corridas 2, 3, 4, 5, 6 y 8.

Estudio de la capacidad de un proceso a escala de laboratorio de síntesis polimérica injertada de poliácilonitrilo llevada a cabo mediante un diseño experimental ortogonal

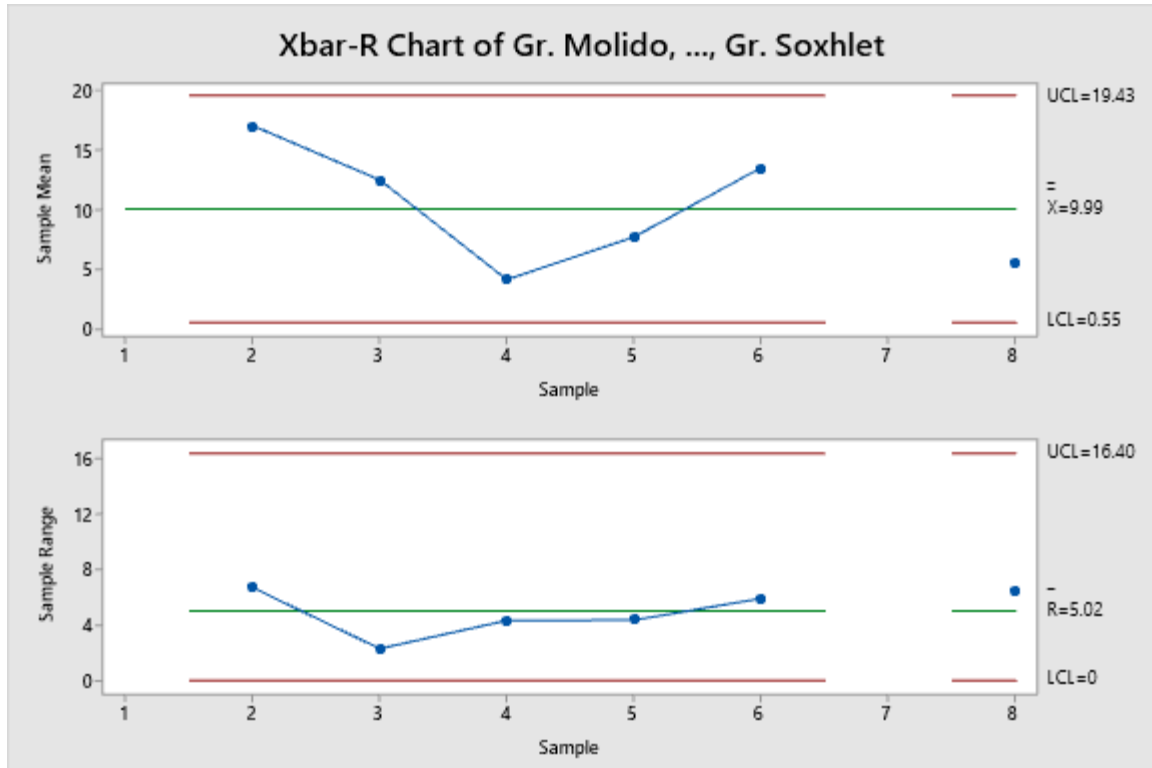


Figura 50. Gráficos  $\bar{x}$ -R del proceso de síntesis (arriba) y Soxhlet (abajo) de las corridas 2, 3, 4, 5, 6 y 8.

## V. CONCLUSIONES

La metodología de síntesis de copolímeros de PAN-co-PAV-co-ALM presentada en este trabajo y desarrollada bajo control a través de un diseño experimental robusto resultó ser adecuada y con mejores rendimientos a los de su estudio soporte. Se logró obtener copolímeros bajo técnicas de polimerización en solución por radicales libres empleando monómeros de acrilonitrilo, acetato de vinilo y almidón como aditivo para otorgarles un posible grado de biodegradabilidad.

Las operaciones unitarias del proceso de síntesis empleado una cámara polimérica automatizada resultó muy conveniente pues permitió mantener bajo control las variables de temperatura y velocidad de agitación de la reacción y así descartar cualquier ruido que estas variables pudieran otorgarles al proceso. En el caso del proceso de purificación Soxhlet, es conveniente seccionar el periodo de lavados para poder suprimir el factor de encapsulamiento que se observó en este estudio y que pudiera afectar esta operación.

Únicamente se realizó una caracterización gravimétrica a los copolímeros resultantes. Se lograron obtener %G para cada corrida de la 1 a la 8 de 0.0, 385.0, 839.2, 38.6, 96.1, 336.3, 1331.4 y 78.3%, respectivamente; y en el caso de los %E fueron de 0.0, 61.6, 81.5, 11.1, 38.2, 57.7, 98.6 y 12.6, respectivamente.

El análisis general de los gráficos de control  $\bar{x}$ -R indica que el proceso fue estable (aun y cuando la corrida 7 presento una variación).

El estudio general de los índices de capacidad en todos los casos resultó estar dentro de las condiciones de  $C_p \leq 0.67$  y  $C_{pk} \leq 0$  tanto para el proceso de síntesis como el de purificación en Soxhlet. Para las corridas 1 a la 8 los valores de  $C_p$  fueron de 0.10 (síntesis) y 0.09 (purificación) y de  $C_{pk}$  fueron de -0.56 (síntesis) y -0.69 (purificación); de las corridas 2 a la 7, los valores de  $C_p$  resultaron de 0.11 (síntesis) y 0.09 (purificación) y de  $C_{pk}$  de -0.59 (síntesis) y -0.70 (purificación); para las corridas 2, 3, 4, 5, 6 y 8 se obtuvieron datos de  $C_p$  de 0.12 (síntesis) y 0.13 (purificación) y de  $C_{pk}$  de -0.68 (síntesis) y -1.09 (purificación). En todos los casos se indica que el proceso es de categoría 4, no es adecuado y se requiere de modificaciones por estar la media del proceso alejada del centro de la curva de distribución normal fuera de las especificaciones.

Conforme los resultados generales de los gráficos  $\bar{x}$ -R y los índices  $C_p$  y  $C_{pk}$  se evidencia que los datos empleados para el análisis estadístico no fueron los suficientes para poder verificar que los procesos están presentando variaciones en una proyección a gran escala, así como se sugiere que se debe realizar un mayor número de pruebas para obtener una mayor cantidad de datos para lograr un proceso de mayor categoría. Lo anterior indica que se debe realizar por duplicado (o más) el arreglo ortogonal.

Como trabajo a futuro se contempla (1) llevar a cabo la optimización del proceso integral de polimerización con más repetitividad del arreglo ortogonal para obtener más datos y poder validar los resultados logrados en este estudio, (2) aplicar una purificación adicional con otro solvente, (3) estudiar la capacidad de los copolímeros resultantes para ser extruidos e hilados y (4) realizar una caracterización fisicoquímica más compleja.

## VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) López-Carrasquero, F. (2014). Fundamentos de polímeros. DOI: 10.13140/RG.2.1.2573.0000. Recuperado de [https://www.researchgate.net/publication/262639386\\_FUNDAMENTOS\\_DE\\_POLIMEROS](https://www.researchgate.net/publication/262639386_FUNDAMENTOS_DE_POLIMEROS)
- (2) Serrano-Ramos, F. L. & Mendizábal-Mijares, E. (2015). Introducción a la ciencia de los polímeros (1a ed.). México: Universidad de Guadalajara.
- (3) Hermida, E. (2011). Colección Materiales y materias: Polímeros/Cap. 9/Guía didáctica. Ministerio de Educación, Argentina.
- (4) Garza-Rodríguez, E. A. (2014). *Propiedades mecánicas dinámica de nanopartículas termofijas* (Tesis de Maestría). Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolas de los Garza, Nuevo León, México.
- (5) Tecnología de los Plásticos. (28 de julio de 2013). Polimerización. Recuperado de <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2013/07/polimerizacion.html>
- (6) Mettler Toledo. (s. f.). Reacciones de polimerización: métodos y técnicas para desarrollar procesos químicos de polímeros sintéticos. Recuperado de [https://www.mt.com/mx/es/home/applications/L1\\_AutoChem\\_Applications/L2\\_ReactionAnalysis/L2\\_Polymerization.html](https://www.mt.com/mx/es/home/applications/L1_AutoChem_Applications/L2_ReactionAnalysis/L2_Polymerization.html)
- (7) Dena-Aguilar, J. A. (2011). *Síntesis de un copolímero biodegradable para la remoción de iones de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  en soluciones acuosas* (Tesis de Doctorado). Universidad Autónoma de Aguascalientes, Aguascalientes, Aguascalientes, México.
- (8) Ramírez-Mendoza, C. G. (2018). *Preparación de fibras electrohiladas de acetato de celulosa con sulfuro de plomo con posible aplicación en celdas solares* (Tesis de Licenciatura). Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, México. Recuperado de <http://www.repositorioinstitucional.uson.mx/handle/unison/1389>
- (9) Nascimento, A. N. S. D. (2021). *Utilização de fibras ópticas plásticas e colunas capilares como concentradores solares (CS) e concentradores solares luminescentes (CSL)* (Tesis de Maestría). Universidade Estadual Paulista, Araraquara, Sao Paulo, Brasil. Recuperado de <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/204672>
- (10) Wang, X., Yang, K. & Wang, Y. (2003). Properties of starch blends with polymers biodegradable. *J. Macromolecular Sci.: Part C-Polymer Reviews*, C43:385.
- (11) Aguiñaga-Martínez, J. M. (2020). *Cámara de control de temperatura de una reacción polimérica a través de un sistema de enfriamiento automatizado* (Tesis de Licenciatura). Instituto Tecnológico de Pabellón de Arteaga, Pabellón de Arteaga, Aguascalientes, México.
- (12) Berber, R & Atasoy, I. (2006). Molecular weight control in acrylonitrile polymerization. *Chemical Engineering Communications*, 193:177-191.



- (13) Odian, G. (2004). Principles of polymerization. (4a ed.). USA: Ed. John Wiley and Sons, Inc.
- (14) Young, R. J. & Lovell, P. A. (1991). Introduction to Polymers. (2nd edition). UK: Ed. Chapman & Hall.
- (15) losadhesivos.com. (s.f.). ¿Qué es la polimerización?. Recuperado de <https://www.losadhesivos.com/polimerizacion.html>.
- (16) Tecnología de los plásticos. (16 de junio de 2011). Poliacrilonitrilo. Recuperado de <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2011/06/poliacrilonitrilo.html>
- (17) Tecnología de los plásticos. (1 de febrero de 2012). Acetato de Polivinilo. Recuperado de <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2012/02/el-poliacetato-de-vinilo-acetato-de.html>
- (18) Romo, V. (15 de agosto de 2019). Estos textiles inteligentes aumentan la conectividad entre wearables hasta mil veces: dpl news. Recuperado de <https://digitalpolicylaw.com/estos-textiles-inteligentes-aumentan-la-conectividad-entre-wearables-hasta-mil-veces/>
- (19) M.-Oliver, L. (17 de agosto de 2016). ¿Qué son los e-textiles y los wearables?: CampusTecnológico. Recuperado de <https://campustecnologicovirtual.es/blogs/que-son-los-e-textiles-y-los-wearables-12>
- (20) Otero, C. (5 de octubre de 2016). Así es la ropa que puede almacenar energía solar: betech. Recuperado de [https://as.com/meristation/2016/10/05/betech/1475686272\\_198804.html](https://as.com/meristation/2016/10/05/betech/1475686272_198804.html)
- (21) López-Redondo, N. (27 de octubre de 2020). Una investigación avanza en paneles solares desarrollados con fibras sintéticas: Energy News. Recuperado de <https://www.energynews.es/una-investigacion-avanza-en-paneles-solares-desarrollados-con-fibras-sinteticas/>.
- (22) Zapata-Gómez A., & Sarache-Castro W. A. (2014). Mejoramiento de la calidad del café soluble utilizando el método Taguchi. *Ingeniare. Revista chilena de ingeniería*, 22(1), 116-124. <https://dx.doi.org/10.4067/S0718-33052014000100011>
- (23) Minitab.com. (2019). Diseños de Taguchi. Recuperado de <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/supporting-topics/taguchi-designs/taguchi-designs/>
- (24) Pentón-Saucedo, A. E. & d.-Castillo-Serpa, A. (2012). Aplicación de la Tabla Ortogonal en el diseño de los casos de prueba de Software. *Revista Avanzada Científica*, 15(2), p12.
- (25) Minitab.com. (2019). Catálogo de diseños de Taguchi. Recuperado de <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/supporting-topics/taguchi-designs/catalogue-of-taguchi-designs/>
- (26) SPC Consulting Group. (6 de febrero de 2013). Gráfica de Control. Recuperado de <https://spcgroup.com.mx/grafica-de-control/>
- (27) Gutiérrez-Pulido, H. (2010). Calidad total y productividad (3a ed.). México: McGraw Hill.
- (28) Vázquez-Juárez, D. (s.f.). Gráfico X-R. Recuperado de <https://controlestadisticodelalocalidad-industrial.weebly.com/221-graacutefico-x-r.html>

## Ingeniería Industrial

Estudio de la capacidad de un proceso a escala de laboratorio de síntesis polimérica injertada de poliacrilonitrilo llevada a cabo mediante un diseño experimental ortogonal

---

- (29) Ruiz, A. (marzo de 2006). Control estadístico de procesos (apuntes de clases). Universidad Pontificia Comillas, Madrid, España. Recuperado de <https://web.cortland.edu/matresearch/controlprocesos.pdf>
- (30) Minitab. (2021). Minitab. Recuperado de <https://www.minitab.com/es-mx/>
- (31) Centredeartigos.com. (23 de julio de 2013). MINITAB, usos y aplicaciones. Recuperado de <http://200.16.4.26/wiki-calidad/minitab-usos-y-aplicaciones#sthash.ZSWPKHOi.dpbs>
- (32) Aguiñaga-Martínez, J. M. (2020). *Cámara de control de temperatura de una reacción polimérica a través de un sistema de enfriamiento automatizado* (Tesis de Licenciatura). Tecnológico Nacional de México/I. T. de Pabellón de Arteaga, Pabellón de Arteaga, Aguascalientes, México.