



Estudio del efecto de la radiación IR en el secado del PET

Proyecto final para optar al grado de Ingeniero en materiales

Alonso Yamila Ailen

Directora: Dra. Valeria Pettarin

Co-Directora: Dra. Alejandra Costantino



RINFI es desarrollado por la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la
Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar
documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y
Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto
de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo
con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad
entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons
Atribución- NoComercial-CompartirIgual 4.0
Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).



Estudio del efecto de la radiación IR en el secado del PET

Proyecto final para optar al grado de Ingeniero en materiales

Alonso Yamila Ailen

Directora: Dra. Valeria Pettarin

Co-Directora: Dra. Alejandra Costantino

Índice

1	Planteo de la problemática	3
1.1	Polietilen tereftalato.....	7
1.2	Antecedentes	9
1.3	Objetivos	10
1.3.1	Objetivos específicos.....	10
2.	Metodologías experimentales utilizadas	11
2.1	Materiales utilizados.....	11
2.2	Procesamiento de materiales	11
2.2.1	Etapa de lavado	12
2.2.2	Etapa de secado	14
2.2.3	Conformado	17
2.2.4.	Técnicas de caracterización	20
2.2.4.1.	Caracterización Química y Térmica	20
2.2.4.1.1.	DSC	20
2.2.4.1.2.	FTIR- ATR.....	21
2.2.4.2.	Caracterización reológica.....	23
2.2.4.2.1.	Melt Flow Index	23
2.2.4.3.	Caracterización mecánica	24
2.2.4.3.1.	Flexión en 3 puntos	25
2.2.4.3.2.	Comportamiento a la fractura	26
2.2.4.3.2.1.	Régimen Semi-Dúctil.....	30
2.2.4.3.2.2.	Régimen Post-Fluencia	31
3.	Caracterización mecánica.....	34
3.1.	Flexión en 3 puntos.....	34
3.2.	Comportamiento a la fractura.....	35
3.2.1	EWF.....	36
3.2.2	J en la inestabilidad.....	40
3.2.3	Comparación de valores de tenacidad	41

3.3 FTIR-ATR	42
3.4. Conclusiones	44
4. Estudio de tiempo de secado.....	46
4.1. Análisis de resultados	47
4.1.1. DSC	47
4.1.2. FTIR ATR.....	48
4.1.3. Melt Flow Index.....	50
4.2. Conclusiones	51
5. Estudio de potencia de trabajo.....	52
5.1. Calibración	52
5.2. Curva de pérdida de humedad	54
5.3. Análisis de resultados.....	56
5.3.1. DSC.....	56
5.3.2. FTIR-ATR.....	57
5.3.3. Melt Flow Index	58
5.4. Conclusiones	59
6. Estudio del espesor del material de partida	61
6.1. Reducción del espesor de PET virgen.....	62
6.2. Problemas asociados al secado de materiales finos, y solución propuesta 63	
6.3 Conformado	65
6.4. Caracterización.....	65
6.4.1. DSC.....	65
6.4.2. FTIR ATR	66
6.4.3. Melt Flow Index	67
6.5. Conclusiones	68
7. Aspectos industriales.....	70
7.1. Análisis del consumo	70
7.2. Termoformado	71

7.3. Conclusiones	73
8. Conclusiones	75
9. Bibliografía:	78
10. Anexo.....	80



Resumen

Durante los últimos años el cambio climático adoptó vital importancia a nivel mundial. Dicho término hace referencia al aumento a largo plazo de las temperaturas del planeta que afecta tanto a la biodiversidad como también a la humanidad. Una manera de contribuir a la disminución de este efecto consiste en reducir la generación de residuos sólidos, dentro de los cuales se encuentran los plásticos de un solo uso, como envases, botellas y envoltorios. De esta forma, no solo se reduciría un gran volumen, sino que se generarían nuevos puestos de empleo y nuevas oportunidades de negocio.

Dado que el PET es uno de los polímeros más utilizados, se plantea como objetivo la optimización de su secado para generar un ahorro energético tanto en la producción de PET virgen como reciclado. El presente trabajo final continúa con el estudio de una técnica de secado innovadora por tecnología IR que fue desarrollada en un trabajo final anterior. Se busca estudiar con más detalle los parámetros de secado a modo de optimizarlos tanto para PET virgen como para reciclado. Se propuso completar la caracterización mecánica del PET secado por dicha técnica y continuar explorando los distintos parámetros de secado que ofrece dicho horno. A su vez se plantea cuantificar el ahorro energético que conlleva su uso y comprobar la viabilidad de obtener productos con PET 100% reciclado secado con dicha tecnología.

1 Planteo de la problemática

Una de las mayores preocupaciones ambientales actuales es, sin lugar a dudas, el cambio climático. Este término hace referencia al aumento a largo plazo de las temperaturas del planeta, lo que tiene como consecuencia una modificación de los ecosistemas, una intensificación de temperaturas extremas, un aumento en la frecuencia y peligrosidad de desastres naturales, entre muchas otras. El origen de este problema es principalmente la generación desmedida de gases de efecto invernadero, que está directamente ligada al modelo económico y productivo adoptado a nivel mundial. Dicho modelo está basado en la explotación de combustibles fósiles como el carbón y el petróleo, los mayores emisores de CO₂ del planeta (1). Estos combustibles son utilizados como fuente de energía y también como materia prima en la producción de aceites, parafinas y materiales plásticos (2). Sumado a esto, mundialmente se ha adoptado durante muchos años una economía del tipo lineal, que implica que la producción tiene un principio (extracción de materias primas) y un final marcado (deposición en basurales), con consecuentes efectos nocivos para el medio ambiente, como por ejemplo:

- acumulación de sólidos en basurales;
- emisión importante de gases de efecto invernadero;
- mayor consumo eléctrico y de recursos por parte de las empresas.

Progresivamente, la aparición de estos efectos comienza a ser más visible, dificultando la adaptación de los seres vivos a las nuevas condiciones de vida. La industria de los materiales plásticos particularmente, es una de las principales consumidoras de combustibles fósiles. En las últimas décadas, el sector plástico aumentó su volumen de producción de forma exponencial debido a sus grandes ventajas, a saber: bajo peso, bajo costo, posibilidad de ser conformados en geometrías complejas y sus buenas propiedades físico-químicas. La producción de materiales poliméricos a gran escala permitió grandes avances industriales, sobre todo en el reemplazo de otros materiales. Un ejemplo de este tipo de avances es el de la industria automovilística, donde se ha logrado reemplazar un gran porcentaje de componentes metálicos por materiales poliméricos, generando una importante disminución de costos y sobre todo de peso, que

conlleva además un gran ahorro de combustible para su propio funcionamiento. Otro ejemplo clásico es el del reemplazo del vidrio por polímeros en la industria de los envases. La idea es que, al ser los polímeros materiales mucho más livianos que los cerámicos, la energía necesaria para transportarlos es menor y los costos logísticos y de distribución se reducen notablemente. Sin embargo, una desventaja importante de este gran crecimiento en el uso de material plástico es que tienden a fabricarse productos de un solo uso en detrimento de los productos duraderos. Es por eso que actualmente existe un altísimo porcentaje de plásticos utilizados que son desechados luego de cumplir su función (1). Esto indudablemente resulta un problema debido a que la velocidad de degradación de los plásticos es extremadamente baja, en comparación a otros materiales. Es decir, permanecen en el ambiente como desecho un tiempo mucho mayor al de su vida útil. De acuerdo con Plastics Europe (Asociación de Productores Europeos de Plástico) la producción global de plásticos en 2018 alcanzó 360 millones de toneladas, y la contribución europea resultó ser aproximadamente 62 millones de toneladas (es decir, el 17%). En el mismo año, la demanda de plásticos en Europa sobrepasó las 50 millones de toneladas, principalmente destinadas a la industria del *packaging* (envases y embalajes, que son justamente aplicaciones de un solo uso), que representa casi un 40%, siendo el sector más relevante, seguido por la industria de la construcción (20%) y la automotriz (10%) (3).

Como se puede observar en la Figura 1.1, alrededor del 40% de los plásticos se utilizan para aplicaciones tales como envoltorios, embalajes y artículos de consumo descartables. Dentro de esta categoría de envases y embalajes, se encuentran productos de distintos tipos y formas. Desde películas y envoltorios muy flexibles, hasta contenedores y botellas más rígidos y resistentes. Haciendo un análisis más exhaustivo de este sector, se puede inferir que una gran parte está asociada al mercado de bebidas, sobre todo las carbonatadas (gaseosas). Este mercado de botellas se encuentra en la actualidad prácticamente monopolizado por el polietilentereftalato (PET), el cual ocupa un 7.7% del mercado europeo (4 millones de toneladas), siendo el tercer polímero más usado en la industria del *packaging* (2).

Plastics Europe (2020)

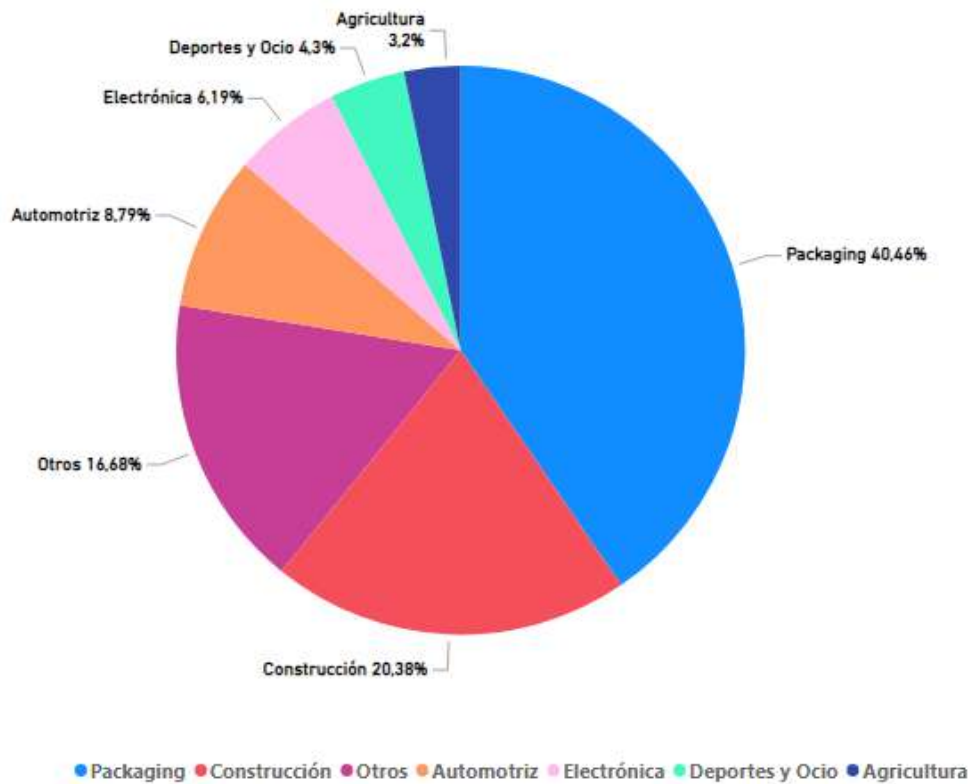


Figura 1.1 Aporte de los productos poliméricos en las distintas industrias

A nivel global, se busca mitigar el problema del descarte indiscriminado de embalajes plásticos de un solo uso a través de una participación conjunta de gobiernos, científicos y entidades privadas, a modo de dirigir el futuro hacia una opción más sustentable (4). Una solución posible para esta problemática es la aplicación del modelo de economía circular, el cual se opone al modelo actual de economía lineal, y se basa en la idea de que los recursos no deberían tener un final, sino que deberían aprovecharse al máximo de su potencial (5). Un claro ejemplo es el reciclaje mecánico de polímeros, que implica reprocesarlos para producir nuevos productos, o bien agregarse en una menor cantidad al polímero virgen para reducir la cantidad de materia prima virgen necesaria. Esto conlleva muchas ventajas: una reducción importante del volumen destinado a vertederos, junto con una disminución en las emisiones de gases nocivos, y finalmente un ahorro energético con respecto a la elaboración de un producto 100% virgen (6). Por lo tanto, uno de los objetivos actuales a nivel mundial es reciclar cada vez más materiales poliméricos para reducir el impacto ambiental. Por ejemplo, para

2030, la Unión Europea se planteó el objetivo de reciclar alrededor del 55% de los plásticos provenientes del *packaging*, lo que implica que todavía hay una barrera muy grande a sobrepasar (6).

El uso de PET reciclado para la fabricación de nuevos envases, particularmente, podría traer múltiples ventajas. Para fabricar piezas a partir de material reciclado solo se necesitan botellas de PET post consumo, mientras que para fabricar una tonelada de pellets de PET virgen se consumen 3.8 barriles de petróleo solo para producir la materia prima. Otra ventaja importante es que el reciclado de materiales poliméricos requiere un 70% menos de energía y emite un 59% menos de gases de invernadero, en comparación con la producción de materiales vírgenes (7). Además, el reciclado representa una gran oportunidad de generación de empleo en la recolección y separación de envases y también implica la reducción del volumen y los costos de mantenerlos en rellenos y basurales.

Lamentablemente, el problema no finaliza solamente reciclando, ya que inclusive para fabricar productos reciclados se requieren otros recursos además de su materia prima, como agua, detergentes y energía eléctrica. Si bien el reciclaje contribuye a la reducción del impacto ambiental, no es la solución definitiva, sobre todo si no se optimiza y sostiene en el tiempo. Por lo tanto, se deben contemplar cada una de las etapas que forman el ciclo total del reciclado (recolección, triturado, limpieza, secado, conformado, etc.) y detectar cuál de ellas puede mejorarse en términos de uso de recursos y energía. Teniendo en cuenta esto, una solución puede ser la optimización del proceso productivo. En el caso particular de los polímeros, aquellos que son higroscópicos requieren un secado previo al procesamiento, lo cual suele ser una etapa extra y limitante en términos de tiempo y energía en el ciclo de producción. Por lo tanto, plantear una forma de reducir el impacto que tiene esta etapa en particular en la producción de polímeros, sería una gran contribución para mitigar el uso desmedido de energía total, no solo para la fabricación de productos de material reciclado, sino también a aquellos que se sigan fabricando con material virgen.

1.1 Polietilen tereftalato

Como se expresó en párrafos anteriores, el PET es el tercer polímero más usado en la industria de los alimentos, sobre todo en las botellas de bebidas. Se trata de una resina polimérica termoplástica perteneciente a la familia de los poliésteres. La unidad funcional del PET está conformada por un anillo aromático, y dos grupos ésteres (como se puede ver en la Figura 1.2).

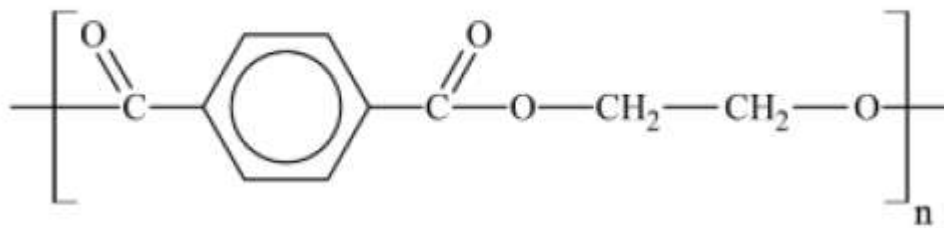


Figura 1.2 Unidad repetitiva del PET

Entre las propiedades más relevantes del PET se encuentran:(2)

- No tiene color, puede ser transparente (si es amorfo) o translúcido (si es semicristalino). Esto permite ver fácilmente el contenido en el interior de un envase de este material.
- Es liviano: una botella de 1l de PET pesa 25 g mientras que una botella típica de vino de vidrio de 750 ml pesa 360 g, y una lata de aluminio de 330 ml pesa 18 g.
- Es termoplástico (al elevar la temperatura se funde y puede ser reprocesado), presenta buena rigidez y buena resistencia al impacto.
- Presenta excelentes propiedades de barrera contra el dióxido de carbono (CO₂), lo que lo hace ideal en la industria de las bebidas carbonatadas.
- Es extremadamente inerte comparado con otras familias poliméricas, y no necesita el agregado de plastificantes.
- Puede ser mezclado con otros polímeros (por ejemplo, PC, PP, copolímeros de PP y PBT) o ser modificado superficialmente para mejorar sus propiedades.
- Puede ser copolimerizado.

La producción de PET comenzó en 1952 en forma de películas para el envasado de alimentos, y en 1976 comenzó a utilizarse en envases ligeros, transparentes y resistentes (principalmente en forma de botellas) siguiendo la creciente tendencia mundial (1). En cuanto al reciclado, las botellas de PET tienen más del 50% de eficiencia en su reciclado dentro de la unión europea, cosa que no sucede con otros productos basados en PET como películas o fibras (8). Sin embargo, en Argentina las nuevas botellas incorporan sólo un 20% de material reciclado, debido a las limitaciones y desventajas que conlleva su uso (7). La principal desventaja tanto en el caso de PET virgen como reciclado es su fuerte naturaleza higroscópica, es decir, absorbe agua y al ser procesado a altas temperaturas sufre el proceso de hidrólisis:

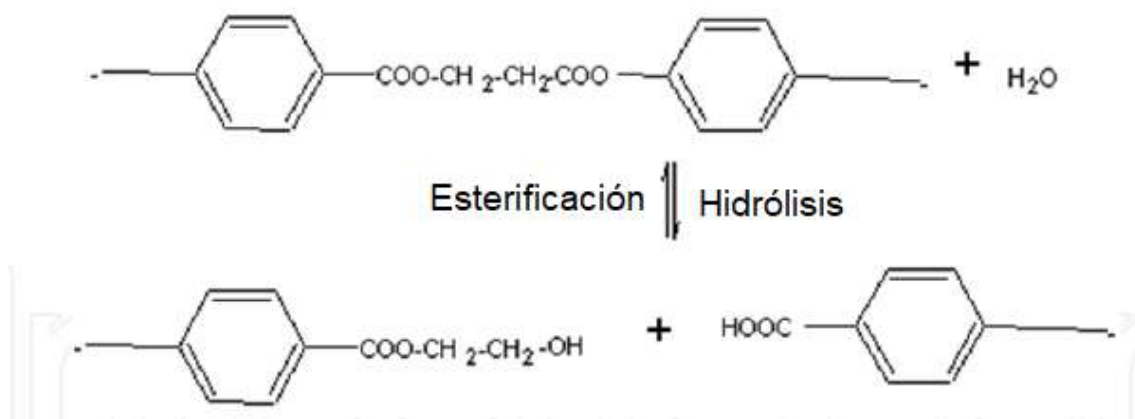


Figura 1.3 Proceso de hidrólisis y esterificación.

Siguiendo las ecuaciones mostradas en la Figura 1.3, en presencia de humedad y temperaturas mayores a 100°C (condición que ocurre durante el procesamiento), se genera un corte de cadenas. Esto implica una mayor cantidad de cadenas de menor longitud, dando como resultado una reducción de peso molecular, cambios en las propiedades reológicas y una consecuente pérdida de propiedades mecánicas. El proceso de hidrólisis, además resulta en una reacción autocatalítica, siendo catalizada por los grupos carboxílicos terminales resultantes (los cuales aumentan su cantidad debido al mismo corte de cadenas). Es por ello que la hidrólisis se da a velocidades mayores que la degradación térmica (debida a altas temperaturas), mientras que a temperatura ambiente, es extremadamente lenta (9). Por otro lado, puede darse en ciertos casos la reacción inversa, conocida como esterificación, en la cual en ausencia de agua, y a altas temperaturas se favorece la unión de cadenas, logrando un

mayor peso molecular y una menor cantidad de grupos carboxílicos terminales (10).

Por lo tanto, el PET debe someterse estrictamente a un proceso de secado previo a cualquier tipo de procesamiento. Para ello se utilizan diversos métodos de secado, que como se planteó líneas atrás, agregan una etapa extra al procesamiento en comparación con otros polímeros, lo que se traduce en costos adicionales y mayores tiempos de producción (11). Dicho secado consume aproximadamente entre un 15% y un 25% de la energía total necesaria para obtener productos de PET¹. Es por ello que resulta necesario centrar el foco en esta etapa y plantear distintas alternativas tecnológicas que involucren una reducción de costos y de tiempo. De esta forma se obtendrían ventajas importantes tanto económicas como ambientales.

1.2 Antecedentes

En el trabajo final de grado “Optimización del proceso de reciclado de PET a partir del uso de un método de secado no convencional”, defendido en marzo de 2022 por los actuales Ingenieros en Materiales Gabriela C. Campos y Joaquin P. Cruces, se llevó a cabo la fabricación de un horno de secado de tecnología infrarroja (IR) para evaluar la mejora en los tiempos de secado del PET virgen y reciclado, en comparación con los tiempos de secado en estufa convencional. Se halló que secar mediante tecnología IR genera una reducción importante (casi del 80%) de los tiempos de secado, lo cual es un impacto muy positivo y prometedor a nivel industrial. El cambio de tecnología de secado no indujo cambios sustanciales en las propiedades del material reciclado. Sin embargo, se encontraron indicios, mediante diversas técnicas de caracterización, de que esta nueva forma de generación de calor podría afectar ciertas propiedades del PET virgen. Por otra parte, es necesario destacar que, en este primer estudio, se operó el horno IR en solo una condición (un tiempo y potencia determinados).

¹ Este porcentaje fue estimado a partir de los datos de consumo eléctrico del procesamiento de PET expuestos en “Energy Inputs on the Production of Plastic Products “ (12) y de datos de consumo energético de una secadora industrial típica utilizada en la industria del PET brindados por un proveedor.

Por lo tanto, se concluyó que el secado por esta técnica debe optimizarse mediante el estudio y análisis de variaciones en los parámetros de operación.

1.3 Objetivos

A partir de todo lo expuesto anteriormente se planteó el objetivo del presente proyecto final, cuyo fin es optimizar las condiciones de secado del horno infrarrojo estudiando las propiedades morfológicas, mecánicas y a la fractura de PET virgen y reciclado. Es decir, llegar a la condición de secado óptima en la cual se acorten los tiempos, energía y costos de la etapa de secado sin detrimento de las propiedades mecánicas.

Además, una vez definida la condición óptima, se plantea justificar la importancia de este avance tecnológico por medio de un análisis económico que demuestre cuantitativamente el aporte de su implementación en la industria.

1.3.1 Objetivos específicos

- Completar el estudio de desempeño mecánico pendiente del PET virgen y reciclado secado en estufa convencional y en el horno IR del trabajo precedente (flexión en 3 puntos y comportamiento a la fractura).
- Plantear distintas condiciones de secado del horno IR y el efecto que generan:
 - Distintas potencias de secado
 - Distintos tiempos de secado.
- Realizar un análisis económico que cuantifique el ahorro que conlleva la técnica de secado por IR en la industria del PET.
- Plantear la viabilidad de obtener un producto final a partir de PET completamente reciclado utilizando el secado IR, sin aditivos agregados.

2. Metodologías experimentales utilizadas

El objetivo de este capítulo es describir los materiales, las metodologías experimentales de procesamiento y las distintas técnicas de caracterización utilizadas durante el desarrollo de este trabajo. Todo el equipamiento empleado pertenece al Instituto en Ciencia y Tecnología de Materiales, INTEMA, Mar del Plata, Argentina.

2.1 Materiales utilizados

Durante este trabajo se utilizó PET reciclado proveniente de botellas de PET de la línea Seven UP® post-consumo, de coloración verde. A modo comparativo, se utilizó material virgen PET Laser+® AD650 el cual es especialmente utilizado en la producción de botellas de plástico para bebidas carbonadas. El mismo fue provisto por la empresa Ampacet Latin América, en forma de pellets y sus características principales, extraídas de su hoja técnica, se detallan en Tabla 2.1.

Propiedad	Método de ensayo	Valor
Densidad cristalina	D 1505	1,4 g/cm ³
Punto de fusión	D 3418	241 °C
Calor de fusión	E 793	58 kJ/kg
Tamaño del pellet	-	2,5 mm
Forma del pellet	-	Cúbico

Tabla 2.1 Propiedades de PET Laser+® AD650

2.2 Procesamiento de materiales

Para poder trabajar con el material reciclado, primero debieron triturarse varias botellas. En la Figura 2.1 puede observarse la presencia de residuos como restos de etiquetas y adhesivos. Por lo tanto, es necesario un lavado posterior.



Figura 2.1 Botellas de Seven Up trituradas

2.2.1 Etapa de lavado

El lavado se llevó a cabo siguiendo los lineamientos de un lavado industrial típico de la industria plástica (1). Se preparó una solución de 40 gr de hidróxido de sodio (soda cáustica) en dos litros de agua destilada. A esta solución se le añadieron 10ml de detergente con tensioactivo el cual asegura no dejar residuos sobre las escamas. Se dejó homogeneizar esta mezcla con la ayuda de un agitador mecánico y luego se colocaron aproximadamente 500gr de material reciclado emulando condiciones de secado industrial, como se ve en la Figura 2.2.



Figura 2.2. Proceso de lavado con agitador mecánico

La limpieza con agitador se realizó durante 20 minutos, teniendo especial precaución de no generar espuma. Una vez finalizado este tiempo se dejó reposar unos minutos y luego se agregó agua para realizar un proceso de flotación/decantación. Dicha técnica consiste en la separación física de los restos no deseados, que al tener menos densidad que el agua flotan hacia la superficie y son extraídos con un colador.

En la Figura 2.3, puede verse como el PET queda en el fondo del recipiente, y las etiquetas y otros restos no deseados flotan en la superficie. Posteriormente se debieron realizar varios lavados con agua de canilla para retirar el excedente de soda cáustica y lograr un pH neutro (valor igual a siete), el cual fue medido mediante tiras reactivas.



Figura 2.3. Flotación

2.2.2 Etapa de secado

En este trabajo, se utilizaron dos técnicas de secado diferentes. Una de ellas fue un secado en estufa convencional, marca Memmert modelo UFE 550 (Figura 2.4), durante un periodo de 3 horas y media. Dicho periodo corresponde al tiempo que tarda en alcanzar la muestra su punto de equilibrio de humedad; y fue determinado experimentalmente en el trabajo precedente (1).



Figura 2.4. Horno de secado convencional

El otro tipo de secado implementado fue en horno IR, que se puede ver en la Figura 2.5. Como ya se mencionó, dicho horno fue fabricado por estudiantes para su tesis de grado durante 2020 (1).



Figura 2.5. Horno de secado IR

Las características del horno IR se encuentran resumidas en la Tabla 2.2. Dicho equipo cuenta con un sistema de rotación que asegura que la radiación emitida por la lámpara sea recibida de forma homogénea por el material a secar.

Modelo	J&G model
Peso (kg)	50
Tensión (V)	220-240
Frecuencia (Hz)	50/60
Consumo máximo (W)	2000
Medidas (ancho x alto x profundidad) (cm)	130 x 120 x 80

Tabla 2.2. Características principales del horno IR

El secado en estufa convencional se realizó a 160°C, temperatura a la cual se garantiza la cristalización del PET. A esta temperatura se favorece la no absorción de humedad extra luego de finalizado el secado (13).

En el caso de las muestras que fueron secadas en horno IR, se exploraron distintas condiciones (distintos tiempos, potencias, y formas). Inicialmente se utilizó una potencia de 1900 W, la cual genera una temperatura superficial del PET de 165°C. Al trabajar con una potencia diferente, se debió realizar una calibración para determinar la temperatura superficial que posee el polímero (este método se detalla en los próximos capítulos). A cada material, se le asignó un nombre distinto para que sea más sencillo su seguimiento durante el trabajo. En la Tabla 2.3 se resume la nomenclatura empleada, según las condiciones adoptadas para cada caso.

Nomenclatura	Material	Técnica de secado	Potencia (W)	Tiempo de secado (min)
vPET E	virgen	estufa	-	180
Flat vPET	virgen	estufa	-	180
rPET E	reciclado	estufa	-	180
vPET IR	virgen	IR	1900	40
rPET IR	reciclado	IR	1900	40
Flat vPET IR	virgen	IR	1900	40
vPET 1000	virgen	IR	1000	40
vPET 1500	virgen	IR	1500	40
rPET 1000	reciclado	IR	1000	40
rPET 1500	reciclado	IR	1500	40
vPET 35	virgen	IR	1900	35
vPET 30	virgen	IR	1900	30
vPET 25	virgen	IR	1900	25

Tabla 2.3. Nomenclatura utilizada para cada caso.

Como se observa en la Tabla 2.3, a lo largo de este trabajo se estudiaron distintos casos. El secado en estufa no presentó variaciones, mientras que en el secado en IR se exploraron distintas opciones: secados a 40, 35, 30 y 25 minutos, secados con potencias de 1900, 1500 y 1000 W y también se utilizó PET virgen en forma de pellets y en forma de láminas o escamas (Flat vPET). Es necesario remarcar que mientras se varió una condición, los otros parámetros permanecieron constantes.

2.2.3 Conformado

Para evaluar los distintos materiales, se conformaron placas de 15 x 20 cm de 1 mm de espesor en una prensa hidráulica marca E M S, que se muestra en la Figura 2.6.



Figura 2.6. Prensa hidráulica utilizada

Para procesar cada placa se utilizaron aproximadamente 65 gramos de material previamente secado. La temperatura utilizada fue de 285°C y el ciclo de procesamiento duró 28 minutos, de los cuales los primeros 10 minutos fueron sin presión aplicada, y los 18 minutos restantes con una presión aplicada de 45 kg/cm². Una vez cumplido este tiempo se realizó un enfriamiento hasta los 60°C que consiste en el pasaje de agua fría a través de las placas de la prensa. Esta última etapa duró aproximadamente 15 minutos.

En la Figura 2.7 se pueden observar ejemplos de las placas que se obtuvieron mediante esta técnica de procesamiento. La placa de la Figura 2.7a se procesó a partir de PET reciclado; mientras que la placa correspondiente a la Figura 2.7b se conformó a partir de material virgen. Una vez obtenidas estas placas, se las caracterizó morfológica, reológica y mecánicamente.



Figura 2.7.a) Placa de PET reciclado y b) Placa de PET virgen.

2.2.3.1 Termoformado

Como etapa posterior al proceso de prensado, se obtuvieron placas de PET reciclado que se procesaron en la termoformadora que se ve en la Figura 2.8. La obtención de las placas fue con los mismos parámetros definidos en la sección anterior, con la única diferencia de que se construyó un molde descartable de aluminio de 2 mm de espesor, para obtener una placa con dimensiones de 40 x 40 cm con un espesor de 1 mm.

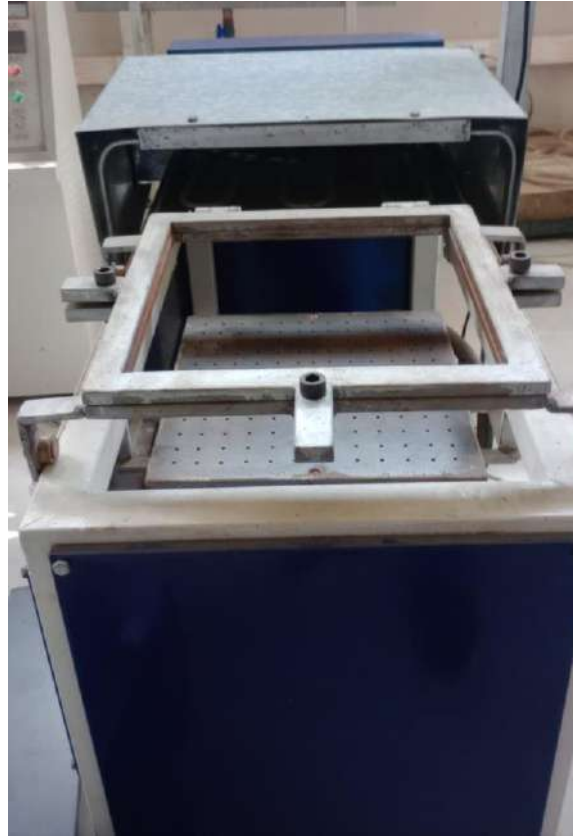


Figura 2.8. Termoformadora.

2.2.4. Técnicas de caracterización

2.2.4.1. Caracterización Química y Térmica

2.2.4.1.1. DSC

El comportamiento térmico de las distintas muestras fue estudiado mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC, *Differential scanning calorimetry*). Dicha técnica permite observar los cambios de energía que experimenta una muestra en relación a una muestra de referencia inerte, cuando se le aplica un ciclo de calentamiento/enfriamiento controlado. Los cambios de energía se asocian a diversos eventos térmicos como transiciones de primer o de segundo orden que se dan a distintas temperaturas. Las propiedades térmicas que permite reportar esta técnica son: temperatura de cristalización (T_c), temperatura de fusión (T_m), entalpía de cristalización (ΔH_c) y de fusión (ΔH_m) y grado de cristalinidad (X_c).

El equipo utilizado en este trabajo fue un DSC Pyris 1 marca Pekin Elmer (Figura 2.9). Se utilizó el siguiente programa térmico: un calentamiento desde 40°C hasta 300°C a una velocidad de 10°C/min y luego un enfriamiento hasta 40°C a 30°C/min, en atmósfera de nitrógeno con un caudal de 20 ml por minuto.



Figura 2.9. Equipo de DSC utilizado

Los ensayos se realizaron de acuerdo a los lineamientos de la norma ASTM D 3418-15 (14), y se realizaron tres repeticiones para cada condición. Se extrajeron muestras de las diferentes placas de PET de entre 10 y 15 mg y se colocaron en cápsulas cerradas para su análisis. De las endotermas obtenidas se calculó el porcentaje de cristalinidad de acuerdo a:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H}{\Delta H^*} \cdot 100 \quad (2.1)$$

Donde ΔH^* se refiere al calor de fusión de equilibrio cuando el grado de cristalinidad es del 100%, que para el caso del PET es 140 J/g (15); ΔH es el calor de fusión de la muestra y X_c expresado en porcentaje es el grado de cristalinidad que presenta la muestra.

2.2.4.1.2. FTIR- ATR

La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) es una técnica de análisis químico en la cual se expone a una muestra a radiación infrarroja y se mide la absorción de las

partículas en distintas longitudes de onda. Esta técnica permite estimar la composición química mediante la detección de vibraciones características de distintas moléculas o grupos funcionales presentes en la muestra.

La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide generalmente en tres regiones: infrarrojo cercano, medio y lejano, según su relación con el espectro visible. El infrarrojo medio se encuentra aproximadamente en el rango de $0-400\text{ cm}^{-1}$ y se utiliza para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional-vibratoria asociada. Los grupos funcionales presentan bandas características tanto en intensidad como en posición (frecuencia, en este caso). Además, permite analizar estructuras cristalinas y amorfas de ciertos polímeros.

Una alternativa no destructiva para analizar muestras en estado sólido es mediante el método de espectroscopia de reflexión total atenuada (ATR, *Attenuated Total Reflection*). En este caso, la muestra se presiona en contacto íntimo con un prisma de material óptico denso, que es transparente sobre el rango de longitudes de onda IR a estudiar. El haz IR incide en la superficie del prisma, produciendo una reflexión interna múltiple y parte de la radiación es absorbida en la superficie de la muestra a frecuencias características.



Figura 2.10. Equipo de FTIR-ATR utilizado

En este trabajo se estudiaron las muestras con espectroscopia FTIR-ATR utilizando un espectrofotómetro FT-IR Nicolet 6700 *Thermo Scientific Instrument*, como el que se ve en la Figura 2.10. Se obtuvieron espectros en el rango de

4500-400 cm⁻¹ a temperatura ambiente (23 ± 2°C). Esta técnica fue utilizada con el fin de monitorear cambios en la densidad de enlaces, a modo de estudiar procesos degradativos, o cualquier otro evento que pueda modificar las características químicas del material.

2.2.4.2. Caracterización reológica

2.2.4.2.1. Melt Flow Index

Con el fin de estimar el comportamiento reológico de las muestras se llevó a cabo un ensayo de índice de fluidez (MFI, *Melt Flow Index*). Esta técnica es una estimación sencilla de la viscosidad, en la cual se mide la cantidad de material, en gramos, que fluye a través de un orificio de un capilar al cabo de 10 minutos, a una presión y temperatura constantes determinados por el material a evaluar. El equipo utilizado para estos ensayos fue un Instron Ceast MF10 (Figura 2.11).



Figura 2.11. Equipo de Melt Flow Index utilizado

Se realizaron tres repeticiones de cada muestra a una temperatura de 250°C y con una carga de 2.16 Kg. Para llevar a cabo los ensayos

satisfactoriamente y cumplir con los lineamientos de la norma ASTM D 1238-04 (16), las muestras fueron sometidas a un pre-tratamiento en una estufa de vacío a 50°C durante 12 Hs para eliminar la humedad residual y evitar la presencia de burbujas en el extrudado por el capilar. Para cada ensayo se requieren aproximadamente 8 grs de muestra en forma de tiras para que pueda ingresar en el orificio donde se encuentra el capilar. Un aumento en la fluidez se suele relacionar a una disminución del peso molecular debido a cortes de cadenas producidas por degradación termo-mecánica (al tener cadenas más cortas, el polímero puede atravesar el capilar con mayor facilidad) (13).

2.2.4.3. Caracterización mecánica

Las probetas utilizadas en la caracterización mecánica, se cortaron de las placas procesadas por compresión según las dimensiones necesarias, con una caladora eléctrica de banco como la que se ve en la Figura 2.12. Luego las probetas debieron ser lijadas, medidas y enumeradas.



Figura 2.12. Caladora de banco

En la Figura 2.13 se muestran las probetas obtenidas para flexión en 3 puntos (dimensiones: 51x13x1 mm), mientras que en la Figura 2.14 se muestran las probetas utilizadas para comportamiento a la fractura (previo a ser entalladas, dimensiones: 80x40x1mm).



Figura 2.13. Probetas para Flexión en 3 puntos de rPET.



Figura 2.14. Probetas para comportamiento a la fractura de rPET.

2.2.4.3.1. Flexión en 3 puntos

El comportamiento mecánico convencional se evaluó mediante ensayos de flexión en tres puntos. El mismo se llevó a cabo usando un dinamómetro INSTRON EMIC Modelo 23-50 (Figura 2.15) siguiendo los lineamientos de la norma ASTM D 790-3 (17) a una velocidad de travesa de 1.8 mm/min. Se ensayaron al menos diez probetas de 51x13x1 mm extraídas de cada una de las placas conformadas.



Figura 2.15. Dinamómetro INSTRON EMIC Modelo 23-50.

El módulo tangente de elasticidad, o módulo de elasticidad, es la relación entre la tensión y deformación dentro del régimen elástico. El módulo en flexión se determinó graficando una recta tangente a la porción inicial de la curva de carga-deformación y siguiendo la Ec.2.2:

$$E_b = \frac{l^3 \cdot m}{4 \cdot b \cdot d^3} \quad (2.2)$$

Donde E_b es el módulo de elasticidad en flexión, l la longitud entre soportes (span), b el ancho de la probeta, d el espesor de la probeta y m la pendiente de la recta tangente a la porción lineal de la curva carga-desplazamiento.

2.2.4.3.2. Comportamiento a la fractura

El análisis del comportamiento a la fractura resulta un estudio mecánico más realista debido a que se analiza un estado tensional triaxial que suele ser similar

al de un producto en servicio. Además, se encontró que los ensayos de fractura proveen información relevante para detectar y comprender los mecanismos de degradación presentes, incluso en etapas tempranas (18).

La determinación de la tenacidad a la fractura en base a la teoría de la Mecánica de Fractura aporta un fundamento sólido sobre el cual evaluar el desempeño de materiales nuevos o reprocesados, sobre todo, poliméricos. A diferencia de los ensayos convencionales, los parámetros críticos de fractura basados en esta teoría, separan las propiedades intrínsecas del material de los efectos asociados a su geometría.

La premisa básica de la Mecánica de Fractura es la existencia de fisuras o defectos en el material. Dicha presencia es muy común en los polímeros, ya sean microhuecos, partículas extrañas, líneas de soldadura, etc. Es por ello que resulta pertinente el uso de esta teoría para caracterizar el desempeño a fractura del PET.

La mecánica de fractura lineal elástica (LEFM, *Linear Elastic Fracture Mechanics*) caracteriza la resistencia al crecimiento de fisuras en materiales que presentan comportamiento lineal elástico y que generalmente exhiben fractura frágil. Los criterios de fractura de la LEFM se basan o bien en el campo tensional generado en el vértice de la fisura (factor de intensidad de tensiones, o tenacidad K_I), o en la liberación de energía durante el crecimiento de la fisura (tasa de liberación de energía, o energía de fractura, G_c).

La validez del modelo de LEFM se da en materiales con una relación lineal entre tensión y deformación. Para los casos en los que esto no se cumpla, se suelen emplear modelos como la integral-J y el CTOD (*Crack Tip Opening Displacement*), basados en la Mecánica de Fractura Elástico-Plástica (EPFM, *Elastic Plastic Fracture Mechanics*). Estos parámetros son adecuados cuando el material exhibe un comportamiento no lineal debido al desarrollo de plasticidad confinada en el vértice de la fisura o a la propagación inicialmente estable de la fisura. Las etapas involucradas en el proceso de fractura de un material elástico no lineal comprenden, en general, el redondeo del vértice, la iniciación, el crecimiento estable y la propagación inestable de la fisura.

La LEFM y la EPFM se utilizan para la caracterización de materiales frágiles o que desarrollan un nivel de plasticidad en la punta de la entalla limitada. Sin embargo, para materiales con gran ductilidad y en los que se produce fluencia completa del material antes que la fisura empiece a propagar, no se pueden aplicar las teorías mencionadas anteriormente. Para estos casos, la teoría que permite evaluar la resistencia a la fractura es la Mecánica de Fractura Post-Fluencia (PYFM, *Post Yield Fracture Mechanics*). La Figura 2.16 resume las diferentes teorías de la Mecánica de Fractura que se deben emplear según el comportamiento a la fractura del material (la zona gris indica la zona donde se desarrolla deformación plástica permanente previa a la fractura).

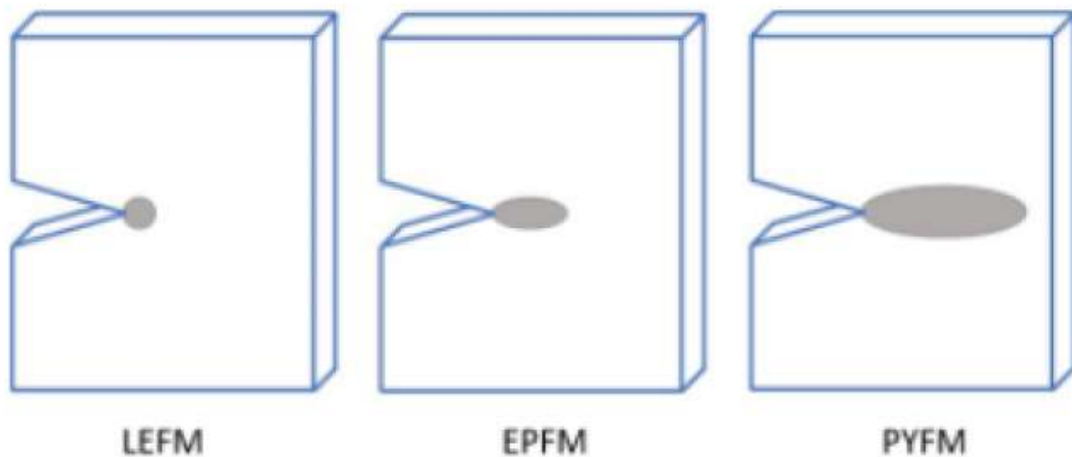


Figura 2.16. Metodología apropiada según el comportamiento a la fractura del material

El campo de tensiones generado alrededor del vértice de una fisura depende del modo particular de apertura de la misma. Existen tres modos y se representan con los números romanos: I cuando la apertura es perpendicular al plano de la fisura, II cuando se da un corte paralelo al plano de la fisura y III cuando se encuentra fuera del plano, como se ve en la Figura 2.17 (19). Una fisura puede crecer bajo alguno de estos tres estados tensionales o bajo cualquier otro que sea combinación de ellos. El modo I de apertura es el que se utiliza en el diseño ingenieril debido a que es la sollicitación más rigurosa y bajo la que se cree que ocurre la fractura de piezas en servicio. Por lo tanto, los parámetros críticos de fractura suelen llamarse G_{Ic} , K_{Ic} , J_{Ic} , lo que indica que se determinaron basándose en el modo I.

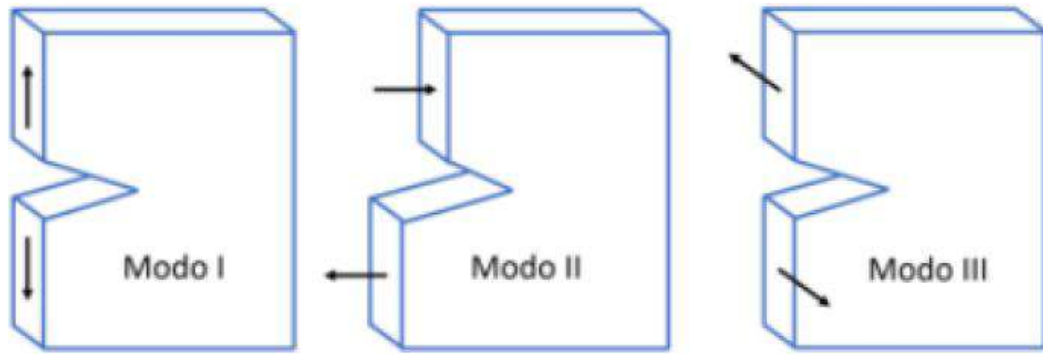


Figura 2.17. Modos de apertura de una fisura

En el presente trabajo final se realizaron ensayos bajo el modo I de fractura en un dinamómetro INSTRON EMIC Modelo 23-50 a temperatura ambiente ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) a una velocidad de desplazamiento de la travesa de 1 mm/min. Para la caracterización a la fractura se utilizaron probetas con doble entalla tipo DDENT (*Deep Double Edge Notched-Tension*), como se ve en la Figura 2.18 extraídas de las placas obtenidas, de dimensiones 80 mm x 40mm y 1 mm de espesor, con doble entalla aguda.

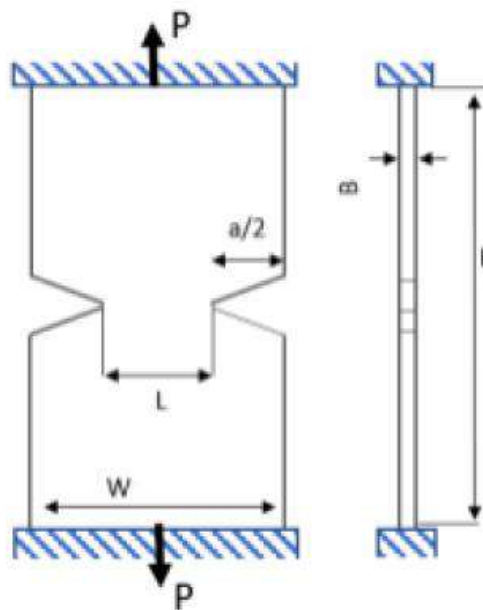


Figura 2.18. Geometría DDENT (*Deep Double Edge Notched-Tension*)

En todos los casos las entallas se maquinaron con una cuchilla aguda (radio del vértice menor a $12 \mu\text{m}$) utilizando una máquina Ceast Notchvis (Figura 2.19), de manera que se permita una alineación perfecta de las entallas.



Figura 2.19. Entalladora utilizada.

En primera instancia se realizaron ensayos exploratorios, en los que se utilizó una relación entre la longitud de la entalla a y el ancho de la probeta W de $a/W=0.5$. Estos ensayos se realizaron para determinar el modo de fractura de los materiales y así elegir apropiadamente la metodología de la Mecánica de Fractura a aplicar en cada caso. A continuación se explican las dos metodologías implementadas.

2.2.4.3.2.1. Régimen Semi-Dúctil

En este régimen se desarrolla un volumen de deformación plástica. El crecimiento de la fisura en las etapas iniciales ocurre por desgarro dúctil y la propagación es, en principio, estable. Sin embargo, luego de una cierta cantidad de propagación estable (variable), el modo de propagación sufre un cambio. La energía de fractura medida experimentalmente es una combinación de la absorbida tanto en la iniciación como en la propagación de la fisura, incluyendo el trabajo consumido en deformar plásticamente el material.

Bajo este régimen, no es posible ni alcanzar los requisitos de la LEFM ni determinar la curva de resistencia del material a fin de extrapolar el parámetro de iniciación J_c . Como solución, el parámetro de fractura adoptado es el valor de la integral J en el evento crítico del registro carga-desplazamiento, es decir, la inestabilización de la carga, o la carga máxima de acuerdo al caso. Si bien este parámetro no es una propiedad intrínseca del material, puede utilizarse de manera comparativa.

El parámetro de fractura J_c se calcula a partir de la ecuación 2.3.

$$J_c = \frac{\eta U_{tot}}{B(W-a)} \quad (2.3)$$

Donde U es la energía hasta la carga máxima del registro carga-desplazamiento. B es el espesor de las probetas y η es un factor geométrico que para las probetas *DDENT* se expresa como:

$$\eta = -0.06 + 5.99 \left(\frac{a}{W}\right) - 7.42 \left(\frac{a}{W}\right)^2 + 3.29 \left(\frac{a}{W}\right)^3 \quad (2.4)$$

Las unidades para J_c son en KJ/m^2 . En este trabajo se evaluaron al menos cinco réplicas válidas con $a/W=0.5$ a una velocidad de 1mm/min para cada material.

2.2.4.3.2.2. Régimen Post-Fluencia

La resistencia a la fractura de las muestras que presentaron fractura dúctil post fluencia se evaluó mediante el método de Trabajo Esencial de Fractura (EWF, *Essential Work of Fracture*) que pertenece a la PYFM.

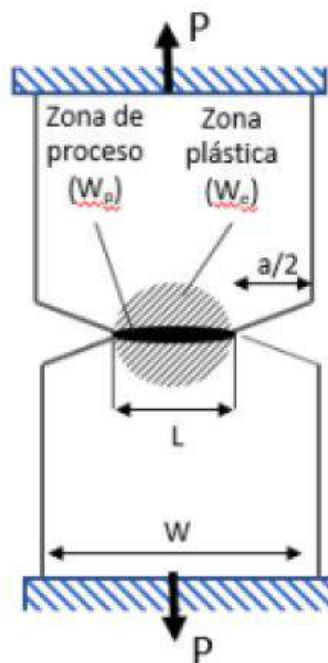


Figura 2.20. Esquema de diferentes zonas asociadas al proceso de fractura.

El trabajo total W_f requerido para fracturar una probeta con entalla aguda puede ser dividido en dos componentes. En la Figura 2.20 se presenta un

esquema de ambas zonas. El primer término es el trabajo esencial de fractura W_e y está relacionado con la energía necesaria para crear nuevas superficies, es decir, es la energía disipada para fracturar el polímero en su zona de proceso y es proporcional a la sección del ligamento LB . La segunda parte es el trabajo no esencial de fractura W_p y es la energía disipada por diversos mecanismos de deformación en la zona donde ocurre la deformación plástica. Está relacionada con una zona que rodea la zona de proceso y la energía involucrada allí es proporcional al volumen de la región deformada. Durante la propagación de la fisura gran parte del trabajo de fractura disipado en la zona plástica no se asocia directamente con el proceso de fractura, es decir, con la creación de nuevas superficies. Sólo el trabajo empleado en el proceso de fractura es una constante del material. Por lo tanto, puede escribirse como:

$$W_f = W_e + W_p = w_e \cdot LB + \beta w_p L^2 B \quad (2.5)$$

Dividiendo la ecuación 2.5 por el área del ligamento LB se obtiene el trabajo específico de fractura w_f :

$$w_f = \frac{W_f}{LB} = w_e + \beta w_p L \quad (2.6)$$

Donde w_e es el trabajo esencial específico de fractura por unidad del área del ligamento, w_p es el trabajo específico no-esencial de fractura por unidad de volumen, B es el espesor de la muestra y β es el factor de forma de la zona plástica.

A partir de una serie de ensayos realizados con probetas con distintas longitudes de entalla (es decir, diferentes ligamentos) se puede graficar el trabajo específico w_f vs L y a partir de la regresión lineal de los datos, se pueden determinar los valores w_e y $\beta \cdot w_p$ como la ordenada al origen y la pendiente, respectivamente.

Para asegurar la validez del modelo, se aseguró que las curvas presenten similitud geométrica. Además, se aplicó el criterio de Clutton para asegurar que solo se analizan las probetas que experimenten un estado de tensión plana (20). Para ello se obtuvo la tensión máxima (σ_{max}) para todas las muestras ensayadas

Alonso Yamila Ailen

y se calculó la tensión promedio σ_m . Luego, las curvas con tensiones máximas que no se encuentran en el intervalo de $1,1 \sigma_m$ y $0,9 \sigma_m$ se descartaron.

3. Caracterización mecánica

El objetivo de este capítulo es estudiar el desempeño mecánico de las cuatro muestras de interés, PET virgen y reciclado secado por estufa convencional y por IR, con el fin de evaluar los cambios que en ellas se puedan producir por influencias del secado utilizado, ya que en bibliografía se reportó que el comportamiento mecánico y a fractura pueden ser muy sensibles a la degradación del polímero, aún en estadíos tempranos (18).

3.1. Flexión en 3 puntos

En la Figura 3.1 se muestran las curvas representativas de carga vs. desplazamiento en flexión, para cada material secado por los dos métodos estudiados en el presente proyecto final. Se observa que el comportamiento en todos los casos es similar, sin diferencias evidentes en las pendientes iniciales ni en los valores de carga máxima. En la Figura 3.2 se presentan los valores promedios de módulo de flexión evaluados a partir de las curvas obtenidas para cada muestra, con su correspondiente desviación.

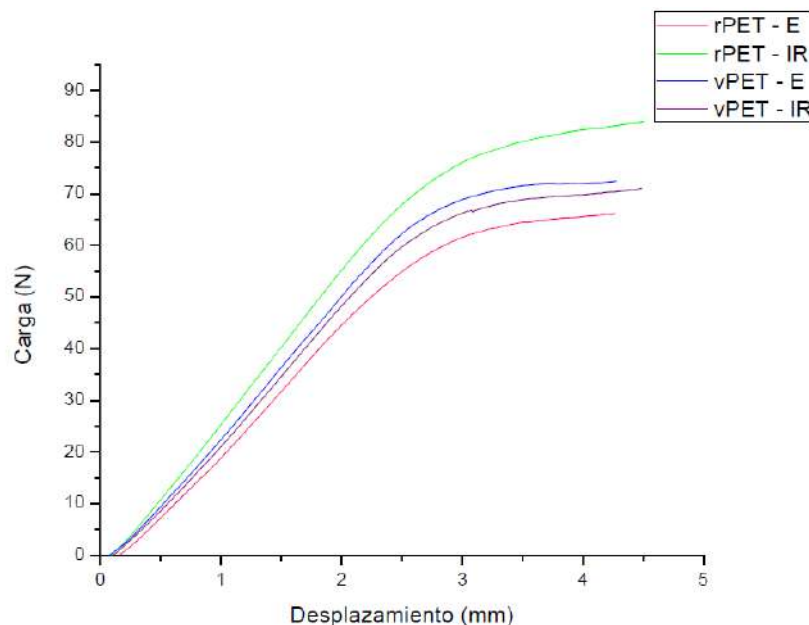


Figura 3.1 Curvas obtenidas en flexión en 3 puntos

Como se puede observar en la Figura 3.2, no existe una diferencia significativa entre los módulos de cada material. Se puede concluir que ni el

primer ciclo de reciclado ni el secado en IR afectan en forma significativa esta propiedad mecánica, es decir, el módulo en flexión elástico no parece ser sensible a posibles cambios que puedan producirse en el PET.

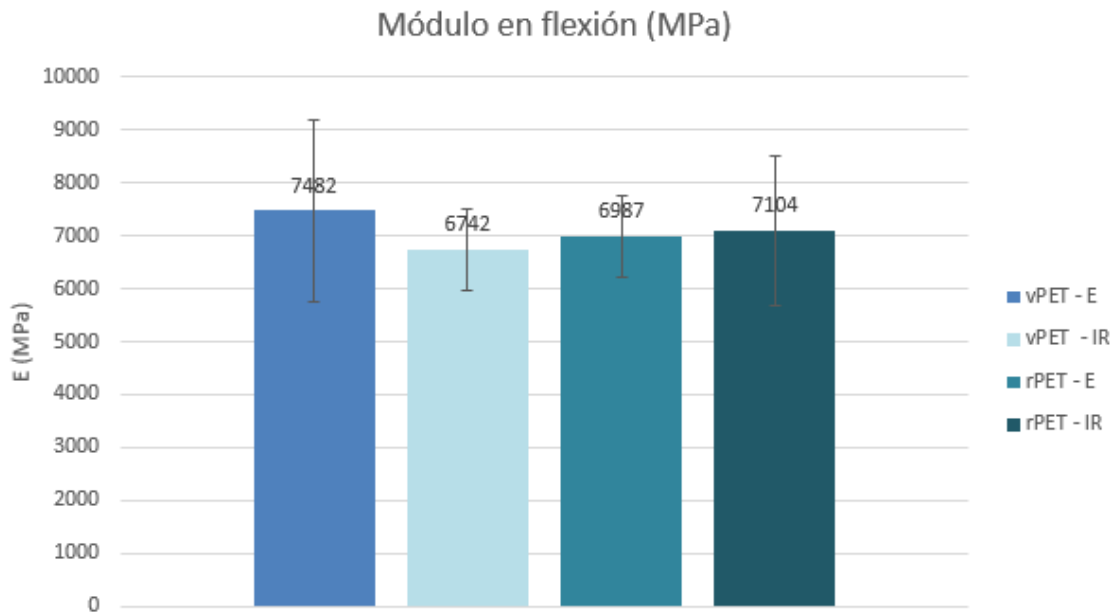


Figura 3.2. Representación de los módulos en flexión.

3.2. Comportamiento a la fractura

Se realizaron ensayos preliminares para determinar el modo de fractura de los materiales y así elegir apropiadamente la metodología de fractura para evaluar cada caso. Para ello, se ensayaron al menos cinco probetas de cada muestra de interés con una relación entre la longitud de la entalla a y el ancho de la probeta W de $a/W=0.5$.

De los ensayos preliminares se determinó que el PET virgen secado en estufa presentó un comportamiento de post fluencia, y los casos de PET virgen secado en IR y PET reciclado secado por ambas técnicas presentaron un comportamiento semi-dúctil, como se puede ver en la Figura 3.3, donde se muestra una foto de cada una de las muestras testigo luego de ser ensayadas. Se decidió entonces, realizar un estudio de EWF para el caso del vPET E y se evaluó mediante el valor de J en la inestabilidad los tres casos restantes.

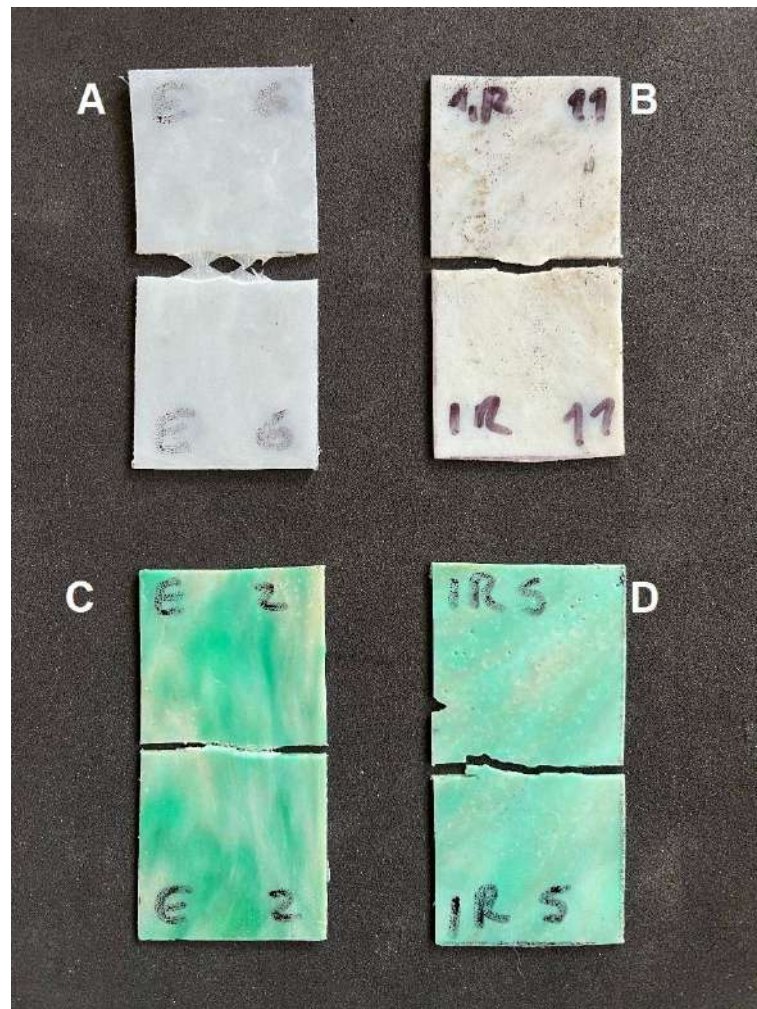


Figura 3.3. Fotografía de probetas de fractura testigo luego de ser ensayadas (a) VPET E (b) VPET IR (c) RPET E (d) RPET IR

3.2.1 EWF

Para el caso de vPET secado en estufa se ensayaron al menos quince probetas con diferentes relaciones de a/W . De dicho análisis se descartaron aquellas probetas que no cumplían con la similitud geométrica, asumiendo que es debido a errores experimentales. En la Figura 3.4 se pueden observar las curvas de carga vs. desplazamiento obtenidas.

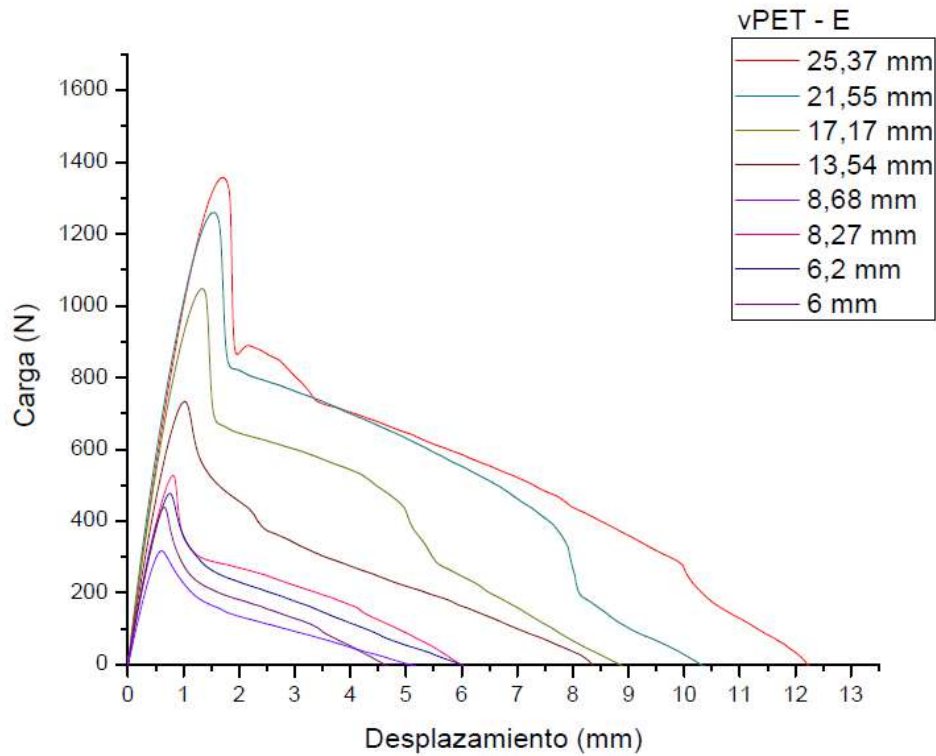


Figura 3.4. Curvas de fractura para vPET secado en estufa

A fin de describir más detalladamente el comportamiento del vPET-E durante el ensayo de fractura, en la Figura 3.5 se muestra una curva típica carga-desplazamiento de dicho ensayo junto con imágenes que muestran el avance de la fisura a lo largo del ensayo. Al inicio del ensayo (imagen 1), se puede observar una apertura inicial de la entalla. En la imagen 2 se observa un redondeo del vértice de la fisura a medida que la probeta va adquiriendo carga. Entre las imágenes 3 a 6, el ligamento remanente se estira mientras aumenta la longitud de las entallas. Finalmente, en las imágenes 7 a 9 se observa una pérdida de integridad del ligamento dando fin al ensayo.

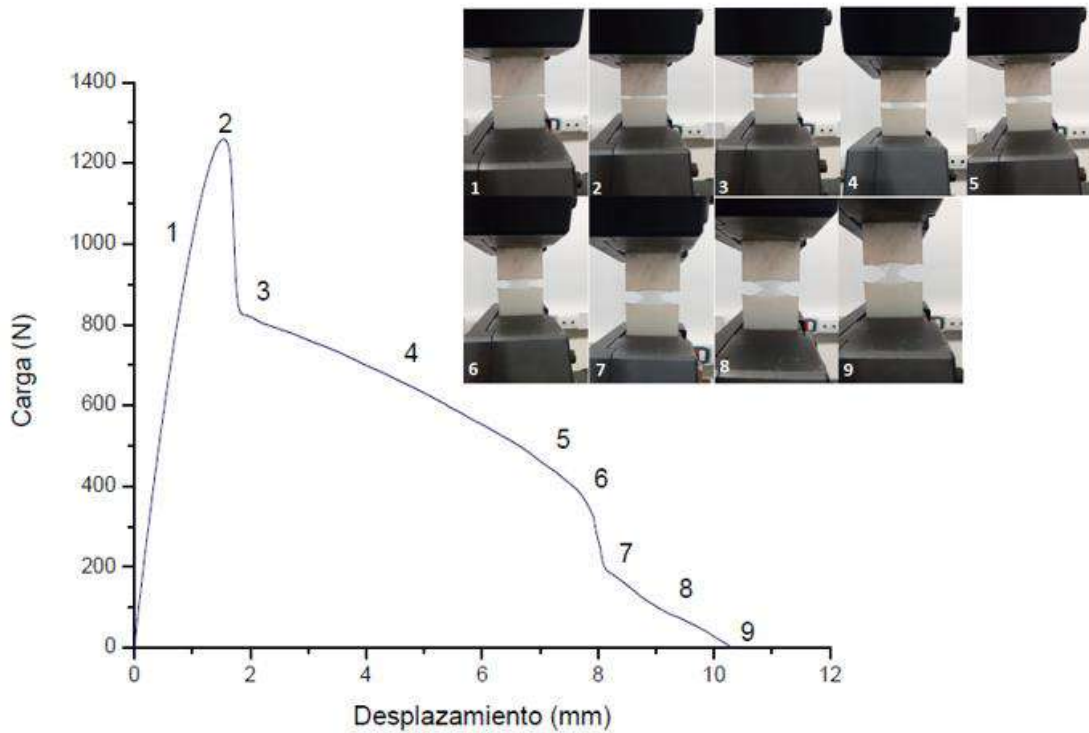


Figura 3.5. Curva típica de fractura con comportamiento de post-fluencia.

El análisis por EWF comienza con la aplicación del criterio de la uniformidad tensional (20). El mismo se aplica determinando el promedio de la tensión máxima alcanzada por cada una de las probetas (σ_m), y verificando que los valores de las tensiones máximas de cada muestra se encuentren en el rango $0.9 \sigma_m < \sigma_m < 1.1 \sigma_m$, para asegurar que prevalezca la condición de tensión plana. Las muestras cuyas tensiones máximas quedan fuera de estos promedios se descartan de la determinación de la tenacidad a la fractura por EWF (ver Figura 3.6)

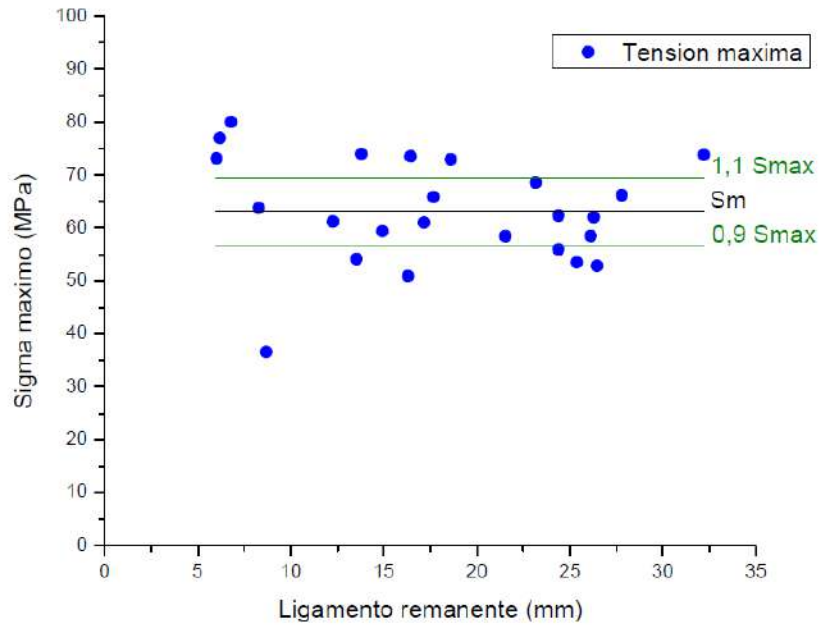


Figura 3.6. Aplicación del criterio de uniformidad tensional

Con las muestras que resultaron válidas para el modelo de EWF se realizó una regresión lineal del trabajo de fractura en función del ligamento de la muestra, tal como se ve en la Figura 3.7.

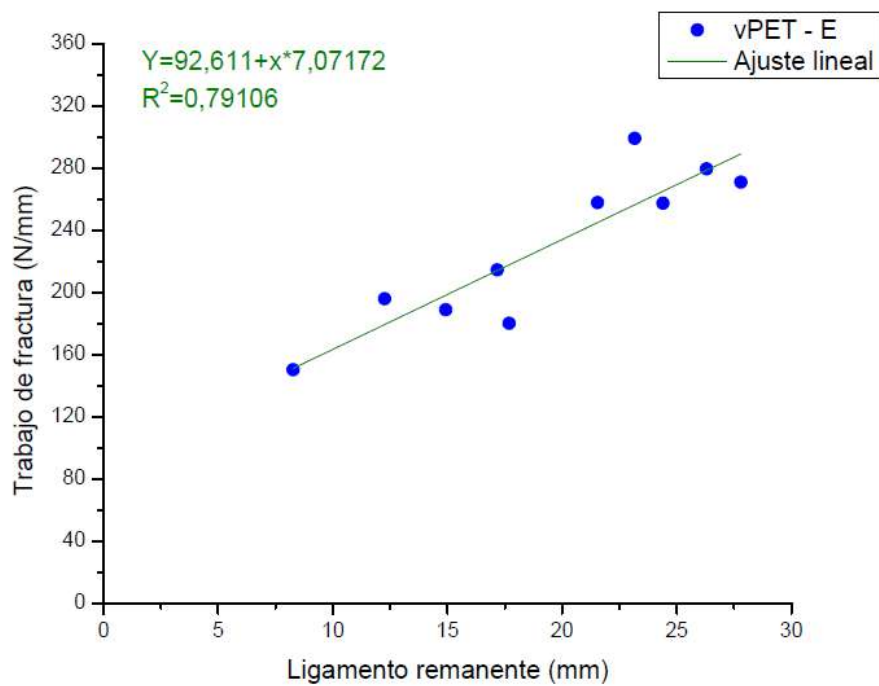


Figura 3.7. Ajuste lineal de los valores de vPET secado en estufa

El trabajo esencial de fractura resultante, el cual se corresponde con la ordenada al origen del ajuste lineal es de 92.62 N/mm. Dicho parámetro se utilizará para comparar la iniciación a la fractura con los demás materiales. Dado que las probetas utilizadas tienen un espesor pequeño (menor a 2 mm), es posible analizar w_e y J_c de forma equivalente, de acuerdo a resultados reportados en bibliografía (21).

3.2.2 J en la inestabilidad

Para el caso de vPET secado en IR, se evaluaron al menos cinco probetas con una relación $a/W=0.5$. En la Figura 3.8 se puede ver el comportamiento de una de las probetas junto con imágenes que muestran el avance de la fisura a lo largo del ensayo. En las imágenes 1, 2, 3 y 4 puede observarse, en forma gradual, la apertura de las entallas de forma simétrica. En la imagen 5 se puede ver una pequeña deformación plástica del ligamento remanente, hasta que finalmente la probeta falla de forma frágil, como se ve en la imagen 6, dando fin al ensayo.

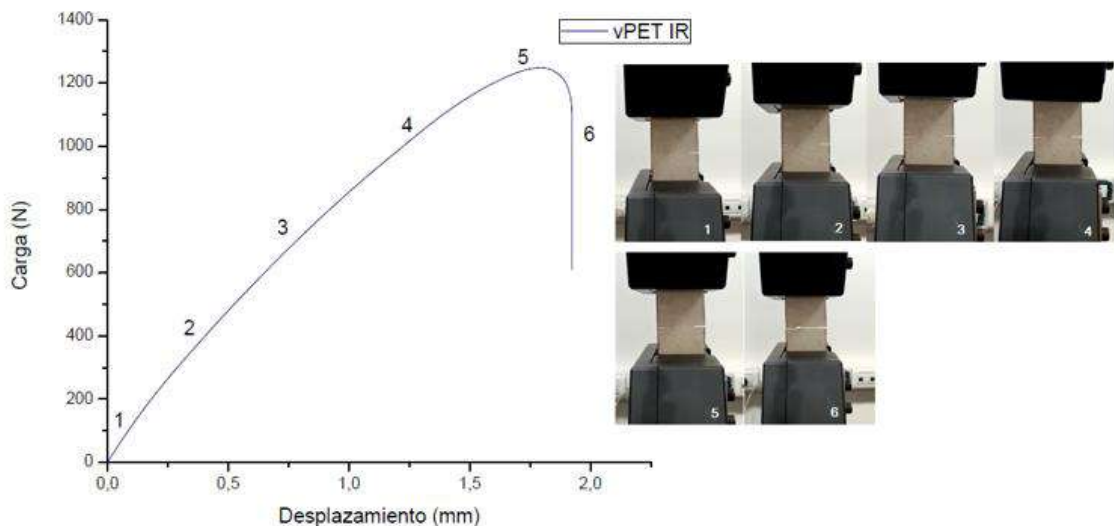


Figura 3.8. Curva típica de comportamiento semi-dúctil.

De la misma forma, se ensayaron los casos de PET reciclado con ambas técnicas de secado. Las curvas resultantes para ambas muestras de PET reciclado se muestran en la Figura 3.9, junto con una foto de una probeta típica

durante un ensayo de fractura. La Figura 3.8 muestra que, en ambos casos, el desempeño fue similar al obtenido con vPET IR. Para estos tres materiales se siguieron los lineamientos explicados en la sección 2.3.3.2.1. del capítulo 2 para determinar J_c .

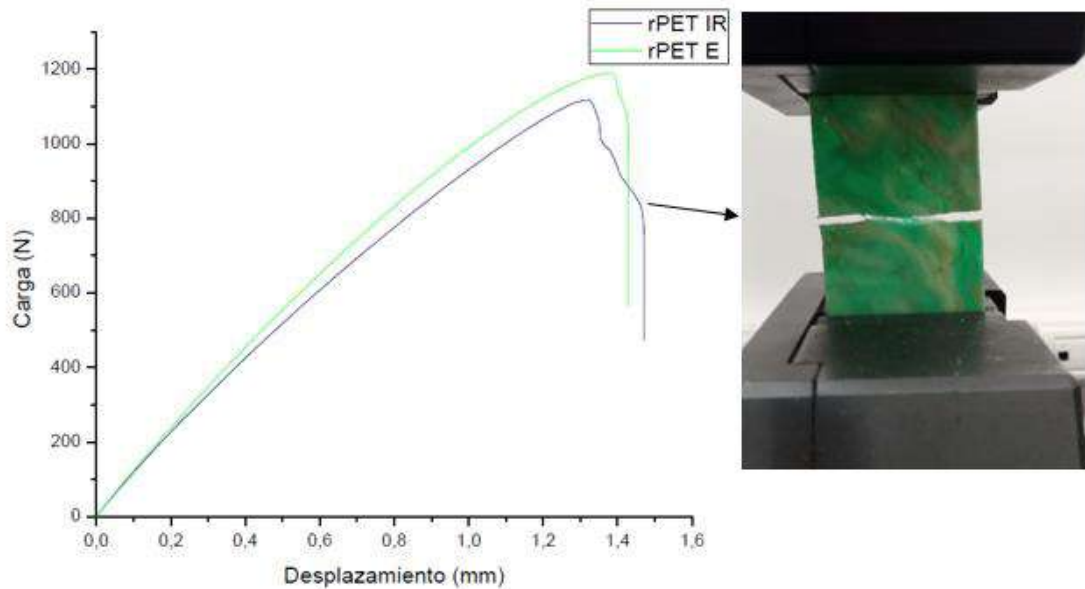


Figura 3.9. Curvas obtenidas para rPET secado por estufa y por IR.

3.2.3 Comparación de valores de tenacidad

En la Figura 3.10 se muestran los valores de tenacidad de las cuatro muestras de interés. Puede observarse una mínima diferencia en el valor de tenacidad a la fractura del PET virgen secado en horno IR con respecto al mismo material, pero secado en estufa (se observa claramente que las barras de error se superponen, por lo que no se puede decir que la diferencia de valor sea apreciable). Es importante destacar que la tenacidad a la fractura refleja la resistencia del material a fallar en presencia de una entalla aguda, defectos que son muy difíciles de evitar durante el procesamiento de este tipo de polímeros. Por lo tanto, este ensayo evalúa de una manera más fidedigna o precisa, la situación real a la que el material puede estar sometido en su vida en uso. Sin embargo, como se puede observar en las figuras 3.4. y 3.7. el PET virgen secado por ambos métodos exhibe un comportamiento distinto en la etapa de propagación. Mientras que el vPET E muestra un comportamiento típico de post fluencia, el vPET IR exhibe un comportamiento semi dúctil.

Es evidente, entonces, que un secado en horno IR puede inhibir los mecanismos de deformación plástica en el PET virgen. Esto podría deberse a que durante el secado en IR podrían estar ocurriendo eventos moleculares o químicos que no suceden en el secado convencional.

Por otra parte, los valores de tenacidad a la fractura del PET reciclado no presentan una diferencia apreciable debida a la técnica de secado. Tampoco se observaron diferencias apreciables en el modo de propagación de las muestras.

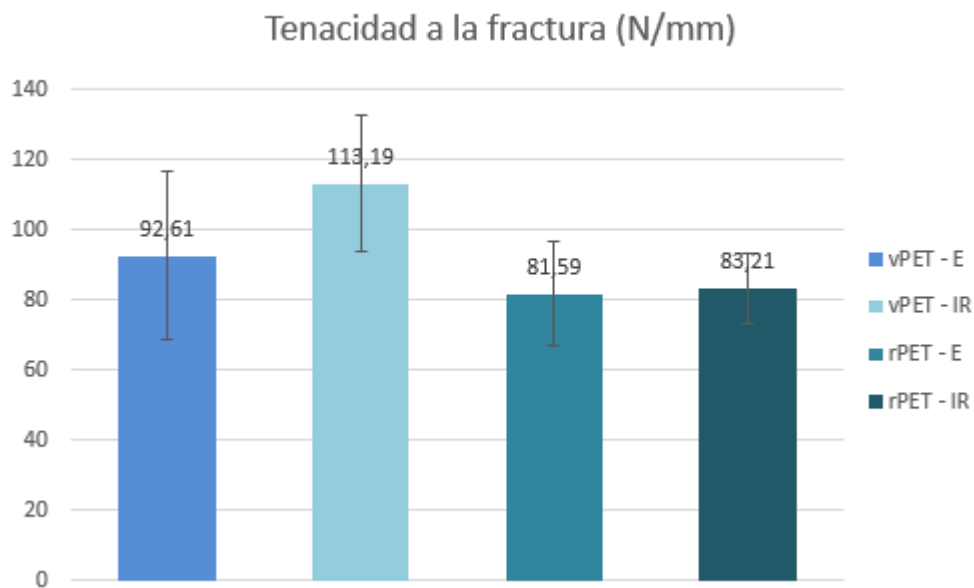


Figura 3.10. Valores obtenidos para tenacidad a la fractura

3.3 FTIR-ATR

Con el fin de clarificar la diferencia encontrada en el comportamiento de propagación a la fractura, se llevó a cabo un análisis de FTIR-ATR para el PET virgen secado por ambas técnicas. Los espectrogramas resultantes, referidos al pico $1410\text{ cm}^{-1(2)}$, se muestran en la Figura 3.11.

⁽²⁾ Esta normalización implica dividir los espectros por un valor de referencia (en este caso la altura del pico asociado a la vibración de los enlaces (C-C) del anillo aromático, dado que está presente en todas las muestras y no está relacionado con los cambios químicos de interés, por ende no va a sufrir cambios de intensidad) (22). Esto facilita la detección de diferencias en la composición o estructura química de las muestras (elimina la influencia de las diferencias en la concentración o la cantidad de muestra analizada, y minimiza la influencia de factores externos).

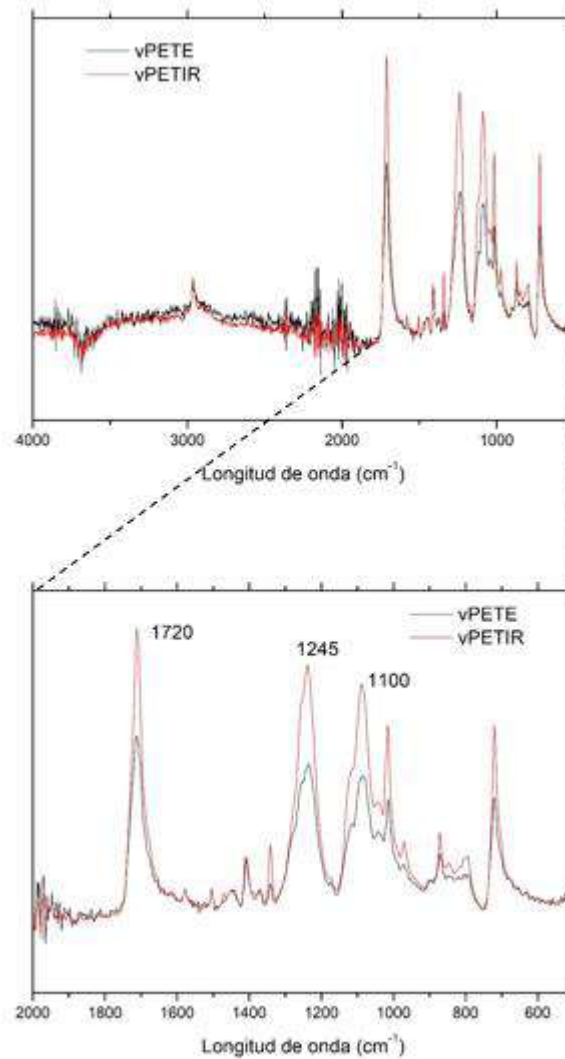


Figura 3.11. FTIR ATR para PET virgen secado en estufa y en horno IR.

Los picos característicos de éster aromático que forma parte de la cadena de PET son (23):

- 1721 cm^{-1} : estiramiento del grupo C=O del éster aromático.
- 1245 cm^{-1} : estiramiento del grupo C-C-O del éster aromático.
- 1100 cm^{-1} : estiramiento del grupo O-C-C del éster aromático.

Para el análisis, se consideró la muestra de PET virgen secado en estufa como referencia – debido a que el secado convencional no generó alteraciones químicas en el PET (1) – y se excluyeron los picos asociados a cambios conformacionales de la cadena. Analizando la Figura 3.11, se puede notar un claro aumento en los picos típicos del éster del PET, marcados en la figura. Si en las muestras que fueron sometidas a radiación IR se dieran reacciones de

hidrólisis, la intensidad de estos tres picos debería disminuir (22). Por lo tanto, pareciera que el vPET IR está experimentando reacciones de esterificación (la reacción inversa de la hidrólisis, como se vió en la sección 1.1 del capítulo 1), en las cuales las cadenas continúan reaccionando y uniéndose entre sí, dando agua como producto(10). Estas reacciones resultan en la formación de cadenas más largas, lo que significa que se obtiene un polímero con un mayor peso molecular (24). Dicho incremento equivale a una mayor fracción de moléculas de unión. Estas moléculas se encuentran en la región amorfa interlamelar, uniendo las lamelas adyacentes, en el interior de las esferulitas (25). Al aumentar la cantidad de dichas moléculas, se reduce el *span* de soporte de las lamelas, generando una menor deflexión. Por lo tanto, se requerirá una mayor tensión para activar los mecanismos de deformación plástica, aumentando así la rigidez del material (25).

En resumen, por medio de este resultado del análisis de FTIR se explica la inhibición en la deformación plástica encontrada en el vPET IR en la sección anterior: mayor longitud de cadenas resulta en mayor fracción de moléculas de unión y menor *span* de soporte de las lamelas, lo que genera menor deflexión y mayor rigidez, y por lo tanto menor capacidad de deformación plástica del material.

3.4. Conclusiones

Se evaluó el desempeño mecánico de las cuatro muestras de interés mediante dos técnicas distintas: Flexión y Fractura. La técnica de caracterización mecánica convencional arrojó valores muy similares para los cuatro casos, lo que nos permitió concluir en que el módulo en flexión no resultó sensible a las variaciones producidas en el material por el reciclado o por la técnica de secado.

En cuanto al comportamiento a la fractura, se pudo observar que el valor de tenacidad a la fractura del vPET IR aumentó levemente con respecto al vPET E, acompañado con un cambio en el mecanismo de falla, con inhibición de la deformación plástica post-fluencia. Por otro lado, la técnica de secado por IR no afectó notablemente al material reciclado (la tenacidad a la fractura presentó

valores levemente inferiores que el material virgen). Este resultado deja en evidencia que el comportamiento a la fractura es más sensible a ciertos cambios en el material (presencia de partículas extrañas, degradación, etc.) en comparación con otras técnicas de caracterización mecánica clásicas (18).

Un análisis por FTIR-ATR de las muestras de material virgen secado por ambas técnicas permitió comprobar que la radiación IR favorece las reacciones de esterificación por sobre las de hidrólisis, lo cual no se evidencia, en principio, en las muestras de PET reciclado. A partir de estos resultados, en los próximos capítulos se continuará explorando el efecto de la radiación IR en el PET virgen. Es necesario recordar que el secado de las muestras en horno IR se realizó a un tiempo y una potencia establecidos, por lo que una hipótesis es que sean estas condiciones las causantes de las diferencias encontradas. En los próximos capítulos, se plantea secar el material virgen a menores tiempos y potencias a fin de analizar si existe una condición de secado óptima que no altere las propiedades del PET.

4. Estudio de tiempo de secado

En el capítulo anterior se observó que el secado en horno IR generó un cambio en el comportamiento a la fractura del PET virgen. Previo al conformado, dicho material fue secado con un tiempo y una potencia definidos (40 minutos a 1900 Watts). A partir de estos resultados se planteó la hipótesis de que dichos parámetros pueden resultar excesivos y por ende degradar el material. El presente capítulo tiene como objetivo estudiar el efecto del tiempo de secado en las propiedades del PET virgen, a fin de evaluar la hipótesis planteada.

Se evaluó la presencia de posibles procesos degradativos del PET virgen mediante secados a diferentes tiempos: 25, 30, 35 y 40 minutos. El PET secado fue luego conformado en forma de placas, y finalmente se realizó el estudio de sus propiedades: se determinó el porcentaje de cristalinidad a través de DSC, se llevó a cabo un análisis cualitativo de sus posibles cambios químicos mediante FTIR-ATR y se calculó su índice de fluidez mediante MFI, siguiendo las metodologías explicadas en el capítulo 2. Es importante destacar que en el estudio reportado en este capítulo no se modificó la potencia de operación.

La Figura 4.1. muestra las placas obtenidas a diferentes tiempos de secado. Se puede observar que las placas de material secado a tiempos menores a 40 minutos presentaron una gran fragilidad y dificultad para ser desmoldadas, con presencia de múltiples fisuras que atraviesan las mismas. Esto podría ser debido a que un secado muy corto no elimina la totalidad de la humedad de la muestra, lo que provoca hidrólisis durante el conformado posterior. Otra característica notoria de las placas obtenidas con tiempos de secado de 25 y 30 minutos respectivamente, muestran una coloración blanca y opaca. En cambio, las placas de PET secado a 35 y 40 minutos, presentan una coloración un poco más grisácea. Este efecto se ha observado anteriormente y puede ser debido a la presencia de residuos de los catalizadores utilizados durante la etapa de producción de monómeros. Más del 90% de la producción de PET a nivel mundial utiliza trióxido de antimonio (Sb_2O_3) como catalizador, el cual a temperaturas superiores a $230^\circ C$ (en el presente trabajo se alcanzan durante el conformado de las placas), experimenta una reducción del antimonio (Sb_0), liberando residuos de coloración negra (generando así una coloración grisácea

en el PET) (26). Una posible razón de que este cambio de coloración no se observe a bajos tiempos de secado puede ser debido a que, justamente, el tiempo de residencia a alta temperatura es menor.

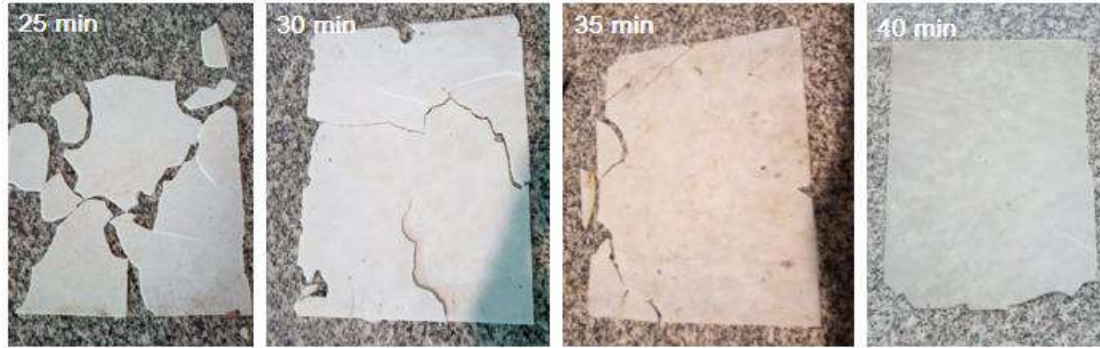


Figura 4.1. Placas de vPET secadas a distintos tiempos de secado.

4.1. Análisis de resultados

4.1.1. DSC

En la Figura 4.2 se muestran las endotermas obtenidas para el PET secado a distintos tiempos, mientras que en la Figura 4.3 se muestra la variación del porcentaje de cristalinidad en función del tiempo de secado obtenido de estas endotermas. Se puede observar que el PET secado a menores tiempos en el horno IR presentó una mayor cristalinidad. Esto puede deberse a que tiempos menores a 40 minutos no fueron suficientes para eliminar toda el agua del material. Esta agua remanente generó hidrólisis durante el procesamiento a alta temperatura, es decir, un corte de cadenas poliméricas. Es sabido que las cadenas poliméricas más cortas pueden acomodarse mejor dentro de un cristal, y por lo tanto aumentar la cristalinidad de un material (13). Esto sugiere que tiempos de secado menores a 40 minutos no eliminan la humedad presente en el PET virgen.

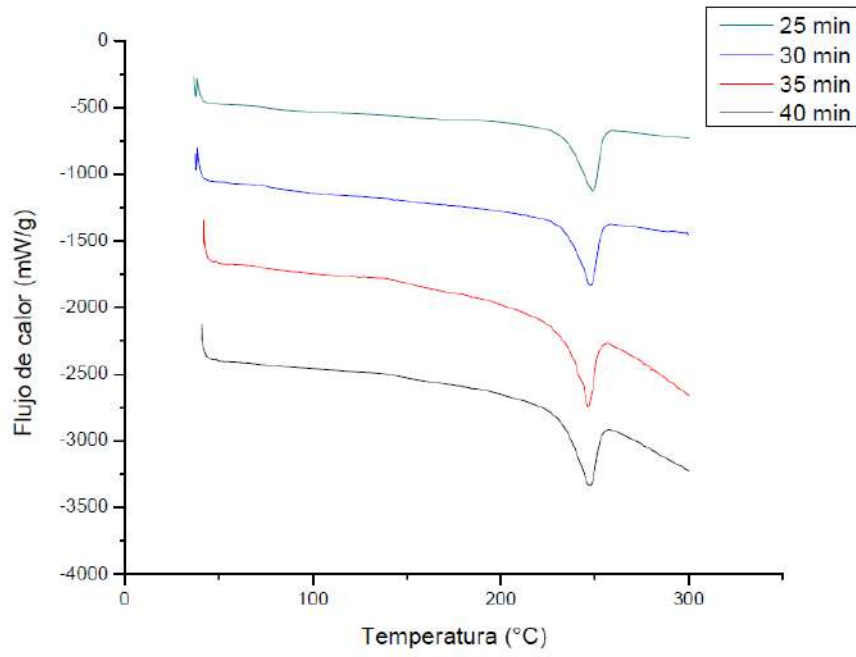


Figura 4.2. Curvas de DSC a distintos tiempos de secado

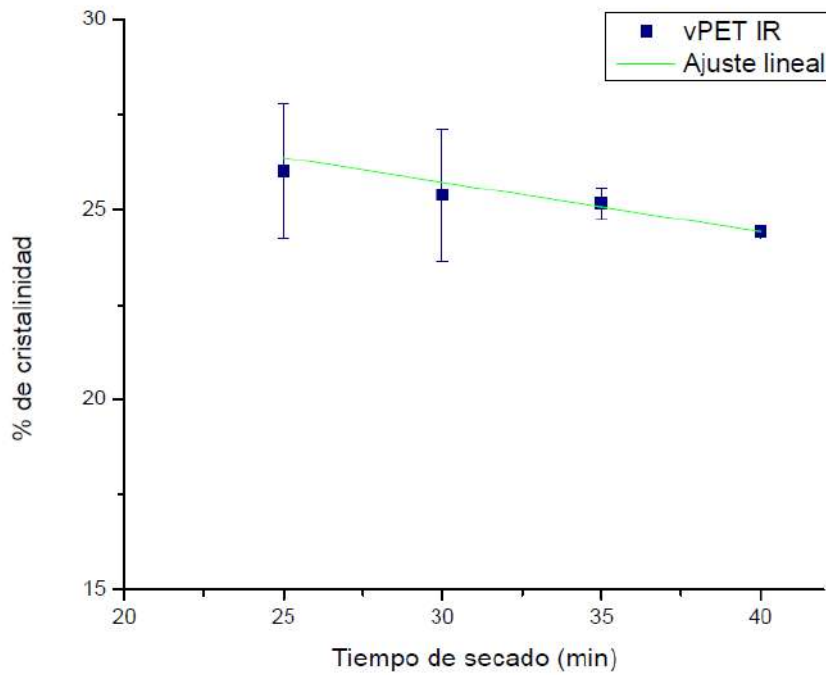


Figura 4.3. Porcentaje de cristalinidad vs tiempo de secado

4.1.2. FTIR ATR

En la Figura 4.4 se muestran acoplados los resultados del análisis por FTIR-ATR para muestras de PET virgen secadas a distintos tiempos, normalizados por la altura del pico situado a 1410 cm^{-1} (que corresponde al estiramiento de enlace C-C del anillo aromático, que no sufre alteraciones en ningún caso de los estudiados).

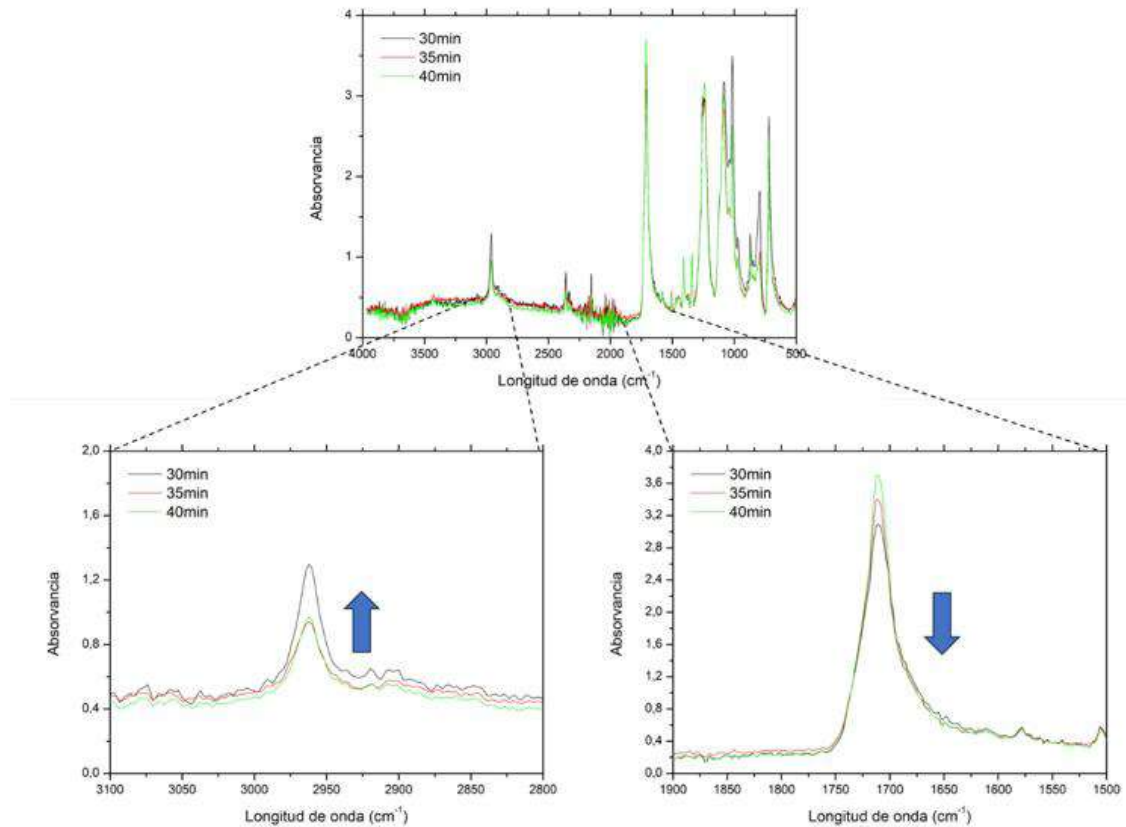


Figura 4.4. FTIR-ATR distintos tiempos de secado.

En la Figura 4.4, se muestran también ampliaciones de dos zonas del espectro FTIR: la zona de alta longitud de onda, en la que el pico a 2960 cm^{-1} corresponde al estiramiento asimétrico del enlace C-H del segmento etilen-glicol de la molécula de PET; y la zona de longitudes de onda media, en la que el pico a 1720 cm^{-1} corresponde a la vibración y estiramiento del grupo C=O del enlace éster. Se evidencia claramente que a medida que disminuye el tiempo de secado, aumenta la intensidad del pico a 2960 cm^{-1} y disminuye la intensidad del pico a 1720 cm^{-1} . Esto ha sido reportado en literatura como indicadores de degradación por reacciones de hidrólisis en el PET (22,27). Por lo tanto estos resultados sugieren una tendencia hacia un mayor corte de cadenas poliméricas durante el procesamiento, cuando los tiempos de secado son más cortos (lo cual

es una consecuencia de la presencia de reacciones de hidrólisis (8)). Esto nuevamente sugiere que tiempos de secado menores a 40 minutos resultan insuficientes para asegurar una adecuada eliminación de la humedad en la muestra.

4.1.3. Melt Flow Index

En la Figura 4.5 se muestran los valores de Índices de fluidez resultantes para el PET virgen, en función del tiempo de secado. Se puede observar una tendencia decreciente en el *Melt Index* hacia mayores tiempos de secado. El incremento de la fluidez a bajos tiempos de secado puede relacionarse a una disminución en el peso molecular debido a la degradación hidrolítica durante el procesamiento (13). Nuevamente, los resultados indican que tratamientos de secado con una duración menor a 40 minutos no eliminan la humedad en su totalidad, dando lugar a hidrólisis durante el conformado de las placas.

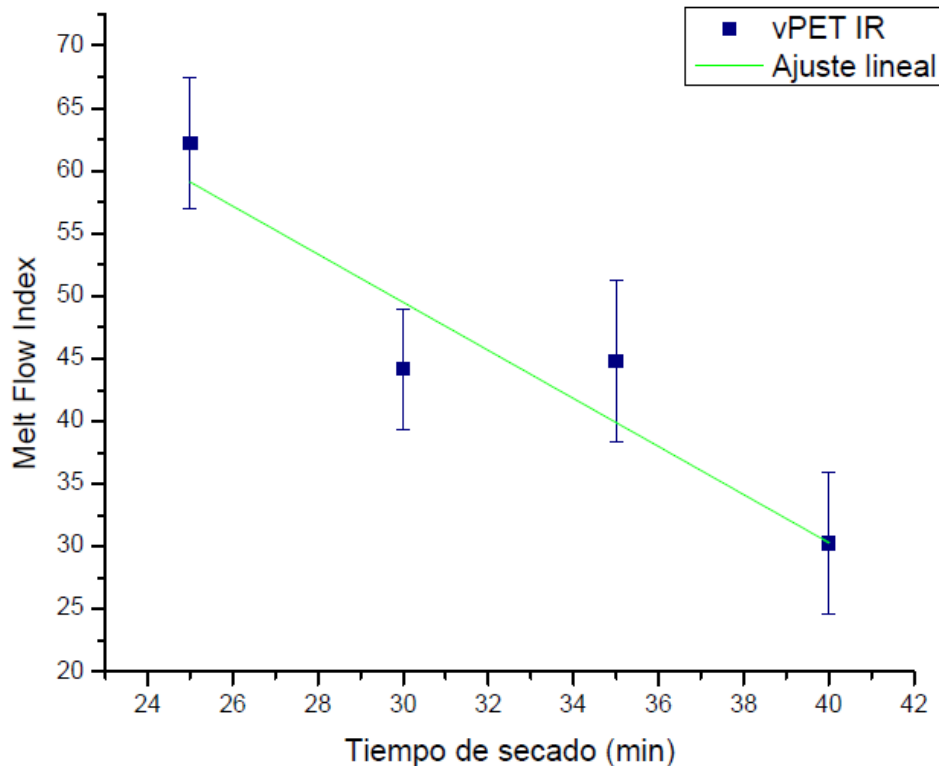


Figura 4.5. Melt Flow Index vs tiempo de secado

4.2. Conclusiones

De un análisis en conjunto de los resultados obtenidos se concluye en que las muestras de PET virgen secadas a tiempos menores que 40 min presentaron indicios de degradación hidrolítica. A menor tiempo de secado, se observó una mayor cristalinidad, una mayor densidad de enlaces (C-O) (pertenecientes al ácido carboxílico, producto de hidrólisis) y una mayor fluidez (lo cual indica un menor peso molecular). Estos efectos se consideran asociados a cortes de cadena debido a presencia de hidrólisis durante el conformado. Las muestras secadas a mayores tiempos, por otro lado, presentaron menor cristalinidad y menor valor de *Melt Index*, indicando un peso molecular mayor. Entonces, reducir el tiempo de secado no mejora la situación, sino que la empeora. En otras palabras, es necesario realizar un secado que dure como mínimo 40 minutos para asegurar una eliminación eficiente de la humedad. Como se mencionó al principio del capítulo, todos los secados se hicieron con una potencia de trabajo de 1900 Watts que es la máxima permitida por el horno IR. Considerando entonces que el tiempo de secado no puede ser menor a 40 minutos, puede ser que lo que resulte excesivo y produzca degradación sea la potencia de irradiación. Por esta razón, se plantea en el siguiente capítulo trabajar con un tiempo de secado constante, utilizando menores potencias de irradiación.

5. Estudio de potencia de trabajo

En el capítulo anterior se estudió la influencia del tiempo de secado, con una temperatura de trabajo fija de 1900 W (la máxima permitida por el horno IR) previo a su conformado. Dado que se llegó a la conclusión que reducir el tiempo favorece la presencia de hidrólisis, es decir favorece la degradación, se planteó entonces trabajar a potencias menores y tiempo constante, con el fin de disminuir la degradación observada a altas potencias. El presente capítulo tiene entonces el objetivo de estudiar el efecto de secar el material de partida con potencias de 1000 W, 1500 W y 1900 W, manteniendo el tiempo de secado en un valor constante de 40 minutos. Previo a trabajar con una potencia distinta, deben realizarse una serie de pasos: una calibración para determinar la temperatura real del polímero y una curva de pérdida de humedad para conocer cuál es el porcentaje de humedad que se elimina a dicha potencia, de la misma manera que se realizó para máxima potencia en el trabajo final anterior (1). A continuación, se describirán con mayor detalle estos pasos y, posterior al conformado, se emplearán las mismas técnicas de caracterización que se utilizaron en el capítulo anterior, que incluyen DSC, FTIR-ATR y MFI, con el fin de evaluar la influencia de la potencia de secado en las propiedades finales del PET.

5.1. Calibración

Como ya se explicó anteriormente, a diferencia de un horno tradicional, donde el calor es transmitido hacia el polímero mediante el aire circundante (el cual actúa de medio de propagación), en un horno con tecnología infrarroja la radiación es de tipo electromagnética, la cual no depende de un medio para propagarse. Este efecto origina una diferencia de temperatura entre el aire y los materiales que están presentes en el horno (PET, tambor, puerta, etc). Entonces, para conocer la temperatura dentro del horno IR, el mismo cuenta con una

termocupla tipo K que mide la temperatura del aire junto con la radiación de todos los materiales que se encuentran dentro del horno (1). Como se explicó en líneas anteriores, esta medida no es una buena representación de la temperatura verdadera a la cual se encuentra el polímero, y resulta necesaria una corrección de la temperatura indicada en el *display* por medio de una calibración, cada vez que se busque trabajar a una potencia nueva. Para ello, se coloca PET virgen dentro del horno, sin rotar y con la lámpara encendida a la potencia deseada. Con la ayuda de una pistola infrarroja se mide la temperatura superficial del PET y se reporta en simultáneo con la temperatura indicada en el *display* del horno. Este proceso se repite una vez por minuto, durante aproximadamente 40 minutos para cada potencia (hasta que la temperatura adquiera un valor constante).

Los resultados de las curvas de calibración se muestran en la Figura 5.1. Para el caso de una potencia de 1000 W, luego de aproximadamente 15 minutos, el *display* mide 72 °C mientras que el polímero tiene una temperatura de aproximadamente 110°C, es decir, una diferencia de aproximadamente 40 °C. De la misma manera, a una potencia de 1500 W, el *display* indica 110 °C aproximadamente, mientras que en el polímero llega a una temperatura de 148°C, obteniendo así también una diferencia de aproximadamente 40°C. En este análisis se pudo notar una estabilización en ambas mediciones, y que la temperatura del polímero siempre es mayor que la temperatura indicada por la termocupla. Este resultado es esperable dado que la radiación infrarroja se genera desde el seno del material hacia afuera, por lo que el polímero siempre estará a mayor temperatura que el aire. Esta calibración permite conocer la temperatura real que tiene el polímero a la hora de ser secado, y dicha temperatura puede ser elegida indirectamente por medio de la potencia, de una forma similar a un horno convencional.

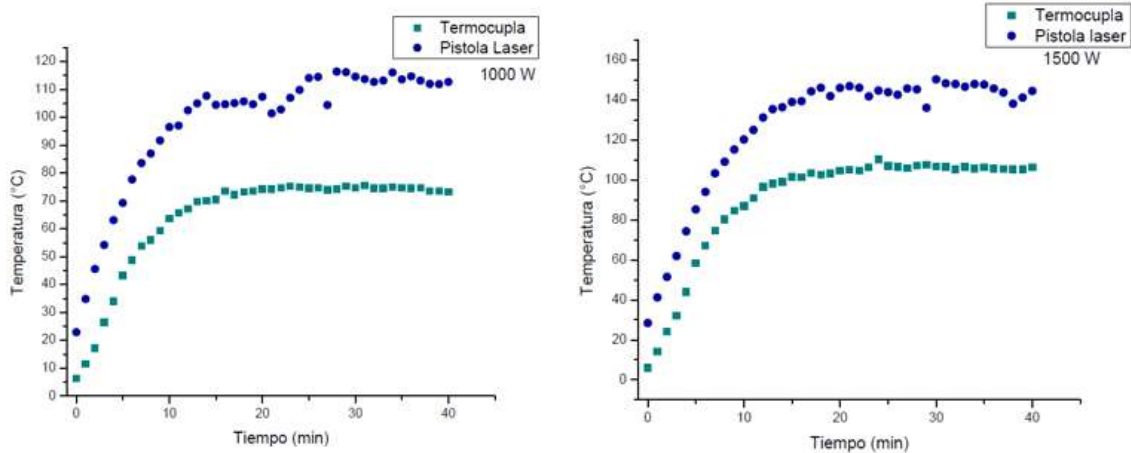


Figura 5.1 Curvas de calibración a 1000 W (izquierda) y 1500 W (derecha).

5.2. Curva de pérdida de humedad

Fue necesario realizar una curva de pérdida de humedad para cada potencia de secado, para poder conocer el porcentaje de humedad eliminado en cada caso y así poder establecer el tiempo de secado mínimo necesario para alcanzar el porcentaje de humedad residual deseado. Una vez que se llegó a la temperatura de trabajo del horno según la potencia (la cual fue definida en la sección anterior), se colocaron 27 muestras de entre 2 y 3 gramos de PET virgen (ver Figura 5.2) y se retiraron cada 10 minutos para ser pesadas. Durante todo el ensayo el sistema de rotación permaneció apagado. Para cada intervalo se utilizaron tres muestras, a modo de determinar un promedio y tener una mejor estimación de la pérdida de humedad. La pérdida de humedad se calcula siguiendo la ecuación (5.1), donde %L es el porcentaje de pérdida de humedad, m_{total} la masa de la muestra más el portamuestra, m_{seca} la masa medida de la muestra más el portamuestra una vez retirado del horno, y $m_{muestra}$ es la masa de la muestra, antes de ingresar al horno. Se repitió el mismo procedimiento para 1000 W, 1500 W y 1900 W.

$$\%L = \frac{(m_{total} - m_{seca}) * 100}{m_{muestra}} \quad (5.1)$$



Figura 5.2 Muestras de PET virgen

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.3. Puede notarse que la pérdida de humedad aumentó para una potencia de 1900 W, lo que puede asociarse a una mayor temperatura interna en el polímero para el mismo tiempo de residencia en el horno (mismas condiciones). También se observó que el porcentaje final de pérdida de humedad para 1500 W y 1000 W es prácticamente el mismo. Asimismo, la estabilización en la pérdida de humedad se logró para todos los casos aproximadamente a 40 minutos, por lo que se eligió este tiempo como el óptimo. Por último, se realizaron secados durante 40 minutos y con potencias de 1000 W, 1500 W y 1900 W y se conformaron placas que luego fueron caracterizadas para evaluar sus propiedades.

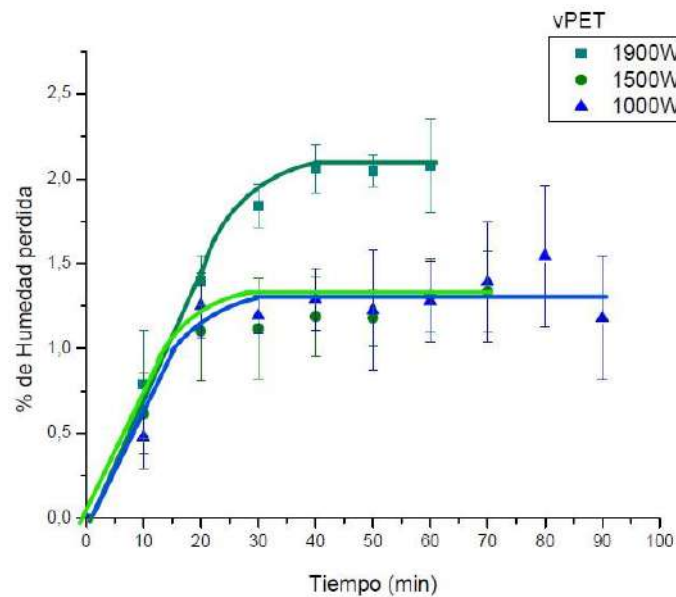


Figura 5.3. Curvas de pérdida de humedad para PET virgen.

5.3. Análisis de resultados

Se obtuvieron las tres placas mostradas en la Figura 5.4 y se las caracterizó para poder determinar las posibles variaciones en las propiedades con respecto a un secado a 1900 W. Es necesario mencionar que la placa de vPET secada con una potencia de 1000 W, a pesar de que salió entera del conformado, presentó una fragilidad muy marcada dificultando así la preparación de muestras. Esto da un indicio de que dicha potencia podría resultar demasiado baja para eliminar el exceso de humedad.

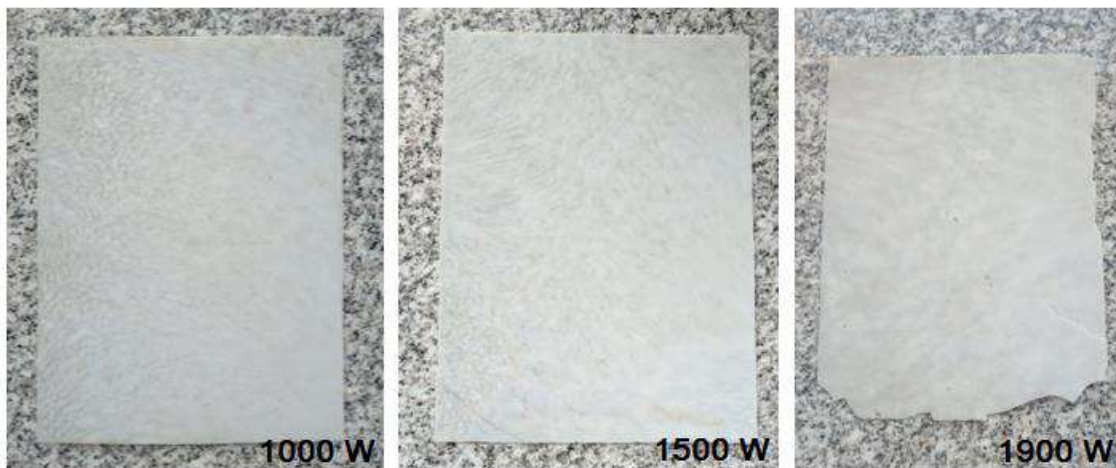


Figura 5.4. Placas obtenidas a distintas potencias

5.3.1. DSC

A partir de las endotermas correspondientes, se calculó el porcentaje de cristalinidad para las muestras secadas a distintas potencias, lo que se representa en la Figura 5.5. Puede observarse una tendencia descendente de la cristalinidad con el aumento de la potencia de secado. Este resultado ya se vió anteriormente y es coherente con lo visto en la sección anterior: a bajas potencias la temperatura que alcanza el PET durante el secado es más baja, y puede llegar a resultar insuficiente para eliminar la humedad residual, favoreciendo así la presencia de reacciones de hidrólisis durante el procesamiento a altas temperaturas (de forma similar a secar con bajos tiempos).

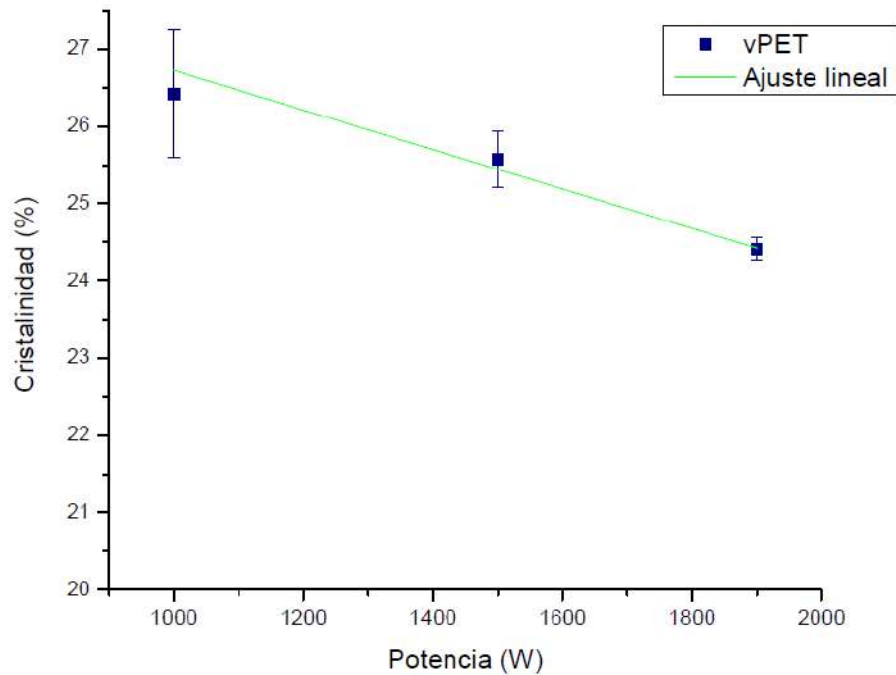


Figura 5.5. % de cristalinidad vs Potencia.

5.3.2. FTIR-ATR

Los resultados del análisis por FTIR-ATR se muestran en la Figura 5.6 para PET virgen secado a distintas potencias, normalizados por la altura del pico correspondiente a 1410 cm^{-1} . Con la disminución de la potencia de operación del horno IR, se observan efectos similares a los observados con la reducción del tiempo de secado, es decir indicios de hidrólisis del PET, aunque en menor medida que en el caso anterior. Nuevamente se evidencia una ruptura de enlaces debido a un secado ineficiente.

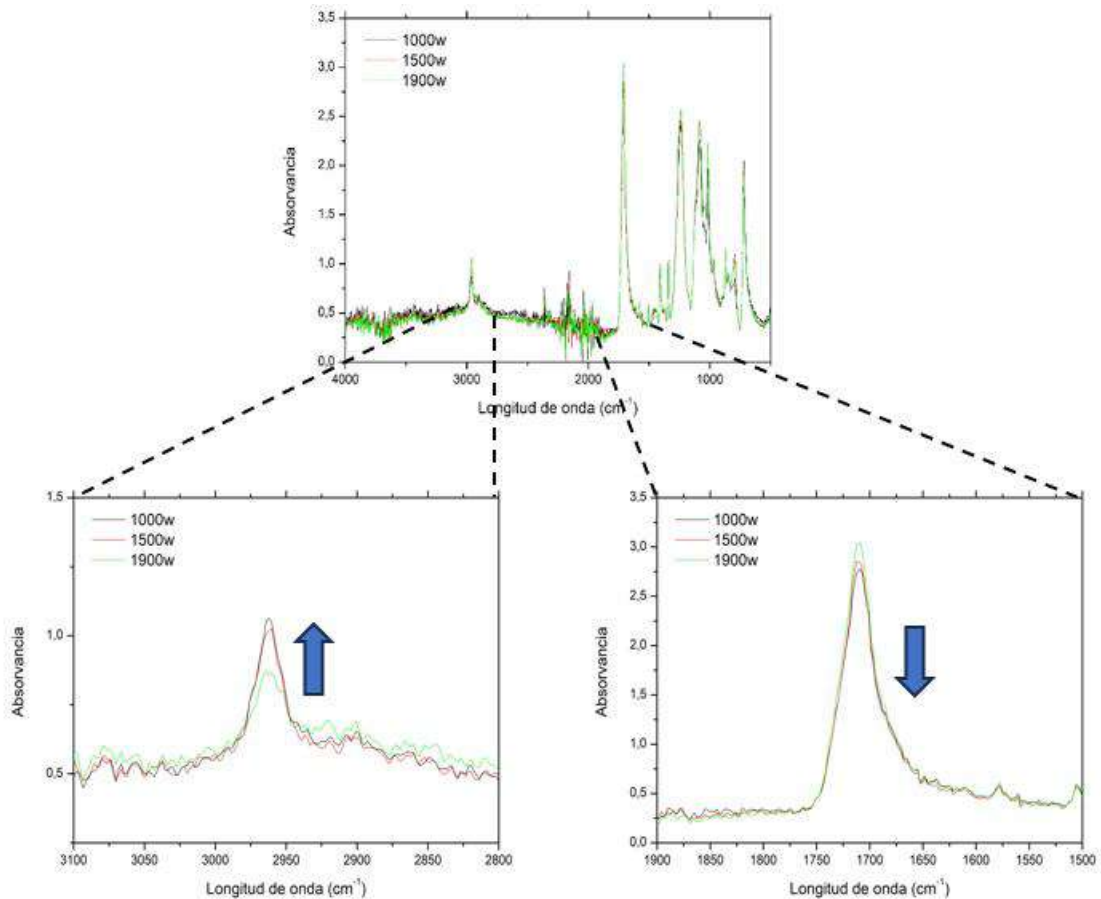


Figura 5.6. FTIR-ATR a distintas potencias en vPET

5.3.3. Melt Flow Index

En la Figura 5.7 se puede observar el Índice de fluidez obtenido para las placas conformadas luego de secados realizados a distintas potencias. Puede notarse que el valor de *Melt Flow Index* presenta un aumento casi imperceptible con el aumento de la potencia, lo que puede significar que secados a distintas potencias no generan un cambio en esta propiedad.

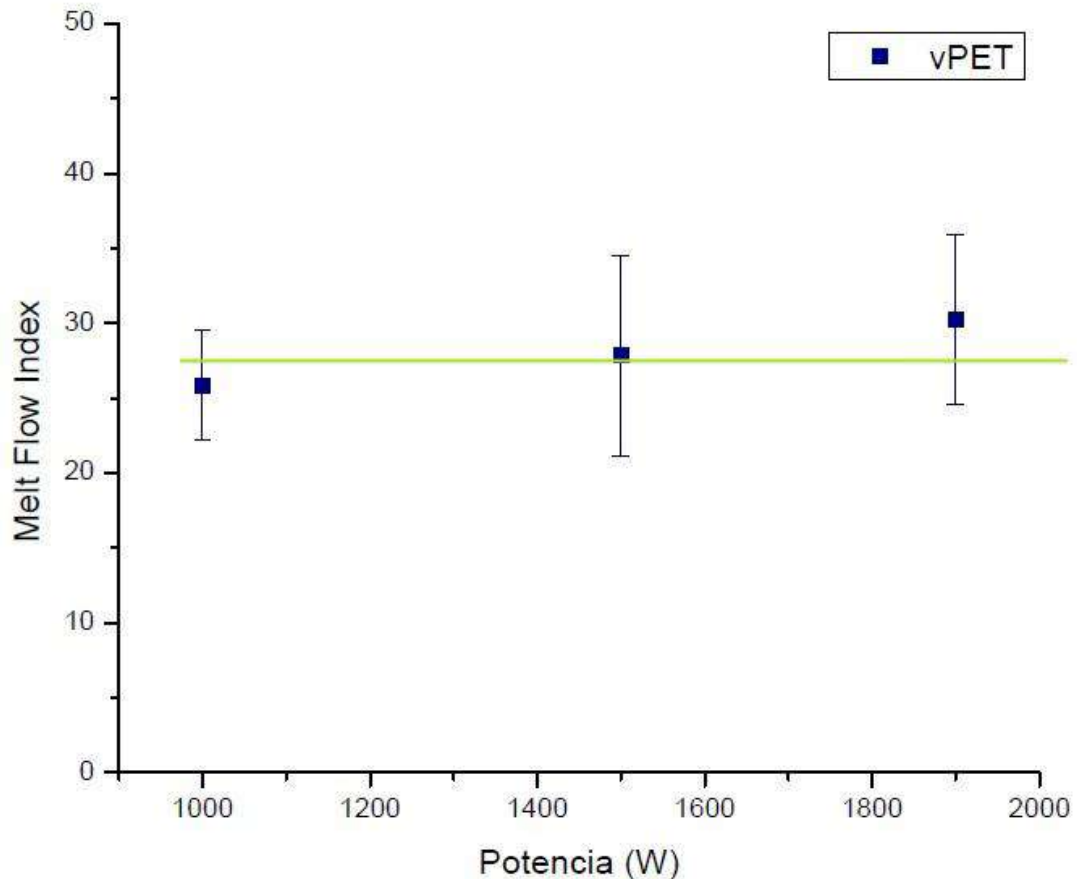


Figura 5.7. Melt Flow Index vs. potencia.

5.4. Conclusiones

Durante este capítulo se llevó a cabo la caracterización de placas de PET virgen que fueron obtenidas luego de ser secado el material durante 40 minutos a potencias de 1000 W, 1500 W, y 1900 W. De dicho análisis se puede concluir que no se encontraron mejoras en el desempeño de las placas con secados a menores potencias. Esto puede deberse a que el PET alcanzó temperaturas menores que en el caso de un secado a 1900 W, siendo dichas temperaturas insuficientes para una correcta eliminación del agua remanente en el material (menor fuerza impulsora para la extracción de agua).

Se observó que el material virgen se degrada y el reciclado no se degrada bajo las mismas condiciones de secado. Se planteó entonces la hipótesis de que el espesor del material afecta los resultados debido al carácter aislante del polímero. Para corroborar dicha hipótesis se decidió modificar el espesor del

Alonso Yamila Ailen

material virgen, de forma de obtener un material de características similares al PET reciclado. Esto se desarrollará en el próximo capítulo.

6. Estudio del espesor del material de partida

Del estudio de la influencia del tiempo y potencia de secado en las propiedades morfológicas y reológicas del PET virgen, desarrollado en los capítulos 4 y 5, se confirmó que la condición óptima de secado se alcanza con una operación del equipo durante 40 minutos a una potencia de 1900 W. Sin embargo, como se observó en los capítulos precedentes del presente proyecto final y también en el trabajo final anterior, el material virgen experimenta eventos físico-químico al interactuar con la radiación infrarroja del horno bajo estas condiciones (1). Como se explicó anteriormente, el secado mediante tecnología IR implica generación de calor en el seno del material, que se propaga hacia afuera del mismo. Vale la pena recordar que el material virgen se suministra en forma de pellets que tienen forma pseudo-esférica, con un “radio” no despreciable, a diferencia del material reciclado que se obtiene en forma de escamas irregulares con un espesor muy pequeño del orden del milímetro. Esta diferencia puede apreciarse en la Figura 6.1, en donde se observa que los pellets de PET virgen tienen un espesor evidentemente mayor con respecto a las escamas de PET reciclado. Por lo tanto, en el interior de los pellets se podrían estar generando focos de temperatura local mayor a la de cristalización, debido a la naturaleza adiabática del polímero que dificulta la extracción de calor en espesores considerables. Dichos focos pueden estar modificando la estructura química del material. De todas estas observaciones, se planteó la hipótesis de que las diferencias encontradas pueden deberse al espesor de la muestra. Este capítulo tiene entonces el objetivo de estudiar la influencia del espesor de la muestra en las propiedades finales obtenidas luego de un secado IR.



Figura 6.1. Pellets de PET virgen y scrap de PET reciclado.

6.1. Reducción del espesor de PET virgen

Se conformó un film de PET virgen de espesor muy delgado (Figura 6.2) para obtener *scrap* de espesor similar al del *scrap* de PET reciclado. De ahora en adelante, se hará referencia a este material como Flat vPET. Para su obtención se secaron aproximadamente 40 gramos de vPET durante 3 horas y media en estufa convencional (debido a que se comprobó que la estufa no genera degradación en el PET) y luego se conformó el Flat vPET IR según lo detallado en la sección 2.2.3 del capítulo 2, con la única diferencia de que no se utilizó un marco, de modo de lograr el mínimo espesor posible (aproximadamente un orden de magnitud menor con respecto al espesor medio de un pellet). El material obtenido se muestra en la Figura 6.2, el cual se cortó con una tijera en secciones más pequeñas para facilitar su manipulación. Este proceso se repitió aproximadamente cuatro veces hasta lograr la cantidad necesaria para el conformado de una nueva placa. Luego se dejó reposar todo el material durante una semana a temperatura ambiente para permitir que absorba humedad del ambiente, similar a lo que sucedería en condiciones de almacenamiento del material. Luego se secó en horno IR y se conformó como se detalló previamente (sección 2.2.3 del capítulo 2).



Figura 6.2. Flat vPET, antes y después de ser cortado para facilitar su manipulación.

6.2. Problemas asociados al secado de materiales finos, y solución propuesta

Durante el secado del Flat vPET en horno IR se presentaron complicaciones. El mismo se adhería al metal del cilindro del horno y se terminaba quemando (las placas resultantes tenían una coloración negra intensa). Se realizaron varios intentos hasta determinar cuál era la causa. El Flat vPET, al tener un espesor muy bajo, genera estática y se adhiere al metal del tambor, y con la rotación del mismo cae sobre la lámpara, generando una acumulación de material, que durante el tiempo de residencia termina degradándose. A su vez, por su forma bidimensional se incrusta con más facilidad en la puerta del horno. Este problema no se presentó antes, ni con los pellets ni con el *scrap* reciclado, el cual presenta una forma más tridimensional asociada al proceso de triturado, como se vió en la Figura 6.1, por lo que se tuvo que buscar una solución para poder completar el análisis.

Como solución a la problemática descrita anteriormente se planteó diseñar un artefacto independiente del tambor del horno, en forma de cilindro, para poder confinar el material e impedir su adherencia al tambor. De esta forma, se

protegen las conexiones y la lámpara y, además, el cilindro podría acompañar la rotación del tambor de forma que el secado siga siendo homogéneo.

El diseño y confección del cilindro comenzó con la elección del material, el cual debió cumplir ciertos requisitos, a saber: debe resistir las temperaturas de operación y debe ser transparente a la radiación IR (en otras palabras, tener un coeficiente de transmisión alto) (28). Este último requisito se debe a que, de esta forma, la radiación llega directamente al polímero sin barreras, manteniendo así la eficiencia del secado y evitando sobrecalentamientos. De una exhaustiva búsqueda bibliográfica, se determinó que el acero galvanizado es ideal para esta aplicación, dado que presenta baja adsorción de radiación IR (28). Una vez definido esto se llevó a cabo la confección del cilindro con acero galvanizado en forma de alambre tejido apto para aplicaciones de alta temperatura. En la Figura 6.3, puede verse el cilindro terminado con sus dimensiones (35 cm de largo y 15 cm de diámetro). Una de las tapas queda fija mientras que la otra es móvil, de forma que se pueda agregar y quitar fácilmente el material en su interior. Por último, se realizaron pruebas con y sin material dentro del horno con lámpara y sistema de rotación encendido, para comprobar su funcionamiento, ya que debe rotar sin problemas y no generar daños en la estructura del horno.

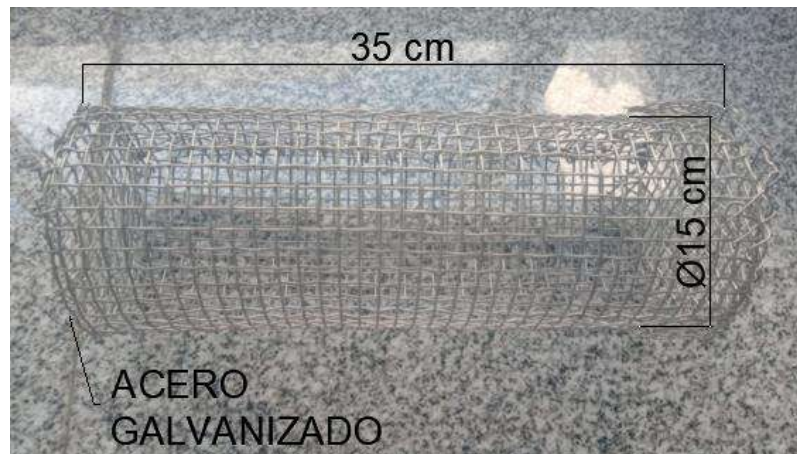


Figura 6.3. Cilindro de acero galvanizado tejido.

6.3 Conformado

Una vez realizado el accesorio para el horno, se logró secar el material con éxito y conformar una placa, como se observa en la Figura 6.4. Se denominó a este material Flat vPET IR. Para analizar los resultados se tuvieron en cuenta de forma comparativa los casos de vPET IR, con el fin de evaluar el efecto del espesor del material sobre la degradación del mismo bajo el mismo tratamiento de secado, y de vPET E como material base, ya que se asume que este material no sufre degradación durante el secado.



Figura 6.4. Placa conformada a partir de Flat vPET.

6.4. Caracterización

6.4.1. DSC

La Figura 6.5 muestra los valores porcentuales de cristalinidad obtenidos para el material virgen con geometrías de partida diferentes (pellet y film) secados por IR, y el PET secado por estufa como referencia. Se puede observar una pequeña caída en la cristalinidad en ambas muestras secadas en IR, con respecto a vPET secado en estufa. Aunque no se observa una diferencia apreciable entre las dos

muestras que fueron secadas en horno IR, puede notarse una mayor dispersión en los resultados de vPET IR. Por lo tanto, se podría decir que el espesor de la muestra no induce cambios notables en la cristalinidad final del material.

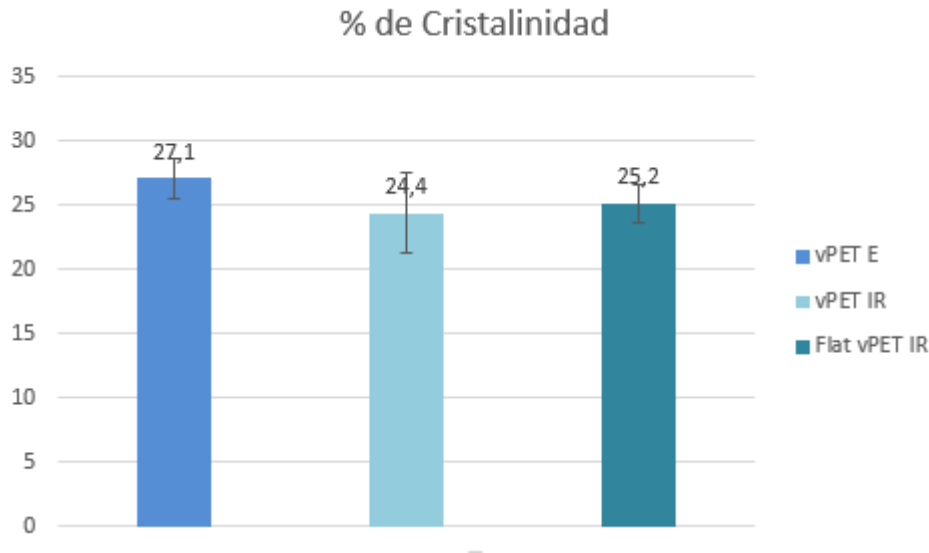


Figura 6.5. Valores de porcentaje de cristalinidad del vPET secado por ambos métodos y con diferentes espesores de muestra.

6.4.2. FTIR ATR

En la Figura 6.6 se muestran acoplados los resultados del análisis por FTIR-ATR para las muestras de interés, normalizados por la altura del pico situado a 1410 cm^{-1} . Analizando las curvas puede notarse claramente que el aumento de los picos característicos del éster aromático que se observan en el vPET secado por IR cuando está en forma de pellets, desaparece cuando el vPET se encuentra en forma de scrap delgado, encontrándose un espectro prácticamente igual al de vPET secado en estufa (que se usa de referencia). Este resultado confirma la hipótesis de que dentro de los pellets se generan focos de calor en los cuales se dan las condiciones necesarias para que ocurran reacciones de esterificación. Esto es posible debido al espesor que poseen y a que los polímeros se comportan como aislantes frente al calor. Estas reacciones de esterificación entonces dependen del espesor de la muestra que interactúa con la radiación IR (a mayor espesor, mayor probabilidad de ocurrencia). En conclusión, el bajo espesor del Flat vPET IR impide la formación de focos de calor y por lo tanto inhibe las reacciones de esterificación.

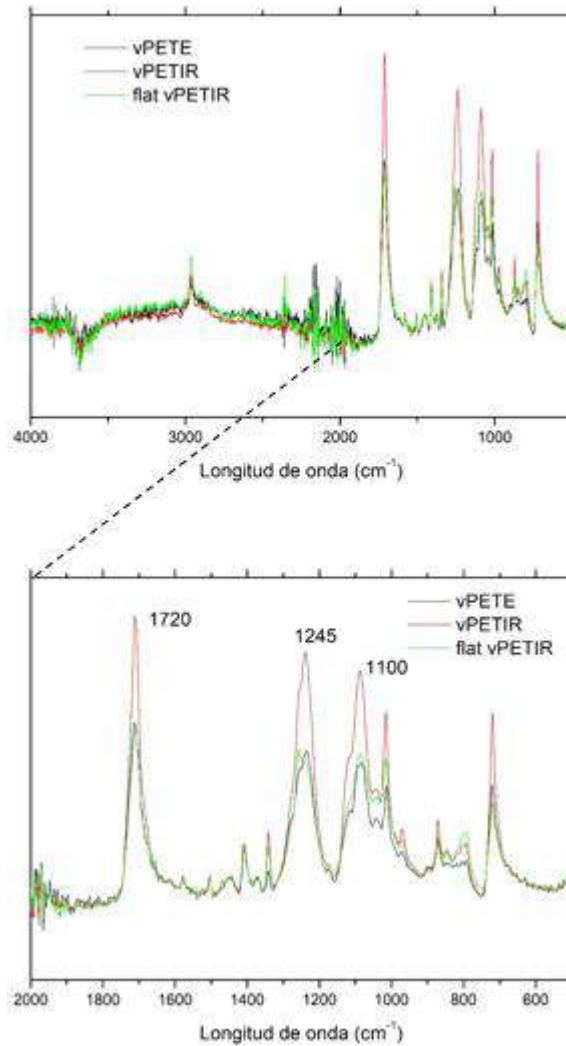


Figura 6.6. FTIR-ATR del vPET secado por ambos métodos y con diferentes espesores de muestra.

6.4.3. Melt Flow Index

En la Figura 6.7 se muestran los valores de MFI obtenidos para las muestras de interés, representados en un gráfico de barras. Nuevamente, puede apreciarse que en el caso de vPET IR hay una mayor dispersión de los resultados. Esto podría estar asociado a la presencia de focos de calor en el interior de los pellets, generando menor reproducibilidad del valor del *Melt Index*.

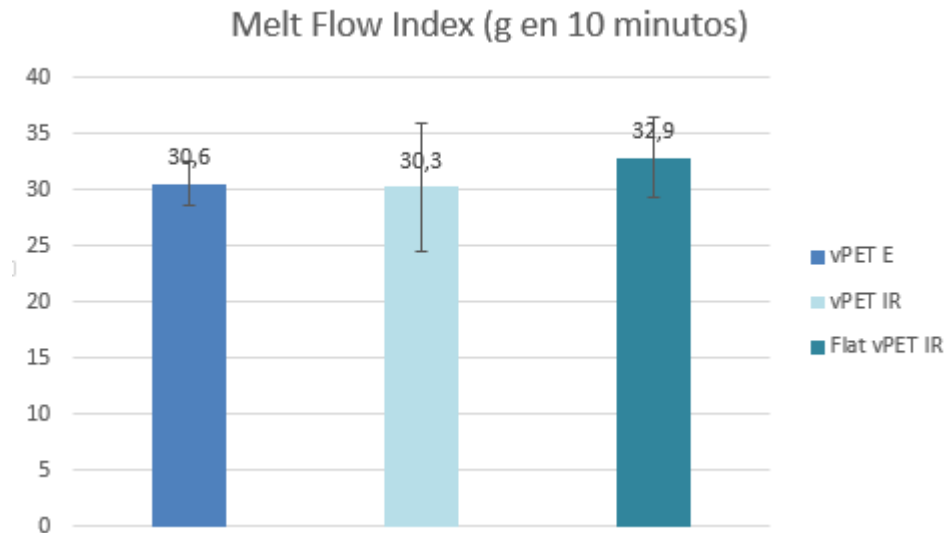


Figura 6.7. Melt Flow Index expresado del vPET secado por ambos métodos y con diferentes espesores.

6.5. Conclusiones

Durante este capítulo se evaluó la influencia del espesor del material a secar, frente a un secado con radiación infrarroja. Si bien el conformado de *scrap* de material virgen no presentó dificultades, para poder realizar un secado posterior de dicho material (Flat vPET) en el horno IR, fue necesaria la implementación de una mejora del mismo. Se llevó a cabo la confección de un cilindro independiente al tambor, que permite confinar el material en el interior del mismo, y realizar un secado sin perder eficiencia. Una vez conformado el material de interés, se caracterizó y se obtuvieron los resultados siguientes: el porcentaje de cristalinidad y el valor de *Melt Flow Index* no presentaron variación en su magnitud, pero sí se observó una dispersión menor con respecto al vPET secado en IR. En cuanto al análisis por FTIR-ATR, se pudieron observar ciertas diferencias. Un aumento de la densidad de enlaces asociados al grupo carbonilo (C=O) del ácido carboxílico en ambas muestras secadas en IR (con respecto a PET virgen secado en estufa) indica la presencia de reacciones de esterificación. Este efecto se apreció en mayor medida en el caso de vPET IR, es decir, con un mayor espesor de la muestra.

Por lo tanto, efectivamente el espesor de la muestra influye al momento de interactuar con la radiación infrarroja del horno. Se infirió que a mayores

espesores se generan focos de calor debido a la naturaleza aislante de los polímeros. En dichos focos la temperatura acumulada puede sobrepasar la temperatura de cristalización del polímero dando lugar a la presencia de reacciones de esterificación. Este fenómeno no se apreció en las muestras con menor espesor, lo cual puede estar asociado a que la disipación de calor dentro de las mismas puede resultar más homogénea. Por otra parte, se sabe que las reacciones de esterificación representan la reacción opuesta a la hidrólisis, liberando agua como producto (10). Un secado eficiente en horno IR se da en 40 minutos, mientras que en un secado convencional se logra luego de 3 horas y media, por lo cual es razonable asumir que la extracción de humedad es mucho más rápida con tecnología infrarroja (1). Dicha humedad, a su vez, queda retenida en el aire circundante del interior del horno (el cual al no interactuar con la radiación IR, se encuentra a menor temperatura que el PET). Ambos efectos pueden estar generando una inhibición de las reacciones de hidrólisis, favoreciendo así las de esterificación.

Por último, podría decirse que si bien el horno IR presenta una ventaja importante en cuanto al ahorro energético, es recomendable implementarlo en casos donde los espesores de la materia prima sean pequeños.

7. Aspectos industriales

A lo largo del presente trabajo final se estudió en profundidad el desempeño del horno de secado infrarrojo en función de sus diferentes variables de operación. Se encontraron sus parámetros óptimos (tiempo y potencia de operación) para lograr un secado eficiente (esto se logra con tiempos menores a los de un secado convencional). Se determinó que dicha tecnología de secado es aplicable con mejores resultados cuando el material presenta pequeños espesores. Es importante destacar que, según se comprobó en los capítulos anteriores, el secado eficiente del PET se logra a tiempos mucho menores, solo un 19% del tiempo que llevaría secarlo en un horno convencional (1)), es decir, una reducción del 81% del tiempo necesario. Es por ello que resulta conveniente acercar este desarrollo tecnológico a la industria. Por lo tanto, este capítulo tiene como objetivo cuantificar el ahorro energético que conlleva la implementación del horno IR en reemplazo de un horno convencional. Adicionalmente, se plantean pruebas de termoformado de PET reciclado (debido a su buen desempeño frente a un secado con tecnología IR), para evaluar si es factible su reinsertión en el mercado, dentro de un marco de economía circular.

7.1. Análisis del consumo

Se realizó una comparación del consumo eléctrico entre la estufa comercial utilizada, marca Memmert modelo UFE 550 y el horno IR. Para el cálculo solo se tiene en cuenta la etapa de secado, dado que el resto de las etapas de procesamiento no sufren modificaciones. En otras palabras, se tiene en cuenta la energía consumida durante la etapa de estabilización, que va desde el encendido hasta la llegada a la temperatura de operación, y la etapa de secado, en la cual se introduce el polímero y se inicia la rotación (para el caso del horno IR). En la Tabla 7.1 se resume el consumo expresado en kWh para cada caso. A su vez, se muestra el detalle del tiempo que demora cada etapa mencionada anteriormente para ambos equipos. De la tabla puede notarse que el consumo energético del horno de secado infrarrojo es notoriamente menor. Puede notarse que, si bien las potencias de ambos hornos es prácticamente la misma, la diferencia se da principalmente por el tiempo de residencia del PET durante el secado. La implementación del horno IR como alternativa a una estufa

convencional genera una reducción del 77% del consumo energético. Además, se genera una reducción importante – de un 75% – de los tiempos operativos, incrementando así la productividad. Esto posicionaría mejor al PET en el mercado con respecto a otros polímeros.

	Estufa UFE 550	Horno IR
Tiempo de estabilización (min)	15	17
Tiempo de secado (min)	210	40
Tiempo total de operación (min)	225	57
Potencia (W)	2200	1900
Consumo (kWh)	8,25	1,9

Tabla 7.1. Estimación del consumo energético requerido por ambos hornos de secado para obtener muestras de PET con la misma humedad residual.

Sin embargo, sería conveniente profundizar este estudio mediante la implementación de un “análisis de ciclo de vida” para poder evaluar el impacto ambiental del material que se procesa con dicha tecnología. De esta forma, se tendría en cuenta la totalidad de las etapas del horno, desde su armado, pasando por su proceso productivo, y su utilización, hasta su disposición final.

7.2. Termoformado

Para estudiar la factibilidad de conformado del material reciclado, se realizaron varios ensayos exploratorios a modo de prueba y error mediante la técnica de termoformado. La placa utilizada para el proceso de termoformado, que se observa en la Figura 7.1, tiene aproximadamente 40 cm x 40 cm.

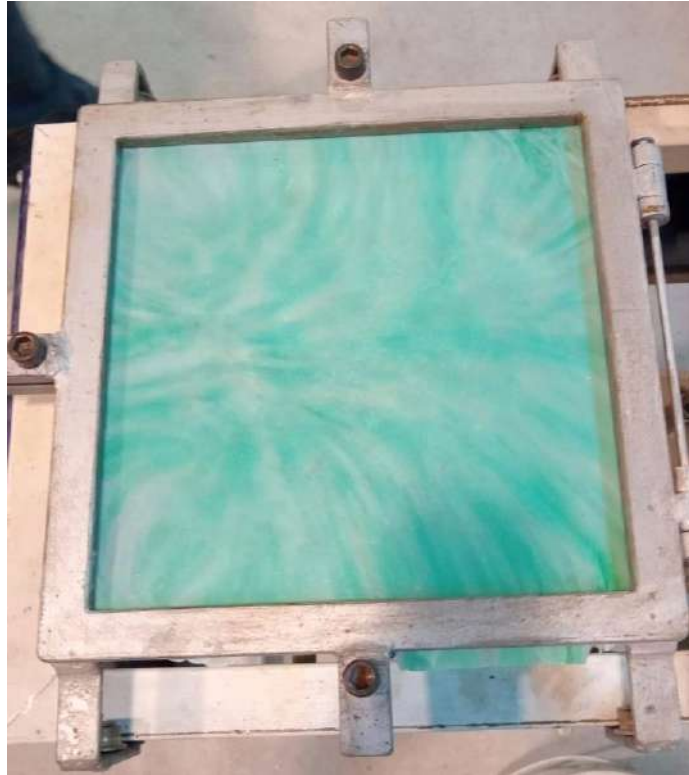


Figura 7.1. Placa de rPET adaptada a las dimensiones de la termoformadora.

Para la prueba de termoformado se eligió un molde con forma de plato, como puede verse en la Figura 7.2. La elección del molde se basó en la complejidad en la geometría de la pieza. Para lograr un buen termoformado, la placa de PET debe copiar a la perfección los ángulos pronunciados del molde.

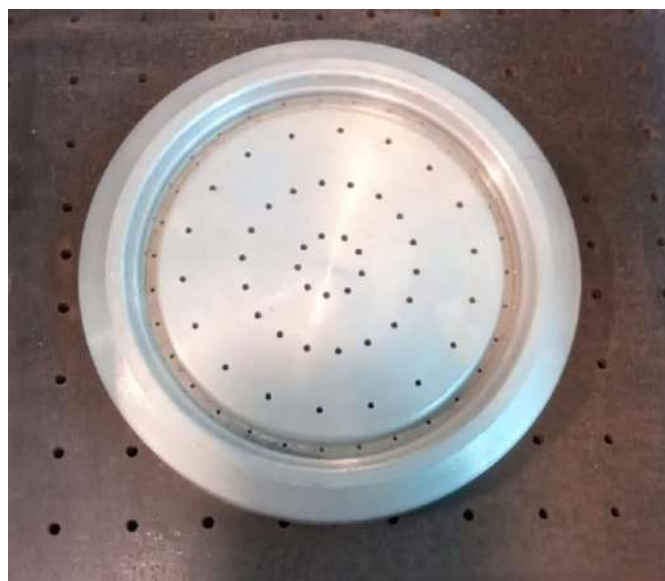


Figura 7.2. Molde de plato de termoformado.

Se llevó a cabo el proceso de termoformado, y luego de algunas pruebas, en las que se variaron condiciones de operación tales como temperatura, espesor y tiempo de residencia dentro de la placa calefactora, se obtuvo el plato que se muestra en la Figura 7.3. Como puede observarse, el material reciclado adoptó exitosamente la forma del molde. Una vez extraída la pieza, conserva integridad y rigidez, a pesar de tener un espesor muy reducido (lo cual es propio de la técnica utilizada). Por lo tanto, el PET reciclado secado en horno IR resulta apto para un segundo uso sin utilización de aditivos, lo cual facilita su inserción en el mercado como un nuevo producto, siguiendo el modelo de economía circular.



Figura 7.3. Plato de PET reciclado obtenido por termoformado.

7.3. Conclusiones

A lo largo del capítulo se tuvieron en cuenta dos factores importantes para la aproximación del horno IR a la industria: el ahorro en energía que provee y la factibilidad de obtener productos de PET reciclado mediante termoformado. La implementación de un horno de secado con tecnología infrarrojo genera una ventaja importante como alternativa al secado convencional, el cual requiere un tiempo marcadamente mayor. Esto permitiría reducir tiempos y costos en el procesamiento de PET tanto reciclado como virgen. A su vez, el horno cuenta con variables de secado que pueden ser fácilmente modificadas por el usuario: velocidad de rotación, potencia de operación y tiempo de residencia. Si bien se determinó que para el caso del PET hay parámetros de operación bajo los cuales se optimiza el secado, la posibilidad de modificarlos de una forma sencilla abre la oportunidad de extrapolar el uso de esta tecnología para el secado de otros polímeros. Para ello, es necesario llevar a cabo ensayos sencillos para optimizar el secado en cada caso.

Por otro lado, se determinó que el PET reciclado secado con tecnología IR resulta apto para aplicaciones de termoformado, lo cual abre un abanico nuevo de oportunidades en el mercado. Desde una reducción importante del volumen de PET post consumo que termina en basurales, hasta una nueva posibilidad de un negocio que pueda atraer inversiones y nuevos empleos. Por lo tanto, estos resultados podrían despertar un gran interés por parte de la industria de la producción y reciclado de polímeros, acompañado de un impacto social y ambiental interesante.

8. Conclusiones

El presente proyecto final tuvo como objetivo la optimización de los parámetros de secado del horno IR, y el estudio de su efecto tanto para PET virgen como reciclado. Para ello, se completó la caracterización necesaria para comprender los resultados obtenidos en el trabajo final de grado precedente.

En primer lugar, se pudo comprobar que el uso del secador IR genera procesos degradativos en el PET virgen. La radiación IR del horno favorece las reacciones de esterificación por sobre las de hidrólisis, modificando propiedades físicas del polímero expuesto. Esto no se evidencia, en principio, en las muestras de PET reciclado. En cuanto a la variación de los parámetros de operación se encontró que:

- Disminuir el tiempo de secado en intervalos de 5 minutos no resultó una estrategia adecuada para disminuir la degradación del polímero virgen, ya que no se logra una correcta extracción del agua remanente en el PET a tiempos bajos, facilitando reacciones de hidrólisis durante el procesamiento. Por lo tanto, se requiere un tiempo mínimo de secado de 40 minutos.
- Reducir la potencia de trabajo tampoco arrojó buenos resultados. A bajas potencias de operación, el PET alcanza una temperatura menor, lo que implica que la fuerza impulsora para el secado sea más baja, dejando así mayor agua residual en la muestra. Se optó entonces por mantener una potencia de operación de 1900 W.
- Reducir el espesor de los pellets permitió minimizar la tendencia a sufrir reacciones de esterificación. Este fenómeno puede estar asociado a que los polímeros se comportan como aislantes frente al calor. Con el aumento del espesor de la muestra, la variación de temperaturas en el interior es mayor (hay focos de alta temperatura que favorecen las reacciones de esterificación) generando una mayor dispersión en las propiedades. Así, se demostró que el espesor de la muestra a secar es un factor importante a tener en cuenta (dado que en principio el PET reciclado no sufrió alteraciones frente a un secado IR).

En resumen, quedó en evidencia que un uso estratégico del horno IR para secado se alcanza con materiales de bajo espesor, en los cuales se minimiza la presencia de reacciones de esterificación. Es necesario mantener las condiciones de operación en 40 minutos y 1900 W para impedir la presencia de hidrólisis y el consecuente deterioro de las propiedades del PET. Además, dado que el horno permite variar tiempo y potencia, puede continuarse el estudio para extrapolar su aplicación al secado de otros polímeros.

En forma complementaria, a lo largo de este proyecto final se pudo comprobar la sensibilidad de los ensayos de fractura para detectar procesos degradativos en el PET, frente a la insensibilidad de ensayos convencionales de flexión en 3 puntos. Los resultados de los ensayos de flexión en 3 puntos no mostraron variaciones frente a la cantidad de ciclos de procesamiento ni a la técnica de secado. En contraposición, los ensayos de fractura denotaron valores muy similares en cuanto a tenacidad a la fractura de muestras secadas con distintas técnicas, pero con una marcada diferencia en el mecanismo de falla. Estas diferencias en mecanismos de falla se asocian a los procesos de transesterificación que se producen en muestras gruesas de PET expuestas a radiación IR.

Adicionalmente, se realizaron pruebas mediante termoformado de rPET y se comprobó que el material reciclado resulta apto para dicha aplicación, pudiendo reinsertarse en el mercado como bandejas o platos, entre otras geometrías que ofrece dicha técnica de conformado.

Como cierre del presente trabajo final se llevó a cabo un análisis económico del ahorro energético que conlleva el uso del horno IR en contraparte con el uso de un horno industrial. Este cálculo se realizó a escala laboratorio, pero brinda un primer indicio de su potencial como innovación tecnológica en la industria polimérica. El horno IR consume solo un 23% de la energía necesaria que requiere un secado tradicional. Aunque este estudio debería ser complementado en un futuro con análisis del ciclo de vida, el resultado es muy interesante dado que no solo se reducen costos energéticos, sino también se reducen tiempos operativos, lo cual incrementaría la productividad. Es por ello que la tecnología de secado IR puede llegar a tomar mucha importancia en la industria plástica, dado que como se vio a lo largo de este trabajo final, permite secar de forma

Alonso Yamila Ailen

eficiente PET virgen y reciclado utilizando las condiciones de operación adecuadas, lo que genera un abanico muy amplio de oportunidades.

9. Bibliografía:

1. Campos Marego, Gabriela, Cruces, Joaquin. OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE RECICLADO DE PET A PARTIR DEL USO DE UN METODO DE SECADO NO CONVENCIONAL [Tesis de grado]. Facultad de Ingeniería, UNMDP; 2022.
2. Nisticò R. Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry. *Polymer Testing*. 1 de octubre de 2020;90:106707.
3. Wu H, Lv S, He Y, Qu JP. The study of the thermomechanical degradation and mechanical properties of PET recycled by industrial-scale elongational processing. *Polymer Testing*. 1 de agosto de 2019;77:105882.
4. Oladele IO, Okoro CJ, Adelani SO, Agbeboh NI, Betiku OT. Current application of recycled waste plastics as a sustainable materials: A review on availability, processing and application. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 15 de abril de 2024;08927057241248040.
5. Huysman S, De Schaepmeester J, Ragaert K, Dewulf J, De Meester S. Performance indicators for a circular economy: A case study on post-industrial plastic waste. *Resources, Conservation and Recycling*. 1 de mayo de 2017;120:46-54.
6. Demets R, Van Kets K, Huysveld S, Dewulf J, De Meester S, Ragaert K. Addressing the complex challenge of understanding and quantifying substitutability for recycled plastics. *Resources, Conservation and Recycling*. 1 de noviembre de 2021;174:105826.
7. Ensinck MG. Basural PET: en la Argentina se tiran 12 millones de botellas de plástico por día [Internet]. [citado 13 de septiembre de 2022]. Disponible en: <https://www.cronista.com/informacion-gral/Basural-PET-en-la-Argentina-se-tiran-12-millones-de-botellas-de-plastico-por-dia-20170201-0026.html>
8. Sang T, Wallis CJ, Hill G, Britovsek GJP. Polyethylene terephthalate degradation under natural and accelerated weathering conditions. *European Polymer Journal*. 5 de agosto de 2020;136:109873.
9. S. Venkatachalam, Shilpa G. Nayak, Jayprakash V. Labde, Prashant R. Gharal, Krishna Rao, Anil K. Kelkar. Degradation and Recyclability of Poly (Ethylene Terephthalate).
10. Paci M, La Mantia FP. Competition between degradation and chain extension during processing of reclaimed poly(ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*. 1 de enero de 1998;61(3):417-20.
11. Ayah Alassali, Caterina Picuno, Zhi Kai Chong, Jinyang Guo, Roman Maletz, Kerstin Kutcha. Towards higher quality of recycled plastics: limitations from the materials's perspective. *Sustainability* 2021. 30 de noviembre de 2021;
12. Marczak H. Energy Inputs on the Production of Plastic Products. *J Ecol Eng*. 1 de septiembre de 2022;23(9):146-56.
13. Badía JD, Vilaplana F, Karlsson S, Ribes-Greus A. Thermal analysis as a quality tool for assessing the influence of thermo-mechanical degradation on recycled poly(ethylene terephthalate). *Polymer Testing*. 1 de abril de 2009;28(2):169-75.

14. ASTM D3418-15 - Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry [Internet]. [citado 27 de junio de 2023]. Disponible en: <https://webstore.ansi.org/standards/astm/astmd341815>
15. Wunderlich B. CHAPTER I - The Structure of Macromolecules. En: Wunderlich B, editor. *Macromolecular Physics* [Internet]. Academic Press; 1973 [citado 1 de septiembre de 2022]. p. 1-20. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780127656014500068>
16. D1238 - 04 | Normas AENOR [Internet]. [citado 27 de junio de 2023]. Disponible en: <https://tienda.aenor.com/norma-astm-d1238-04-033372>
17. ASTM D790 | 3-point flexure test plastics [Internet]. [citado 27 de junio de 2023]. ASTM D790 | 3-point flexure test plastics. Disponible en: <https://www.zwickroell.com/industries/plastics/thermoplastics-and-thermosetting-molding-materials/3-point-flexure-test-astm-d790/>
18. Arhant M, Gall ML, Gac PYL. Fracture test to accelerate the prediction of polymer embrittlement during aging – Case of PET hydrolysis. *Polymer Degradation and Stability*. 1 de febrero de 2022;196:109848.
19. Norma ASTM E 1820-99a01. 1996.
20. Clutton EQ. ESIS TC4 experience with the essential work of fracture method. En: Williams JG, Pavan A, editores. *European Structural Integrity Society* [Internet]. Elsevier; 2000 [citado 27 de junio de 2023]. p. 187-99. (Fracture of Polymers, Composites and Adhesives; vol. 27). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566136900800187>
21. Pardo T, Marchal Y, Delannay F. Essential work of fracture compared to fracture mechanics—towards a thickness independent plane stress toughness. *Engineering Fracture Mechanics*. 1 de marzo de 2002;69(5):617-31.
22. Sammon C, Yarwood J, Everall N. An FT–IR study of the effect of hydrolytic degradation on the structure of thin PET films. *Polymer Degradation and Stability - POLYM DEGRAD STABIL*. 31 de enero de 2000;67:149-58.
23. Smith B. *Infrared Spectroscopy of Polymers, VIII: Polyesters and the Rule of Three*. 1 de octubre de 2022;37:25-8.
24. Schyns ZOG, Shaver MP. Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review. *Macromolecular Rapid Communications*. 2021;42(3):2000415.
25. Nitta KH, Takayanagi M. Role of tie molecules in the yielding deformation of isotactic polypropylene. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1999;37(4):357-68.
26. Berg D, Schaefer K, Koerner A, Kaufmann R, Tillmann W, Moeller M. Reasons for the Discoloration of Postconsumer Poly(ethylene terephthalate) during Reprocessing. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2016;301(12):1454-67.
27. Hydrolytic Degradation of Polyethylene Terephthalate by Cutinase Enzyme Derived from Fungal Biomass—Molecular Characterization. *Biointerface Res Appl Chem*. 20 de abril de 2021;12(1):653-67.

28. Fujioka Y. Infrared Emission Spectroscopy and Its Application to Analyze Non-smooth Metallic Materials Surface. NIPPON STEEL TECHNICAL REPORT. 2011;(100):7.

10. Anexo

Publicaciones:

En revistas científicas internacionales:

- On the use of a novel infrared drying technique to optimize PET recycling process, G. Campos, J. Cruces, Y. Alonso, V. Pettarin, A. Costantino; *Journal of Material Cycles and Waste Management (JMCW)*, en revisión.
- Influence of a novel drying technique on the global performance of recycled and virgin PET, G. Campos, F. Morales, Y. Alonso, A. Costantino, V. Pettarin, en revisión.

En congresos internacionales:

- Influence of a novel drying technique on the mechanical performance of recycled and virgin PET, G. Campos, F. Morales, Y. Alonso, V. Pettarin, and A. Costantino, *International Conference on Polymer Process Innovation | PPI 2023*, (13-15)/9/2023, Guimaraes, Portugal.

Journal of Material Cycles and Waste Management

On the use of a novel infrared drying technique to optimize PET recycling process

--Manuscript Draft--

Manuscript Number:					
Full Title:	On the use of a novel infrared drying technique to optimize PET recycling process				
Article Type:	Original Article				
Corresponding Author:	Maria Alejandra Costantino INTEMA: Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnologia de Materiales ARGENTINA				
Corresponding Author Secondary Information:					
Corresponding Author's Institution:	INTEMA: Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnologia de Materiales				
Corresponding Author's Secondary Institution:					
First Author:	Maria Alejandra Costantino				
First Author Secondary Information:					
Order of Authors:	Maria Alejandra Costantino Gabriela Campos Joaquin Cruces Yamila Alonso Valeria Pettarin				
Order of Authors Secondary Information:					
Funding Information:	<table border="1"> <tr> <td>INTEMA</td> <td>Not applicable</td> </tr> <tr> <td>CONICET</td> <td>Dr. Maria Alejandra Costantino</td> </tr> </table>	INTEMA	Not applicable	CONICET	Dr. Maria Alejandra Costantino
INTEMA	Not applicable				
CONICET	Dr. Maria Alejandra Costantino				
Abstract:	<p>Processing at high temperature in presence of moisture is the principal cause of hydrolysis reactions of ester groups in polyethylene terephthalate (PET). These chemical changes affect the performance of the polymer, deteriorating it. The drying stage is usually the limiting stage in the recycling cycle as it takes several hours depending on the drying method. Technology such as infrared (IR) radiation may be an alternative drying method to save both time and energy. The biggest difference of IR drying compared to the conventional techniques is the place of heat generation. IR drying generates heat directly within the material it strikes, optimizing the heat efficiency in the drying process. However, the impact that IR radiation may have on the properties of polymeric materials is not yet known. Through this work, the viability of changing the drying stage to IR technology in the processing of recycled PET is evaluated. It was observed that the rate of water extraction by IR is higher than in a conventional oven, obtaining stability in the humidity value at 40 minutes, which represents a reduction in the drying time of almost 80%. IR do not degrade the material, making the recycled material suitable for thermoforming.</p>				
Suggested Reviewers:	<p>Celina Bernal UBA: Universidad de Buenos Aires cbernal@fi.uba.ar She is an expert in polymers and processing</p> <p>Julio Viana Universidade do Minho Instituto de Materiais: Universidade do Minho jcv@dep.uminho.pt He is an expert in polymers and processing</p>				

[Click here to view linked References](#)

On the use of a novel infrared drying technique to optimize PET recycling process

Gabriela C. Campos, Joaquin Cruces, Yamila Alonso, Valeria Pettarin, M. Alejandra Costantino*

Institute of Materials Science and Technology (INTEMA), University of Mar del Plata – CONICET, Av. Colon 10850, 7600 Mar del Plata, Argentina

ABSTRACT

Processing at high temperature in presence of moisture is the principal cause of hydrolysis reactions of ester groups in polyethylene terephthalate (PET) which lead to the formation of carboxyl acid, and hydroxyl ethyl ester chain ends. These chemical changes affect both viscosity and mechanical properties of the polymer, deteriorating its performance. The drying process is then essential when processing polyesters. Moreover, the drying stage is usually the limiting stage in the recycling cycle as it takes several hours depending on the drying method. Technology such as infrared (IR) radiation may be an alternative drying method to save both time and energy. The biggest difference of IR drying compared to the conventional techniques is the place of heat generation. The most widely used system to remove moisture consists of letting the plastic granules pass through a current of hot air in a stove. On the other side, IR drying generates heat directly within the material it strikes, optimizing the heat efficiency in the drying process. However, the impact that IR radiation may have on the microstructure and subsequently on the properties of polymeric materials is not yet known. Through this work, the viability of changing the drying stage to IR technology in the processing of recycled PET is evaluated. Physical and chemical properties as well as mechanical and fracture behavior were. It was observed that the rate of water extraction is higher than in a conventional oven, obtaining stability in the humidity value at 40 minutes, which represents a huge reduction in the drying time of almost 80%. Morphological and rheological results showed that drying by IR do not degrade the material, and mechanical, fracture and processing properties remained almost similar, making the recycled material suitable for thermoforming.

Key words: polyester recycling, infrared technology, mechanical recycling, mechanical properties

INTRODUCTION

It is well known that PET has an enormous mechanical recycling potential due to its capability to maintain its mechanical properties even after being re-processed several times (Frounchi, 1999). Besides, the process of recycling PET uses up to only 30% of the energy consumed in the production of the virgin resin (Santos and Pezzin, 2003). However, its potential recyclability is limited mainly due to thermal degradation processes, which occur during typical mechanical processing techniques such as extrusion or injection molding, being thermal oxidation the main source of PET degradation (Naït-Ali et al., 2011). High temperature in presence of moisture is the principal cause of hydrolysis reactions of ester groups, which lead to the formation of carboxyl acid and hydroxyl ethyl ester chain ends in polyesters. A small moisture content produces a catastrophic drop of the molecular weight with increasing residence time in a processing machine (Scheirs, 1998; Zimmermann, 1984). These macromolecular changes affect both viscosity and mechanical properties of the polymer (López et al., 2014), having a big impact specially in

1
2
3
4 fracture properties (Arhant et al., 2022). In particular, recycled PET usually reaches its moisture saturation
5 threshold, i.e., it absorbs as much moisture as possible. This is because wastes are in contact with liquids
6 and other residues for a long period, and their final disposal is not carried out under controlled conditions.
7 It is then obvious that the drying stage is the key stage when re-processing PET. Moreover, this is the
8 longest stage of the recycling cycle. Most of processing techniques use conventional drying techniques for
9 virgin or recycled PET based on stoves or vacuum assisted ovens at 150°C, with drying times of several
10 hours, ranging from 4 to 24 hs (Evstatiev et al., 2002; López et al., 2014; Van Kets et al., 2019). Thermal
11 drying is one of the most known and energy-intensive techniques for removing moisture from a solid.
12 Adapting drying requirements and market demand may be a difficult commitment relationship to balance,
13 so energetic efficiency is very desirable in the design and operation of a drying unit (Dhib, 2007). It is then
14 very striking that being drying such an important step in PET processing, no novel drying methods have
15 been studied yet.
16
17
18
19

20 Technology such infrared (IR) radiation may be an alternative method that could save both time and
21 energy consumption during drying. Infrared radiation as an electromagnetic kind of wave (wavelengths
22 ranging from 0.8 to 100 mm) has features suitable to dry different materials (Dhib, 2007). The biggest
23 difference of IR drying compared to the conventional techniques is where the heat is generated. IR drying
24 generates heat directly within the material it strikes. Thus heat is consumed only by material heating and
25 it is not dispersed in the air, that means heat flows from the materials core to the surrounding air with a
26 temperature gradient as a driven force, accelerating the moisture expulsion, therefore optimizing the
27 process (Chua and Chou, 2003). In fact, there are some reports showing interest in drying technologies
28 such as infrared radiation and microwaves over the last two decades, and are currently being used in
29 different industries. In the case of microwave drying, although some authors claim that drying times are
30 reduced, homogeneity in heat distribution is difficult to achieve (Anjos et al., 1994). In addition, it may
31 not be viable for recycled materials since they may contain minimal traces of metallic products. Drying by
32 infrared radiation is reported not only in the drying of food products and fruits (Chua and Chou, 2003;
33 Fasina et al., 1998; Ranjan et al., 2002), but also in the pulp and paper industries (Kuang et al., 1994;
34 Lampinen et al., 1991; Seyed-Yagoobi and Noboa, 2003), textile industry (Broadbent et al., 1998; Cote et
35 al., 1990; Dhib et al., 1994), and in the drying of minerals (Hasatani et al., 1988; Hashimoto et al., 1991;
36 Hashimoto and Kameoka, 1999). However, there are still not enough studies of how the application of IR
37 drying technology may affect polymeric materials, despite the fact that some companies already offer
38 their IR technology ovens to polymer industries, ignoring that IR radiation may modify the polymer
39 structure (Kinnan et al., 2022; Urbanová et al., 2006; Vogt, 2007). Being IR heat generation a localized
40 phenomenon and polymers insulating materials, there may appear points of heat concentration that
41 could degrade these materials, what would be a disadvantage of IR drying. Another important feature in
42 the case of PET is that IR drying may have a better efficiency in crystallizing PET than conventional ovens.
43 This would be an advantage since the presence of crystals diminishes the rate of hydrolytic degradation,
44 because they act as a barrier to further absorption of humidity and oxygen diffusion (Allen et al., 1991;
45 Pirzadeh et al., 2007). It is then evident that even though the word “drying” is very familiar to most people,
46 yet the fundamental understanding of drying and the application of its different types remain challenging
47 (Kinnan et al., 2022).
48
49
50
51
52
53
54
55
56

57 Through this work, the viability of changing the drying stage to IR technology in the processing of recycled
58 PET is evaluated. To this aim, an IR drying oven was custom made. The effect on physical and chemical
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4 properties as well as on mechanical and fracture behavior was evaluated in order to assess the effect of
5 changing the drying technology.
6
7

8 9 **EXPERIMENTAL**

10 11 **Materials**

12
13 The recycled material was obtained from green bottles manually collected from urban solid wastes, and
14 denoted here as rPET. This material was trituated in a 3HP grinding machine (PC-180 from Fabro
15 Argentina), and cleaned by typical industrial methods with water, caustic soda and low-foam surfactant
16 detergent with constant agitation to ensure a homogenous cleaning. Since undried PET is not possible to
17 be processed, rPET was exposed to two different drying methods: conventional and IR ovens – that will
18 be explained in what follows – and samples were named rPET-E and rPET-IR respectively.
19
20

21 22 **Drying stage**

23
24 Drying was carried out at a temperature ranging between 165 °C and 175 °C to guarantee the fully
25 crystallization of the PET, a condition that avoids the material to absorb extra moisture once the drying
26 stage is finished (Damayanti and Wu, 2021).
27

28
29 Conventional drying refers here to the use of a drying oven, where the material is maintained at a
30 controlled constant temperature. In this work, conventional drying was carried out in a Memmert
31 Universal oven (model UFE 500).
32

33
34 An infrared drying oven was built ad hoc for this specific study (see Figure 1). The material in the form of
35 flakes or pellets is fed through a gate placed in the front of the oven. Once the material enters, and the
36 gate is closed, it is irradiated with infrared waves from a 2000 watt with a 220 V lamp (Model: IRK 13168Z),
37 calibrated to generate a temperature inside the material close to 170 °C (crystallization point of PET). The
38 oven can also be calibrated for other temperatures and intensities depending on its use in different
39 materials and/or requirements. Temperature is controlled by a specific sensor and control system, which
40 estimates the temperature of the material from instantaneous measurements and a pre-loaded
41 calibration curve. Infrared waves excite water molecules in the wet polymer, causing them to vibrate and
42 diffuse through the material, thus drying the polymer. The homogeneity of the irradiation is guaranteed
43 by the oven rotation system that meets the required speed parameters for the particular case of PET
44 drying, but also allows a higher or lower rotation speed, if necessary (Vogt, 2007).
45
46
47
48
49

50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
Insert Figure 1

Figure 1. Scheme and characteristics of the ad-hoc built infrared oven including the location of the IR lamp

66 67 **Physical characterization**

68
69 Thermal characterization was carried out by differential scanning calorimetry in a DSC Pekin Elmer model
70 Pyris 1, heating from 40°C to 300°C at 10°C/min. The crystallinity was calculated as:
71
72
73
74
75

1
2
3
4
5
6
7
8
9

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H^0} \quad \text{equation 1.}$$

Where ΔH is the apparent enthalpy of fusion per gram of composite and ΔH^0 is the heat of fusion of 100% crystalline PET, which is 140 J g⁻¹ (Wunderlich, 1973).

10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Rheological performance of materials was evaluated in an Anton Paar rheometer, Physica MCR301 at 280°C with a gap between parallel plates of 1 mm. Melt index determination was carried out to complete the characterization, since it has been claimed to be related to PET degradation (Makkam and Harnnarongchai, 2014). Tests were carried out following ASTM D 1238 (“Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer,” n.d.), in an Instron brand equipment, model MF10, using a weight of 2.16 Kg at 250 °C.

In all test, at least 3 samples were evaluated.

Mechanical and fracture characterization

Uniaxial tensile tests at high temperature

In order to evaluate the suitability of the recycled material dried by IR for thermoforming processing, uniaxial tensile tests were carried out at 100 °C. Test temperature was chosen taking into account the temperature at which analog plates are usually shaped by thermoforming (Morris, 2017). Tests were performed at 10 mm/min in an INSTRON EMIC Model 23-50 dynamometer following ASTM D 638 (“Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics,” n.d.). Type V specimens of 9.53 x 63.5 mm were extracted from 1 mm compression molded plaques (typical thickness of plates used in thermoforming molding) subjected to the two types of drying mentioned above. A minimum of 5 specimens were tested for each condition. The yield stress (σ_f) and Young's modulus (E) were determined from stress-strain curves (σ - ϵ). The yield stress (σ_f) of a material is defined as that point in which an irreversible, non-recoverable deformation occurs, and in this study it was estimated from the intersection of a line parallel to the initial slope of the curve displaced at 0.2% deformation.

Flexural tests

Flexural tests were carried out at room temperature in an INSTRON EMIC Model 23-50 dynamometer at 1.8 mm/min following ASTM D 790 (“Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials,” n.d.). At least five 51x13x1 mm samples from each plate were tested. Flexural modulus of elasticity (E_b) was estimated by drawing a tangent to the initial portion of the load-strain curve, and according to:

$$E_b = \frac{L^3 \cdot m}{4 \cdot b \cdot d^3} E \quad \text{equation 2.}$$

Where L is the length between supports (span), b is the width of the specimen, d is the thickness of the specimen and m the slope of the line tangent to the linear portion of the load-displacement curve.

Fracture characterization

Investigations related to mechanical properties usually empathized in conventional mechanical characterization, i.e., tensile and impact tests (Izod or Charpy), but these tests are not always sensitive to

1
2
3
4 microstructural modifications. On the other side, fracture toughness, an essential design parameter, is
5 indicative of the material resistance to fracture in the presence of a sharp crack, which is not completely
6 avoidable in the processing of a polymeric material. In an attempt to deeply evaluate any possible
7 degradation produced by IR drying, fracture tests were performed to rPET dried by both methods. In fact,
8 it has been found that fracture tests also provide interesting information to detect and understand
9 degradation mechanisms, even in early stages of aging (Arhant et al., 2022).

10
11
12 Fracture characterization was carried out on mode I double edge-notched tensile specimens (DENT) cut
13 out from 1 mm thick plaques (nominal width $W = 40$ mm, nominal crack to depth ratio $a/W = 0.5$, and
14 nominal length $S = 80$ mm). Sharp notches were introduced by scalpel-sliding a razor blade having an on-
15 edge tip radius of $13 \mu\text{m}$ with a Ceast Notchvis notching machine. Test were performed at a crosshead
16 speed of 1 mm/min and room temperature in an Instron EMIC Model 23-50 dynamometer. At least five
17 specimens of each condition were tested.

18
19
20
21 Fracture toughness was evaluated by means of the J-Integral method following ASTM E1820 (“Standard
22 Test Method for Measurement of Fracture Toughness,” n.d.). The J-Integral value at instability, based on
23 Elastic Plastic Fracture Mechanics (EPFM) principles, was previously used to evaluate the toughness of
24 materials that presented load-displacement curves with a sudden drop in load at the fracture point (J_c),
25 that is, a quasi-brittle failure behavior (Iglesias Montes et al., 2020). Under a non-linear elastic behavior
26 regime and for DDENT specimens with deep notches ($a/W=0.5$), J_c can be evaluated through:

$$J_c = \frac{\eta \cdot U_{tot}}{B \cdot (W - a)} \quad \text{Equation 3.}$$

27
28
29
30
31
32 Where U_{tot} is the fracture energy up to the point of instability, that is, the area under the load-
33 displacement curve, B is the thickness of the analyzed samples and η is a geometric factor that for DDENT
34 specimens is expressed as (Grellman and Langer, 2017):

$$\eta = -0.06 + 5.99 \left(\frac{a}{W}\right) - 7.42 \left(\frac{a}{W}\right)^2 + 3.29 \left(\frac{a}{W}\right)^3 \quad \text{Equation 4.}$$

41 RESULTS

42 Optimization of drying stage

43
44 To optimize the drying stage, drying by both conventional oven and IR oven was studied. Curves of lost
45 moisture percentage vs. isothermal time (at constant drying temperature) were made to obtain the
46 threshold time above which the moisture of the sample does not vary, i.e., the optimal drying time. rPET
47 samples of 20 gr were put inside each oven, removed and weighed every 15 minutes to obtain the average
48 water loss for each time. The percentage of lost moisture (%L) was calculated as the weight lost by each
49 sample, according to:

$$\%L = \frac{(m_{tot} - m_d)}{m_s} 100 \quad \text{Equation 5.}$$

50
51
52
53
54
55
56
57 Where m_{tot} corresponds to the weight of the sample plus the initial sample holder, m_d to the weight of
58 the sample together with the sample holder after being in the oven a determined time, m_s to the weight

1
2
3
4 of the initial sample. Tests were finished when 4 equal points, i.e. a plateau in lost moisture curve, were
5 obtained. Curves of lost moisture percentage vs. drying time can be seen in Figure 2.
6
7
8

9
10 Insert Figure 2.a and 2.b

11 **Figure 2.** Lost moisture vs drying time for both studied drying methods. a) Conventional drying. b) IR drying
12
13
14

15 Optimal drying time in conventional oven was observed to be 180 minutes. At larger times, the percentage
16 value of lost moisture becomes constant and it does not present a significant change that justifies a longer
17 drying time. This is consistent with reported results that states that optimal time of drying for PET is
18 between 3 and 4 hours (Badía et al., 2009; Paci and La Mantia, 1998). Regarding IR drying, a higher rate
19 of water extraction was observed, obtaining a constant humidity value of 40 minutes. This result which
20 represents a huge reduction in the drying time of almost 80%, could be explained recalling the basis of IR
21 technology. IR technology imparts heat within the material core in a more localized and efficient way,
22 since the heat generation occurs within the material, and the air inside the oven does not present a large
23 temperature variation. On the other hand, in conventional drying the generated heat increases in a
24 homogeneous way both the air and the material to be dried in the oven. Thus, in IR drying there is a
25 temperature gradient that drives the humidity to be extracted faster than there is not present in
26 conventional drying. This result is very promising since process times could be highly reduced positively
27 influencing total recycling costs.
28
29
30
31

32 **R-PET characterization**

33
34 With the aim of evaluating a possible degradation of rPET induced by IR drying, an extensive chemical,
35 thermal, rheological and mechanical characterization was performed on rPET after being dried by
36 conventional oven and IR dryer after 210 min and 40 min respectively, being these the optimal drying
37 times as determined in the previous section.
38
39

40 Thermal and rheological results are depicted in Figure 3 and Table 1. Figure 3 shows that complex viscosity
41 remains almost the same throughout the analyzed range for the recycled material dried by both methods.
42 Besides, rPET presents similar MI values, regardless of the type of drying used. Both results indicate that
43 IR drying did not induce changes in the viscosity of the recycled material which is directly related to
44 polymer molecular weight (Makkam and Harnnarongchai, 2014), i.e., it could be claimed that no
45 remarkable changes in averaged-molecular weight were induced by IR drying. As previously said, a change
46 in molecular weight is related to a change in chain length. If the polymer undergoes some type of
47 degradation that produces chain cleavage, this would be reflected in its viscosity (Makkam and
48 Harnnarongchai, 2014). It can also be seen in table 1 that there is no change in percentages of crystallinity
49 between samples dried by different methods. Analogously to viscosity, the percentage of crystallinity can
50 be considered as a parameter sensitive to polymer degradation. It is been reported that an increase in
51 crystallinity was observed when degradation occurred due to the scission of previously entangled chains
52 in the amorphous regions having sufficient mobility to crystallize (Allen et al., 1991). This result reinforces
53 the idea that the IR drying does not generate any type of degradation to the recycled material.
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Insert Figure 3

Figure 3. Rheological curves of rPET dried by both methods.

Table 1. Thermal and rheological results

PET	MI (g/10min)	Crystallinity (%)
RPET-E	25.52 ± 11.12	27.7 ± 4.02
RPET-IR	26.13 ± 9.82	28.01 ± 2.98

Regarding mechanical properties, typical flexural and tensile curves are shown in figure 4, and related parameters are listed in table 2. Curves are characterized by an initial linear portion followed by a change in slope that is related to the permanent or plastic deformation. Flexural modulus (extracted from the lineal part) do not show important differences between the samples dried by both methods. This result indicates that the IR drying technology does not induce any type of change in the elastic behavior of the recycled material at room temperature, which is in agreement with physical characterization. Tensile stress-strain curves of rPET at 100°C show homogeneous deformation during the initial part of the tests, with constant increase in load with increasing deformation. After reaching a maximum, corresponding to the beginning of necking in the specimen, further extension of the neck causes load drop followed by breakage. Similar percentage of deformation and maximum load were observed for rPET dried by both techniques: deformation at break reaches values between 40 and 50%, and maximum load values are in the range of 8-12 MPa, being these values suitable for thermoforming (Morris, 2017). In addition, values of load and strain at break are similar of those reported for virgin PET (Campos and Cruces, 2022).

Insert Figure 4.a and 4.b

Figure 4. (a) Flexural and (b) tensile curves for RPET dried by both methods

Table 2. Mechanical and fracture parameters

PET	Tensile Deformation at break (%)	Tensile Maximum load (MPa)	Flexural modulus (GPa)	Fracture toughness (N/mm)
RPET-E	46,4 ± 7,1	11,5 ± 3,0	7.00 ± 0.76	81.59 ± 14.84
RPET-IR	42,9 ± 3,3	10,7 ± 1,6	7.10 ± 1.4	83.21 ± 9.79

Also in fracture tests rPET exhibited semi-ductile behavior regardless the used drying technique, showing similar curves, maximum load levels and failure displacements, as observed in Figure 6. Curves are typical

1
2
3
4 of a semi-ductile regime, with an initial linear elastic portion followed by a maximum in the curve where
5 the initiation of crack opening occurs followed by a pseudo-stable propagation of the crack. Toughness
6 evaluated in terms of J_c are shown in table 2. It can be observed that IR drying does not significantly modify
7 neither the type of behavior nor the toughness values.
8
9

10
11
12 Insert Figure 5

13
14 **Figure 5.** Load vs Displacement fracture curves of the rPET dried by both methods
15

16
17
18 Figure 6 summarizes the main properties analyzed in this work. Each vertex of the hexagon refers to each
19 property. It is seen that the material subjected to infrared radiation did not suffer any type of significant
20 change in its properties, whether talking about mechanical, morphological or rheological ones, ruling out
21 that the generation of localized heat together in the presence of water, do not produce any additional
22 hydrolysis reactions. These chemical reactions, as explained above, are the main responsible for the PET
23 degradation. An important point to highlight is that the observed dispersion of the evaluated properties
24 is typical of recycled materials due to their heterogeneous nature (Echeverria et al., 2022; Rosales et al.,
25 2020). The positive feature of our study is that it was not observed an increase in this dispersion due to
26 the change in the drying method. Moreover, the values' dispersion was lower for the material exposed to
27 IR drying, which implies that the drying was more homogeneous than in the conventional oven.
28
29
30
31

32
33 Insert Figure 6

34
35 **Figure 6.** Comparison of microstructural and mechanical properties of RPET dried by both techniques
36

37 38 39 **Energy consumption analysis**

40
41 In order to quantify the economic and environmental impact of both drying methods, a comparison
42 between electrical consumption of the commercial stove (Memmert brand model UFE 550) and the IR
43 custom oven was made. To calculate raw electrical consumption of each drying method, the whole energy
44 consumption – ignition, stabilization stage (arrival at operating temperature), and drying stage itself – was
45 taking into account. Electricity consumption was estimated in terms of kWh, as seen in Table 3. The power
46 of the conventional oven was taken from its technical sheet. The IR lamp used defined the power of the
47 IR oven. The power is multiplied by the total time of operation of each equipment to assess total
48 consumption. It can be seen in table 3 that there are no significant differences between the ignition and
49 stabilization times in both ovens. However, the energy consumption during the drying stage is much lower
50 for the IR oven, as it was expected. This is because drying by IR is much faster and more efficient. As a
51 consequence, the implementation of this equipment on an industrial scale would also generate a
52 significant reduction in the production costs of parts made with rPET, since it implies a much lower energy
53 cost.
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Table 3. Energy consumption comparison between both drying techniques

Drying	Stabilization time (min)	Drying time (min)	Total operating time (min)	Power (W)	Consumption (KWh)
Stove UFE 550	15	210	225	2200	8.25
IR Oven	17	40	57	2000	1.9

CONCLUSIONS

Through this work, the viability of changing the drying stage to IR technology in the processing of thin scrap of recycled PET bottles was evaluated. A functional and economical IR drying oven was custom made on a laboratory scale, with the possibility of scaling it to an industrial scale. The built oven effectively dried the recycled material with a reduction of drying time of 80% in comparison with the drying time in a conventional convection oven. Being IR heat generation a localized phenomenon and polymers insulating materials, there may appear points of heat concentration that could degrade these materials. Then the effect on physical and chemical properties as well as on mechanical and fracture behavior was evaluated in order to assess the effect of IR radiation on the polyester. It was found that it did not significantly modify the morphology nor the mechanical properties of thin scrap of recycled PET. Through this work, it was also highlighted that the use of IR technology cannot only reduce the drying time but it can also imply significant savings in energy consumption. . It is important to highlight that the dispersion of the evaluated properties diminished with the change of the drying stage to IR technology, indicating that a more homogeneous process occurred. Obtained results are promising for the implementation of a circular economic model for this type of urban solid waste.

References

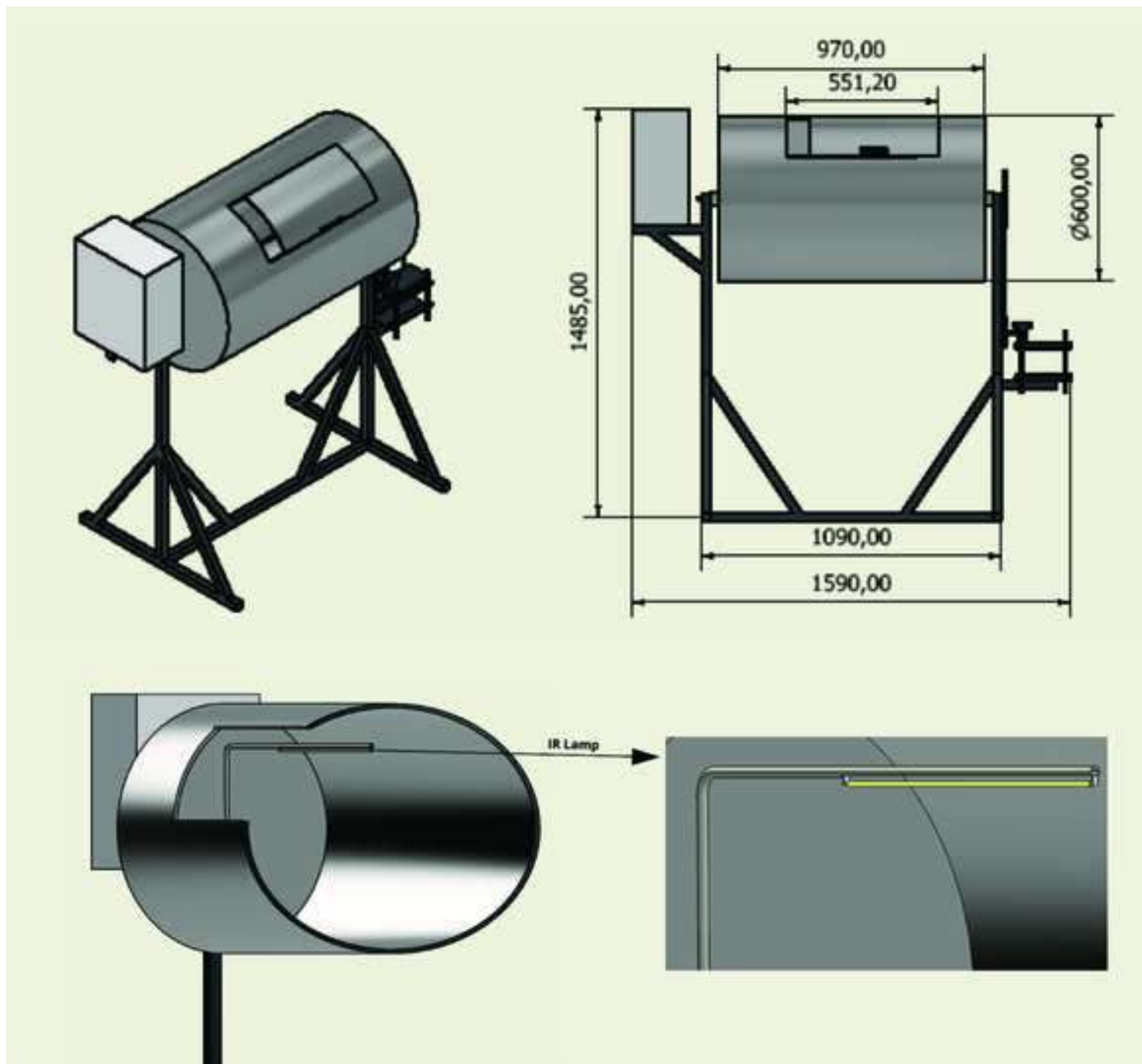
- Allen, N.S., Edge, M., Mohammadian, M., Jones, K., 1991. Hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate): Importance of chain scission versus crystallinity. *European Polymer Journal* 27, 1373–1378. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(91\)90237-I](https://doi.org/10.1016/0014-3057(91)90237-I)
- Anjos, C.A.R., Faria, J.A.F., Marsaioli, A., 1994. Continuous Microwave Drying of Polyethylene Terephthalate (PET), in: Yano, T., Matsuno, R., Nakamura, K. (Eds.), *Developments in Food Engineering: Proceedings of the 6th International Congress on Engineering and Food*. Springer US, Boston, MA, pp. 796–798. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2674-2_259
- Arhant, M., Gall, M.L., Gac, P.-Y.L., 2022. Fracture test to accelerate the prediction of polymer embrittlement during aging – Case of PET hydrolysis. *Polymer Degradation and Stability* 196, 109848. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109848>
- Badía, J.D., Vilaplana, F., Karlsson, S., Ribes-Greus, A., 2009. Thermal analysis as a quality tool for assessing the influence of thermo-mechanical degradation on recycled poly(ethylene terephthalate). *Polymer Testing* 28, 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2008.11.010>

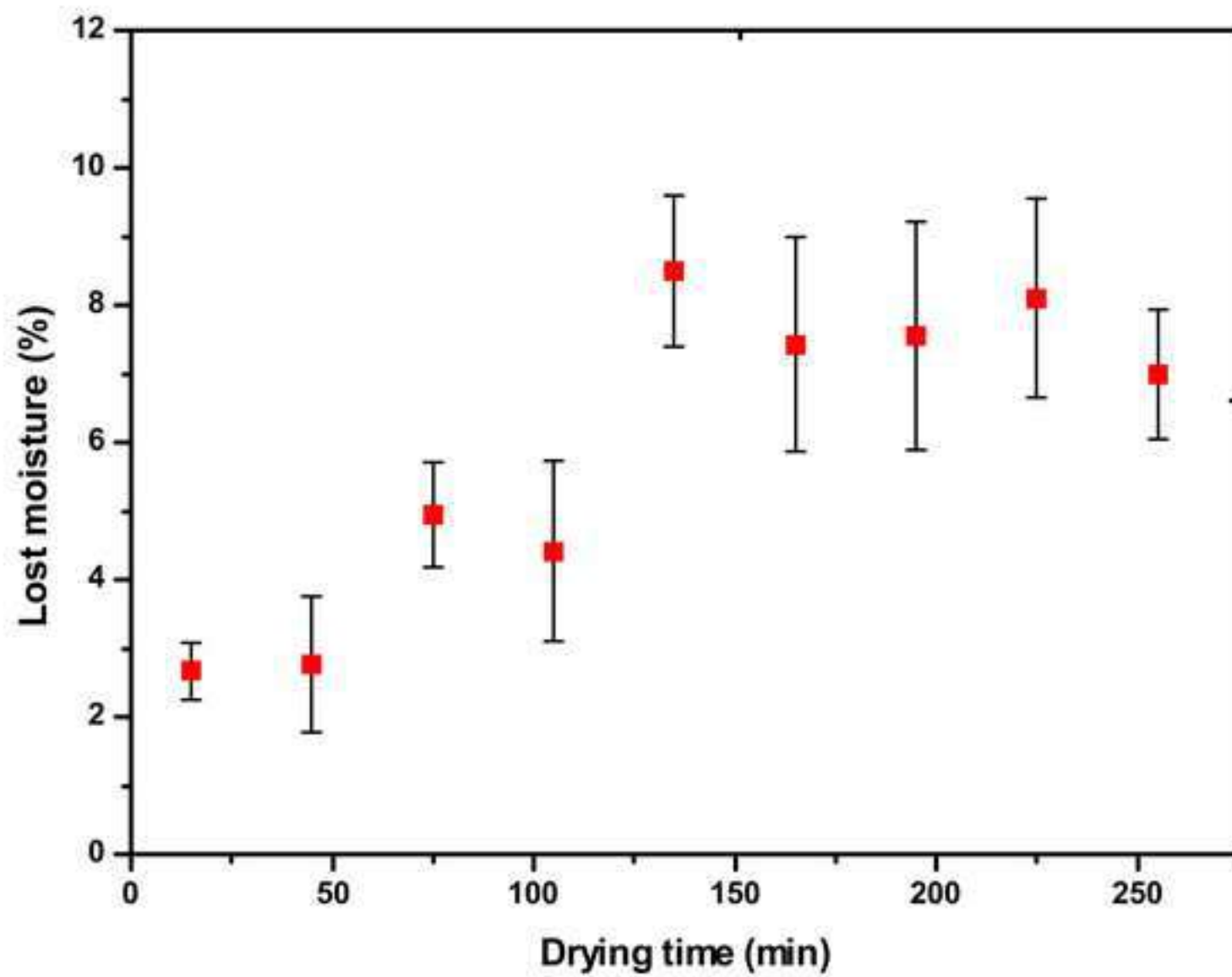
- 1
2
3
4 Broadbent, A., Thérien, N., Zhao, Y., 1998. Comparison of the Thermal Fixation of Reactive Dyes on
5 Cotton Using Infrared Radiation or Hot Air | Industrial & Engineering Chemistry Research.
6 Industrial & Engineering Chemistry Research 37, 1781–1785. <https://doi.org/10.1021/ie970570g>
7
8 Campos, G., Cruces, J., 2022. Optimización del proceso de reciclado de PET a partir del uso de un
9 método de secado no convencional (Engineering Thesis). University of Mar del Plata, Mar del
10 Plata, Argentina.
11 Chua, K.J., Chou, S.K., 2003. Low-cost drying methods for developing countries. Trends in Food Science &
12 Technology 14, 519–528. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2003.07.003>
13
14 Cote, B., Broadbent, A.D., Therien, N., 1990. Modélisation et simulation du séchage en continu des
15 couches minces par rayonnement infrarouge. The Canadian Journal of Chemical Engineering 68,
16 786–794. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450680508>
17
18 Damayanti, Wu, H.-S., 2021. Strategic Possibility Routes of Recycled PET. Polymers 13, 1475.
19 <https://doi.org/10.3390/polym13091475>
20
21 Dhib, R., 2007. Infrared Drying: From Process Modeling to Advanced Process Control. Drying Technology
22 25, 97–105. <https://doi.org/10.1080/07373930601160908>
23
24 Dhib, R., Broadbent, A.D., Thérien, N., 1994. Modeling and simulation of the drying of thin sheets in a
25 continuous infrared dryer. The Canadian Journal of Chemical Engineering 72, 894–905.
26 <https://doi.org/10.1002/cjce.5450720517>
27
28 Echeverria, T., Rosales, C., Palazzo, G., Pettarin, V., 2022. Viability of milk pouch recycling into monolayer
29 blown films. Sustainable Materials and Technologies 32, e00412.
30 <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2022.e00412>
31
32 Evstatiev, M., Fakirov, S., Krasteva, B., Friedrich, K., Covas, J.A., Cunha, A.M., 2002. Recycling of
33 poly(ethylene terephthalate) as polymer-polymer composites. Polymer Engineering & Science
34 42, 826–835. <https://doi.org/10.1002/pen.10994>
35
36 Fasina, O.O., Tyler, R.T., Pickard, M.D., 1998. Modelling the Infrared Radiative Heating of Agricultural
37 Crops. Drying Technology 16, 2065–2082. <https://doi.org/10.1080/07373939808917512>
38
39 Frounchi, M., 1999. Studies on degradation of PET in mechanical recycling. Macromolecular Symposia
40 144, 465–469. <https://doi.org/10.1002/masy.19991440142>
41
42 Grellman, W., Langer, B., 2017. Deformation and Fracture Behaviour of Polymer Materials. Springer.
43
44 Hasatani, M., Itaya, Y., Miura, K., 1988. Hybrid Drying of Granular Materials by Combined Radiative and
45 Convective Heating. Drying Technology 6, 43–68. <https://doi.org/10.1080/07373938808916360>
46
47 Hashimoto, A., Hirota, K., Honda, T., Shimizu, M., Watanabe, A., 1991. Factors Influencing Constant
48 Drying Rate of Wet Granular Bed Irradiated by Infrared Radiation. Journal of Chemical
49 Engineering of Japan 24, 748–755. <https://doi.org/10.1252/jcej.24.748>
50
51 Hashimoto, A., Kameoka, T., 1999. Effect of Infrared Irradiation on Drying Characteristics of Wet Porous
52 Materials. Drying Technology 17, 1613–1626. <https://doi.org/10.1080/07373939908917640>
53
54 Iglesias Montes, M.L., Cyras, V.P., Manfredi, L.B., Pettarín, V., Fasce, L.A., 2020. Fracture evaluation of
55 plasticized polylactic acid / poly (3-HYDROXYBUTYRATE) blends for commodities replacement in
56 packaging applications. Polymer Testing 84, 106375.
57 <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106375>
58
59 Kinnan, T., Kondo, Y., Aoki, M., Inasawa, S., 2022. How do drying methods affect quality of films? Drying
60 of polymer solutions under hot-air flow or infrared heating with comparable evaporation rates.
61 Drying Technology 40, 653–664. <https://doi.org/10.1080/07373937.2020.1825291>
62
63 Kuang, H.-D., Thibault, J., Grandjean, B.P.A., Chen, R., 1994. Study of Heat and Mass Transfer During Ir
64 Drying of Paper. Drying Technology 12, 545–575. <https://doi.org/10.1080/07373939408959977>
65
66 Lampinen, M.J., Ojala, K.T., Koski, E., 1991. Modeling and measurements of infrared dryers for coated
67 paper. Drying technology (USA).

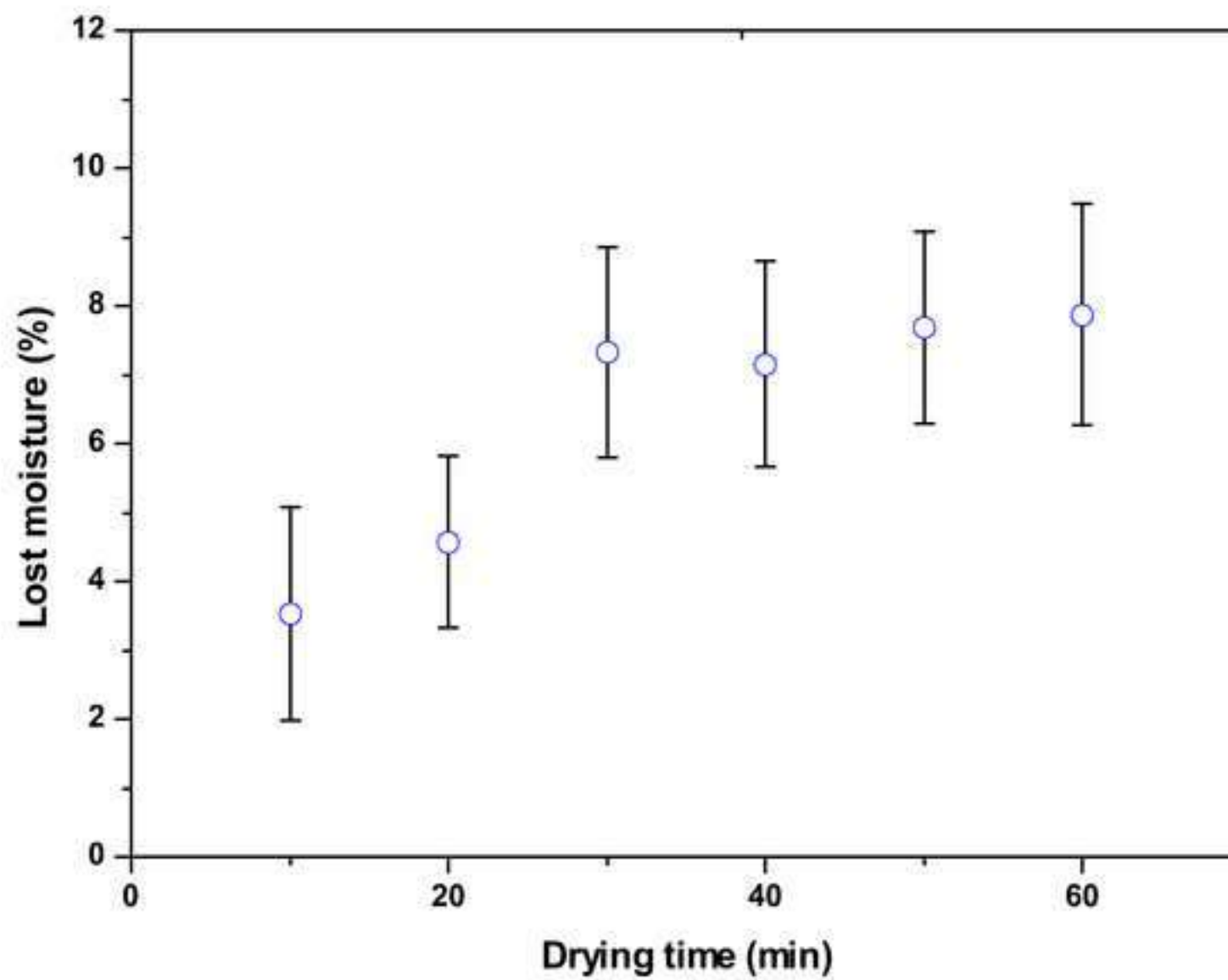
- 1
2
3
4 López, M. del M.C., Ares Pernas, A.I., Abad López, M.J., Latorre, A.L., López Vilariño, J.M., González
5 Rodríguez, M.V., 2014. Assessing changes on poly(ethylene terephthalate) properties after
6 recycling: Mechanical recycling in laboratory versus postconsumer recycled material. *Materials*
7 *Chemistry and Physics* 147, 884–894. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.06.034>
8
9 Makkam, S., Harnnarongchai, W., 2014. Rheological and Mechanical Properties of Recycled PET
10 Modified by Reactive Extrusion. *Energy Procedia, 11th Eco-Energy and Materials Science and*
11 *Engineering (11th EMSES)* 56, 547–553. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.191>
12
13 Morris, B.A., 2017. 11 - Thermoforming, Orientation, and Shrink, in: Morris, B.A. (Ed.), *The Science and*
14 *Technology of Flexible Packaging, Plastics Design Library*. William Andrew Publishing, Oxford, pp.
15 401–433. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-24273-8.00011-3>
16
17 Naït-Ali, L.K., Colin, X., Bergeret, A., 2011. Kinetic analysis and modelling of PET macromolecular changes
18 during its mechanical recycling by extrusion. *Polymer Degradation and Stability* 96, 236–246.
19 <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.11.004>
20
21 Paci, M., La Mantia, F.P., 1998. Competition between degradation and chain extension during processing
22 of reclaimed poly(ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability* 61, 417–420.
23 [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00227-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00227-9)
24
25 Pirzadeh, E., Zadhoush, A., Haghghat, M., 2007. Hydrolytic and thermal degradation of PET fibers and
26 PET granule: The effects of crystallization, temperature, and humidity. *Journal of Applied*
27 *Polymer Science* 106, 1544–1549. <https://doi.org/10.1002/app.26788>
28
29 Ranjan, R., Irudayaraj, J., Jun, S., 2002. Simulation of Infrared Drying Process. *Drying Technology* 20,
30 363–379. <https://doi.org/10.1081/DRT-120002547>
31
32 Rosales, C., Costantino, A., Palazzo, G., Bernal, C., Defacio Dutra, R., Pettarin, V., 2020. Influence Of
33 Different Copolymer Based Compatibilizers On Performance Of Pristine And Recycled PP/PE
34 Blends. *AML* 11, 20111572–20111572. <https://doi.org/10.5185/amlett.2020.111572>
35
36 Santos, P., Pezzin, S.H., 2003. Mechanical properties of polypropylene reinforced with recycled-pet
37 fibres. *Journal of Materials Processing Technology* 143–144, 517–520.
38 [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(03\)00391-1](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(03)00391-1)
39
40 Scheirs, J., 1998. *Polymer Recycling: Science, Technology and Applications*, Scheirs Polymer Science, 10
41 Volume Set. Wiley.
42
43 Seyed-Yagoobi, J., Noboa, H., 2003. Drying of Uncoated Paper with Gas-Fired Infrared Emitters—
44 Optimum Emitters' Location Within a Paper Machine Drying Section. *Drying Technology* 21,
45 1897–1908. <https://doi.org/10.1081/DRT-120026423>
46
47 Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness [WWW Document], n.d. URL
48 <https://www.astm.org/e1820-18.html> (accessed 7.10.23).
49
50 Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer [WWW
51 Document], n.d. URL <https://www.astm.org/d1238-10.html> (accessed 7.6.23).
52
53 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics [WWW Document], n.d. URL
54 <https://www.astm.org/d0638-14.html> (accessed 7.10.23).
55
56 Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical
57 Insulating Materials [WWW Document], n.d. URL <https://www.astm.org/d0790-17.html>
58 (accessed 7.10.23).
59
60 Urbanová, M., Šubrt, J., Galíková, A., Pola, J., 2006. IR laser ablative degradation of poly(ethylene
61 terephthalate): Formation of insoluble films with differently bonded CO groups. *Polymer*
62 *Degradation and Stability* 91, 2318–2323.
63 <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.04.016>
64
65 Van Kets, K., Delva, L., Ragaert, K., 2019. Structural stabilizing effect of SEBSgMAH on a PP-PET blend for
66 multiple mechanical recycling. *Polymer Degradation and Stability* 166, 60–72.
67 <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.012>

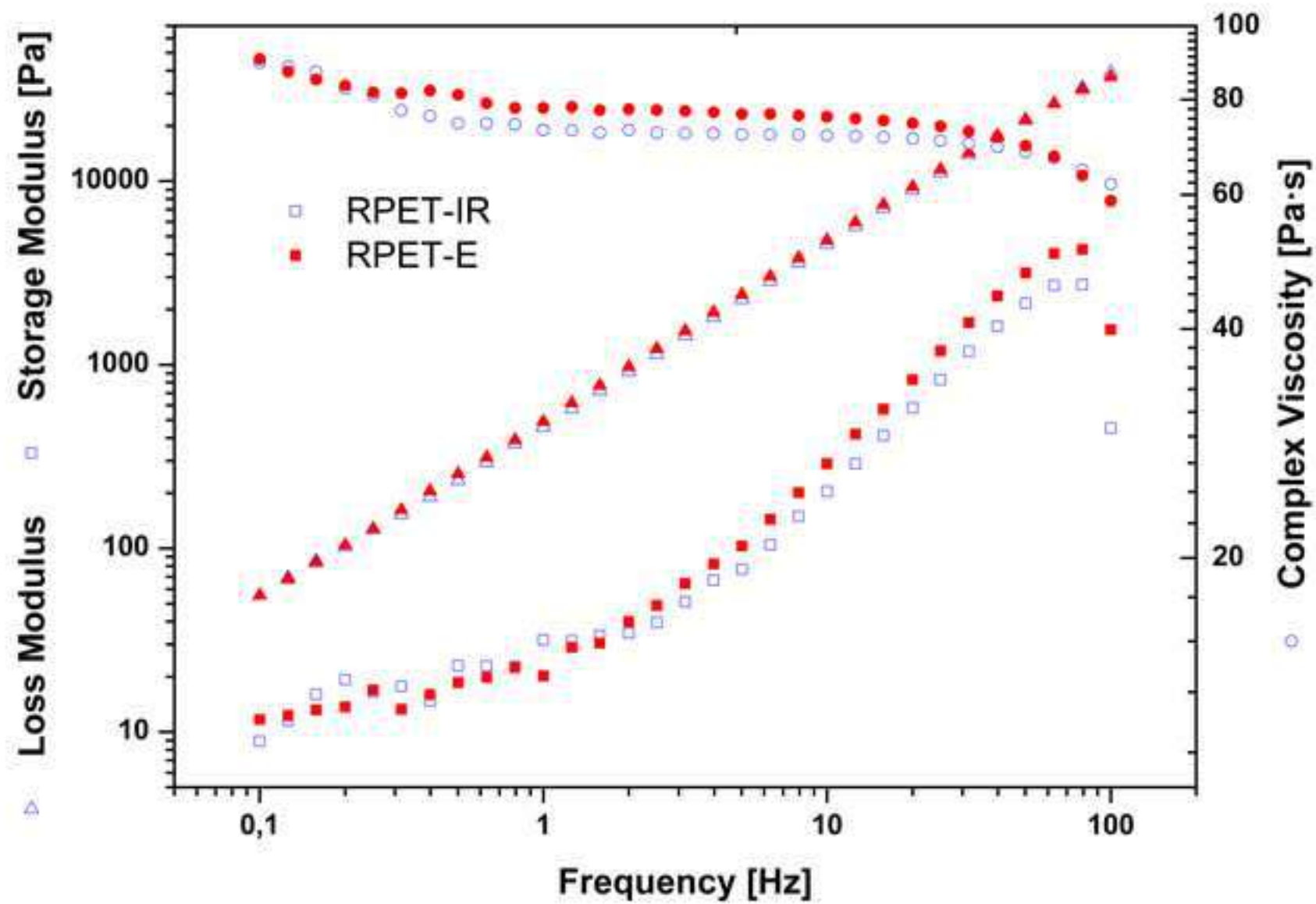
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

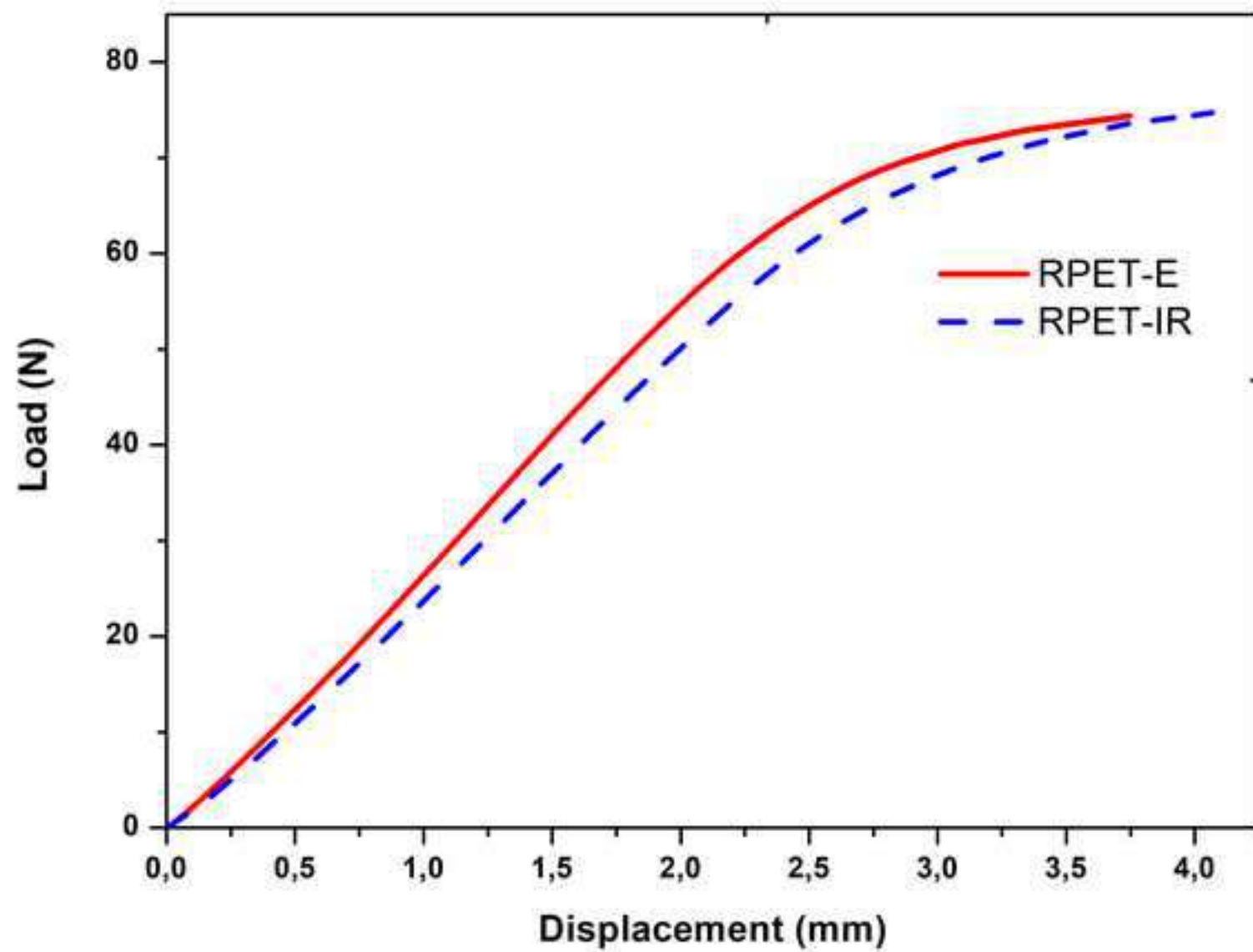
Vogt, M., 2007. Infrared drying lowers energy costs and drying times. *Plastics, Additives and Compounding* 9, 58–61. [https://doi.org/10.1016/S1464-391X\(07\)70131-9](https://doi.org/10.1016/S1464-391X(07)70131-9)
Wunderlich, B., 1973. *Macromolecular Physics* V1. Elsevier.
Zimmermann, H., 1984. Degradation and stabilization of polyesters, in: *Developments in Polymer Degradation - 5*. Applied Science Publishers, London, pp. 79–119.

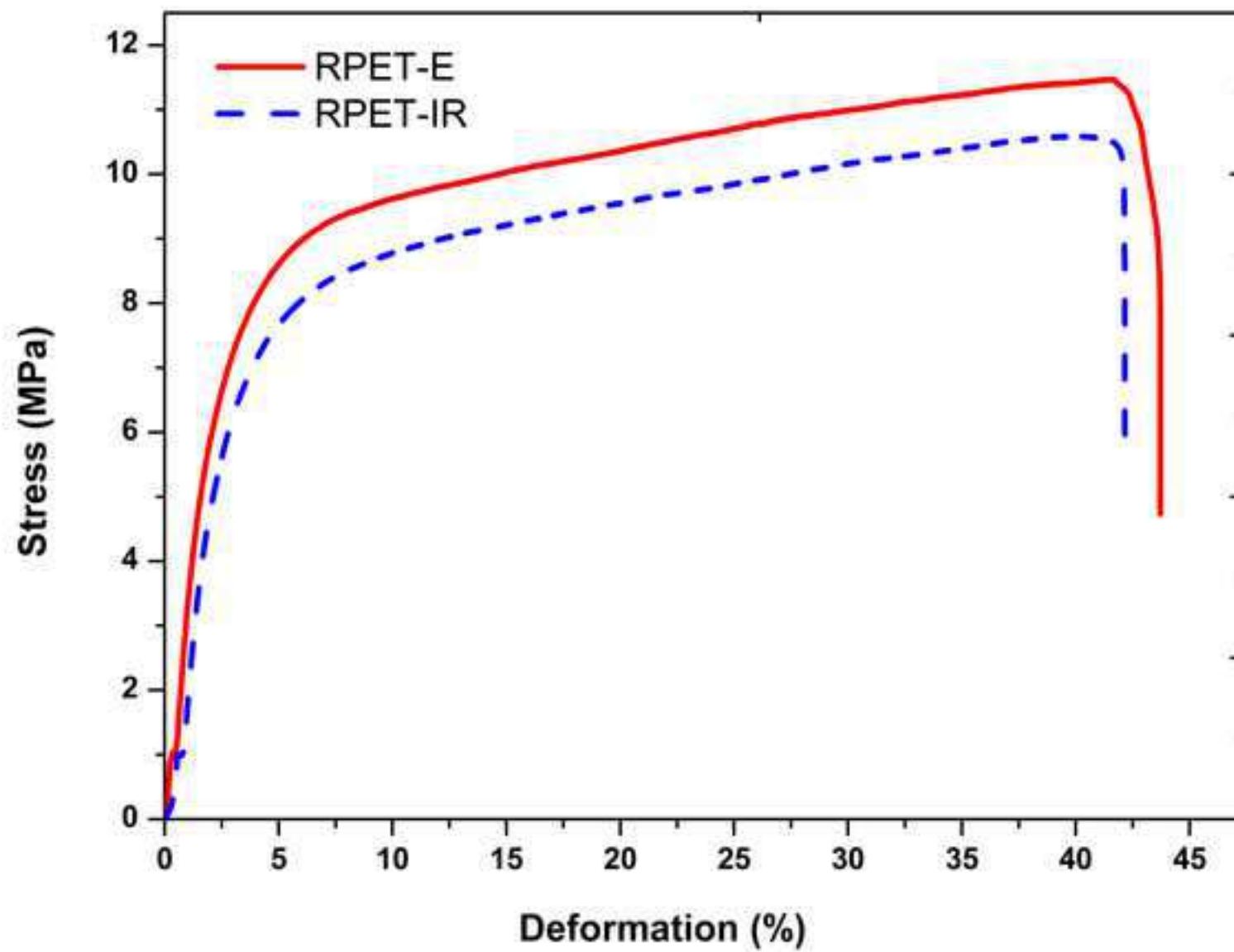


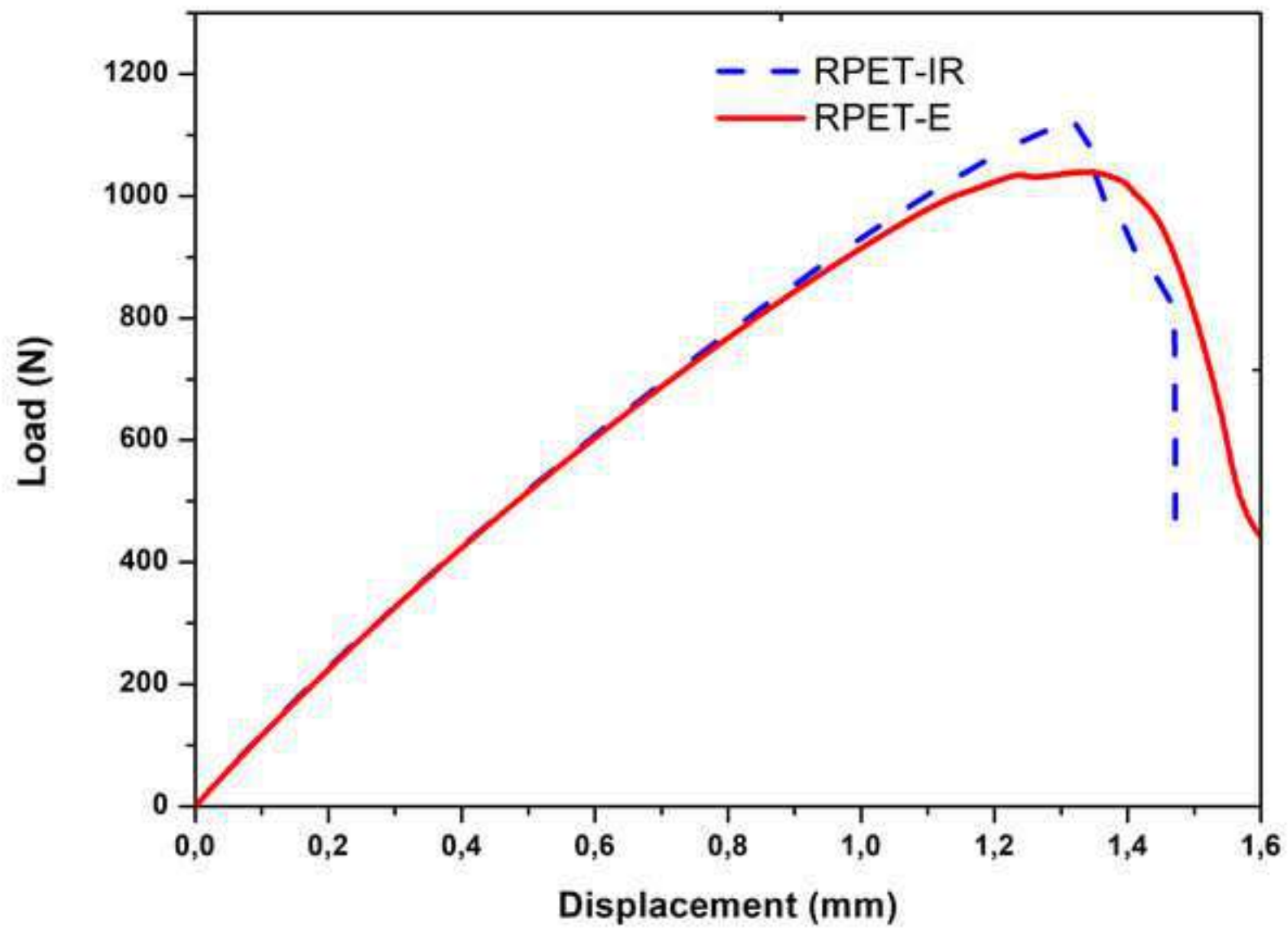


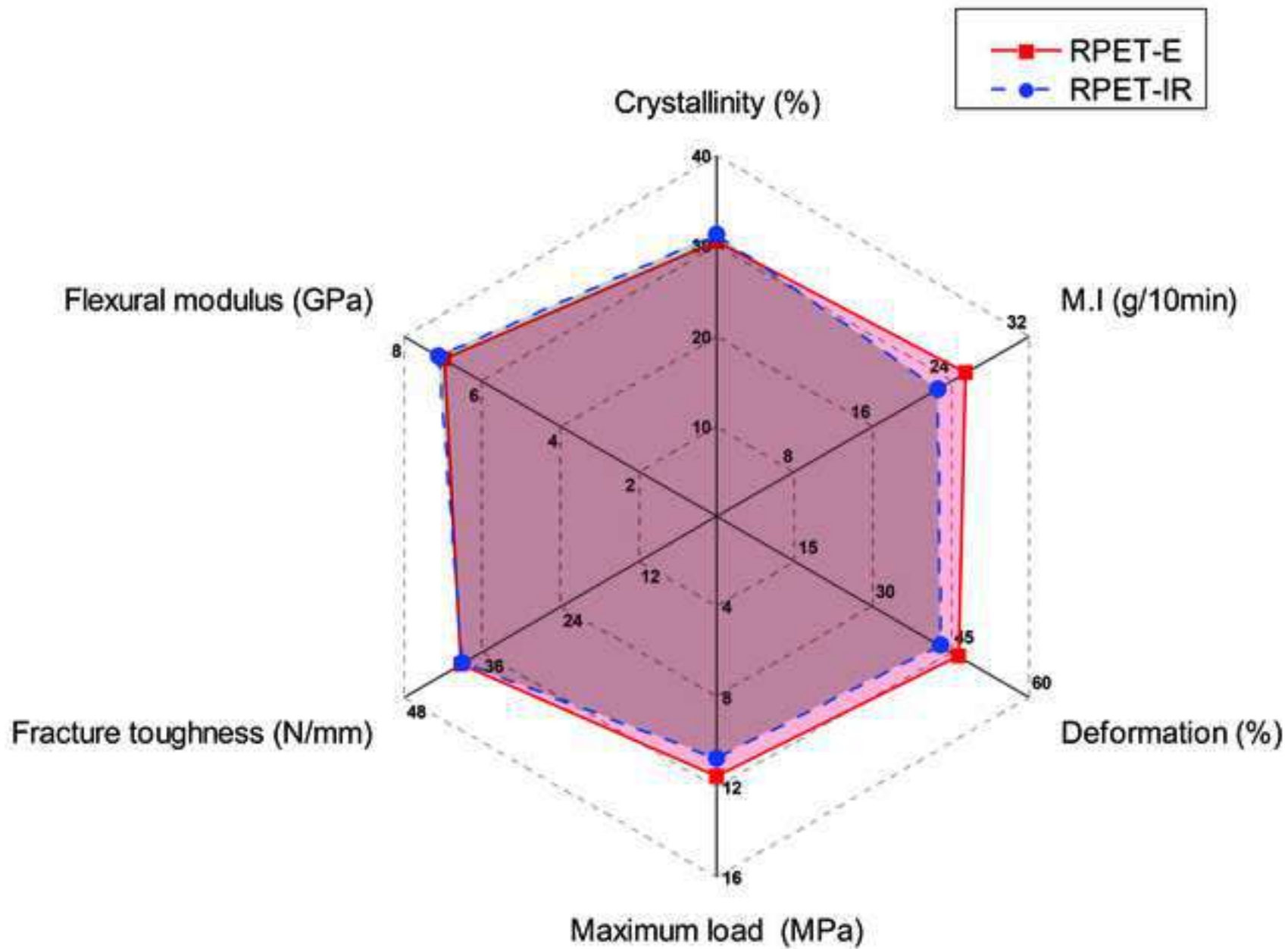














Click here to access/download
Supplementary Material
cover letter II.docx



Sustainable Materials and Technologies

Influence of sustainable infrared drying on the global performance of recycled and virgin PET --Manuscript Draft--

Manuscript Number:	
Article Type:	Research Paper
Section/Category:	Advanced manufacturing processes with reduced energy, water, and materials footprint
Keywords:	polyethylene terephthalate; mechanical recycling; fracture behavior; infrared technology
Corresponding Author:	Valeria Pettarin, Ph.D Materials Science and Technology Research Institute Mar del Plata, Buenos Aires ARGENTINA
First Author:	Gabriela Campos, Engineer
Order of Authors:	Gabriela Campos, Engineer Federico Morales, Engineer Yamila Alonso Maria Alejandra Costantino Valeria Pettarin, Ph.D
Abstract:	<p>Plastic materials are essential in modern societies, and their recycling is a very important step in the transition towards a circular economy. PET is currently considered one of the plastics with the greatest potential for recycling due to its good properties and ability to be processed by industrial methods. However, those processes may deteriorate PET properties, since they involve high temperatures and shear stresses that together with the presence of moisture (due to the strong hydrophilic nature of PET) can accelerate the thermal oxidation of the polymer with a corresponding loss in molecular weight. When working with recycled PET the excess moisture contained in the material may be higher. It is evident the huge importance of the drying stage in the processing of this resin. However, it has not been yet studied the influence of different techniques on the final mechanical properties of processed parts and on the processing cycle (time/costs). In this work, two drying techniques were applied: a conventional one in an oven widely used in the industry, and a novel one that uses infrared rays (which involved the construction of an infrared oven). The aim was to study their influence on the processing cycle, and mainly on the final mechanical properties of PET parts obtained from both virgin material and waste soda bottles. It was found that drying by infrared technology reduces drying time by 80% which implies a drastic reduction in total processing time for both types of PET (virgin and recycled). In addition, no significant differences were found in the conventional and non-conventional mechanical properties, but differences in the propagation mode under fracture were noticeable. These were found to be due to unintentional esterification reactions induced by IR radiation in thick materials, because of heat concentration. Nevertheless, these reactions may be avoided by using thinner materials.</p>
Suggested Reviewers:	Roberto Nisticò, Professor Università degli Studi di Milano roberto.nistico0404@gmail.com He has experience in PET in packaging industry Maria Victoria González Rodríguez Universidade da Coruña victoria.gonzalez.rodriguez@udc.es Experience in PET recycling and manufacturing K J Chua National University of Singapore

	<p>mpechuae@nus.edu.sg Knowledge of drying techniques</p>
	<p>Ho-Shing Wu Yuan Ze University cehswu@saturn.yzu.edu.tw Knowledge about PET processing and recycling</p>
	<p>Mael Arhant Ifremer Centre de Bretagne mael.arhant@ifremer.fr Expertise in fracture mechanics as a technique to evaluate degradation</p>
<p>Opposed Reviewers:</p>	



Mar del Plata, May 10th 2024

Dear Editor-in-Chief,

I am attaching our work entitled "*Influence of sustainable infrared drying on the global performance of recycled and virgin PET*" to be considered for publication in Sustainable Materials and Technologies.

Plastic waste is one of today's main environmental problems, due to rapid population growth, new society's consumption patterns and inefficient waste management policies. Even though thermoplastics are in theory easily recycled, and there is much done for thermoplastics' recycling process itself, recycling of polyesters has a critical stage, i.e. the drying step. Processing at high temperature in presence of moisture is the principal cause of hydrolysis reactions of ester groups in polyethylene terephthalate (PET) which lead to the formation of carboxyl acid, and hydroxyl ethyl ester chain ends. These chemical changes affect both viscosity and mechanical properties of the polymer, deteriorating its performance. Infrared (IR) drying may be a truly attractive drying alternative technique since IR radiation directly strikes the material's core removing water more effectively and quickly, thus reducing drying times considerably. However, the effect of this drying technology on global performance of the material should be assessed. Through this work, the viability of changing the drying stage to IR technology in the processing of virgin and recycled PET is evaluated. The effect on physical and chemical properties as well as on mechanical and fracture behavior was evaluated, and the effects of IR radiation assessed.

Our results demonstrate that drying by infrared technology reduces drying time by 80% which implies a drastic reduction in total processing time for both types of PET (virgin and recycled). In addition, no significant differences were found in the conventional and non-conventional mechanical properties, but differences in the propagation mode under fracture were noticeable. These were found to be due to unintentional esterification reactions induced by IR radiation in thick materials, because of heat concentration. Nevertheless, these reactions can be avoided by using thinner materials..

Hoping that this work will be of interest of Sustainable Materials and Technologies, with my best regards,

Prof. Valeria Pettarin
Institute of Materials Science & Technology
University of Mar del Plata

Highlights

- A novel technology to dry PET based on infrared radiation was successfully applied
- Drying time was optimized and reduced 80% when compared with conventional ovens
- Fracture toughness demonstrated to be very sensitive to detect polymer degradation
- IR radiation induced non desired esterification reactions in thick PET samples
- Esterification reactions can be avoided by using thin materials.

Influence of sustainable infrared drying on the global performance of recycled and virgin PET

Gabriela Campos, Federico Morales, Yamila Alonso, Alejandra Costantino and Valeria Pettarin*

Institute of Materials Science and Technology (INTEMA), University of Mar del Plata – CONICET,
Av. Colon 10850, 7600 Mar del Plata, Argentina

* Corresponding author e-mail: pettarin@fi.mdp.edu.ar

Acknowledgements

Authors would like to thank CONICET (PIP 11220200101126CO) and University of Mar del Plata (15/G657) for financial support.

Influence of sustainable infrared drying on the global performance of recycled and virgin PET

Abstract

Plastic materials are essential in modern societies, and their recycling is a very important step in the transition towards a circular economy. PET is currently considered one of the plastics with the greatest potential for recycling due to its good properties and ability to be processed by industrial methods. However, those processes may deteriorate PET properties, since they involve high temperatures and shear stresses that together with the presence of moisture (due to the strong hydrophilic nature of PET) can accelerate the thermal oxidation of the polymer with a corresponding loss in molecular weight. When working with recycled PET the excess moisture contained in the material may be higher. It is evident the huge importance of the drying stage in the processing of this resin. However, it has not been yet studied the influence of different techniques on the final mechanical properties of processed parts and on the processing cycle (time/costs). In this work, two drying techniques were applied: a conventional one in an oven widely used in the industry, and a novel one that uses infrared rays (which involved the construction of an infrared oven). The aim was to study their influence on the processing cycle, and mainly on the final mechanical properties of PET parts obtained from both virgin material and waste soda bottles. It was found that drying by infrared technology reduces drying time by 80% which implies a drastic reduction in total processing time for both types of PET (virgin and recycled). In addition, no significant differences were found in the conventional and non-conventional mechanical properties, but differences in the propagation mode under fracture were noticeable. These were found to be due to unintentional esterification reactions induced by IR radiation in thick materials, because of heat concentration. Nevertheless, these reactions may be avoided by using thinner materials.

Keywords: polyethylene terephthalate; mechanical recycling; fracture behavior; infrared technology.

1. Introduction

About 40% of thermoplastic polymeric materials are currently used in the packaging industry as wrappers and disposable consumer items, such as flexible films and rigid containers and bottles [1]. Regarding bottles, a large part of them is associated with the beverage market, especially carbonated (soda), which is practically monopolized by polyethylene terephthalate (PET). PET then occupies 7.7% of the European market (4 million tons), being the third most used polymer in the packaging industry [2]. It is well known that PET is a polyester resin that must be properly dried before processing to avoid hydrolysis reactions. These reactions occur at high temperature in the presence of water, causing the scission of ester groups in PET, which leads to the formation of carboxyl acid, and hydroxyl ethyl ester chain ends [3]. Hydrolysis may modify PET's processability and deteriorate its mechanical properties [4]. Besides, drying is one of the stages in the PET processing cycle that takes more time and consumes most energy. Reducing energy and production time are fundamental requirements of the current global industrial agenda, in which being environmentally responsible without losing competitiveness and being able to supply social demands is a priority. That is why reducing the energy consumption of each stage of the production cycle as much as possible is still a big challenge for the environmental engineering field.

According to the industrial drying methods used, the drying time is between 4 to 12 hours [4], while the final shaping could take only minutes. Although there are some studies about alternative drying methods such as microwave or vacuum technology, many of them are impractical in technical terms, they do not generate considerable reductions in drying time and/or their implementation in the industrial sector would require a large investment that would not be compensated by its performance.

An alternative that may be attractive in terms of drying time reduction and implementation in the PET processing industry is the use of infrared technology as a drying method. This technology is currently implemented in different industries such as food, paper industries, and several more [5–8]. However, it is not yet used on a massive scale for drying polymers. The principle of infrared drying is similar to microwaves, where the beam penetrates the material, exciting it and generating heat within it. The air inside the IR ovens remains at room temperature, so there is a temperature gradient between the irradiated material and the environment. That gradient drives the water to come out faster than in conventional drying ovens, in which the material core has to reach a certain temperature to start the water evaporation. In addition, IR technology could be more efficient in the crystallization of PET, a required condition to avoid the subsequent

absorption of water prior to processing [9]. However, the secondary effects that this technology could generate in the irradiated material should also be considered. To the authors knowledge, there are not yet studies which imply a complete characterization of PET dried by IR radiation, including complex tests that are more representative of real products situations and sensitive to possible processing side effects.

Then, the aim of this work is to evaluate the influence of infrared radiation on PET's performance. To this aim, samples of virgin and recycled PET were subjected to conventional and infrared drying, and then their morphological, mechanical and fracture properties were studied, and correlated.

2. Experimental

2.1. Materials and processing

A virgin PET (vPET), Laser+® AD650, especially used in the production of plastic bottles for carbonated beverages was used. Recycled PET (rPET) was obtained from post-consumer PET bottles. These bottles were grinded and washed following industrial recommendations.

Drying was carried out by two drying different methods: conventional and IR. Conventional drying refers to the use of a drying oven, where the material is maintained at a controlled constant temperature. In this work, conventional drying was carried out in a Memmert Universal oven (model UFE 500) for 3,5 hours [10] at 165 °C to guarantee the full crystallization of PE, a condition that avoids the material absorbing extra moisture once the drying stage is finished [9]. Drying time was selected based on previous determinations [10]. IR drying was carried out with an infrared drying oven built ad hoc, equipped with an IR 2000 W lamp (Model: IRK 13168Z). The homogeneity of the irradiation is guaranteed by the oven rotation system. Details of the oven design are depicted in Figure 1, and more details can be found elsewhere [10]. Drying was performed at 1000, 1500 and 1900 watt. To optimize the drying stage at each operation power, curves of lost moisture percentage vs. isothermal time were made. 20 gr vPET samples were put inside the oven, removed and weighed every 15 minutes. The percentage of lost moisture (%L) was calculated as the weight lost by each sample, according to:

$$\%L = \frac{m_t - m_d}{m_s} 100 \quad (1)$$

Where m_t corresponds to the weight of the sample plus the initial sample holder, m_d to the weight of the sample together with the sample holder after being in the oven for a determined time, and m_s to the weight of the initial sample. Tests were finished when 4 equal points, i.e. a plateau in lost moisture curve, were obtained. In this way the threshold time above which the moisture of the sample does not vary, i.e. the optimal drying time, was determined.

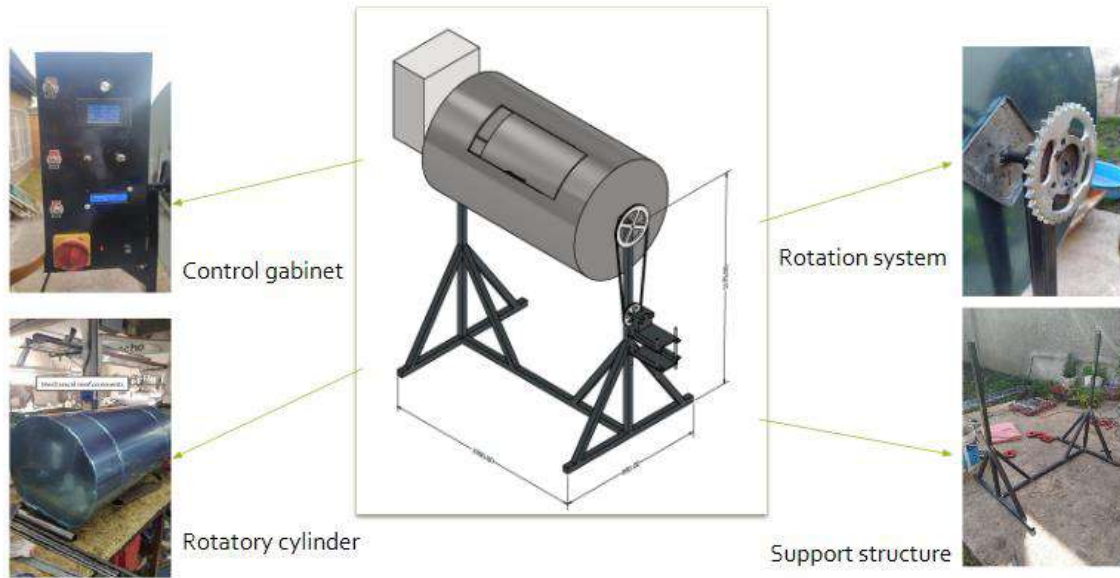


Figure 1. IR dryer schematic and parts

Dried materials were then compression molded in an E M S hydraulic press at 285°C and 45 kg/cm². Samples were named taking into account the type of material and the drying method as depicted in table 1.

Table 1. Samples nomenclature

sample name	material origin	drying technique
vPET-C	virgin	conventional
vPET-IR	virgin	IR
rPET-C	recycled	conventional
vPET-IR	recycled	IR

2.2. Physical characterization

Thermal characterization was carried out by differential scanning calorimetry in a DSC Pekin Elmer model Pyris 1, heating from 40°C to 300°C at 10°C/min. Crystallinity was determined by comparing the enthalpy of fusion extracted from the thermograms with a theoretical enthalpy of a 100% crystalline material. At least 3 samples of each material were evaluated.

Melt index (MI) has been claimed to be related to PET degradation [11]. Then MI tests were carried out following ASTM D 1238 in an Instron brand equipment, model MF10, using a weight of 2.16 Kg at 250 °C. Also at least 3 samples of each material were evaluated.

FTIR-ATR tests were carried out in a Nicolet 6700 Thermo Scientific device in the range of 4500-400 cm⁻¹ at room temperature (23 ± 2°C). This approach was undertaken to examine whether the chemical composition of PET undergoes changes due to the drying method.

2.3. Mechanical and fracture characterization

Flexural tests were carried out at room temperature in an INSTRON EMIC Model 23-50 dynamometer at 1.8 mm/min following ASTM D 790 [12]. At least five 51x13x1 mm samples from each material were tested. Flexural modulus of elasticity (E_b) was determined following standard recommendations.

Fracture characterization was carried out on mode I double edge-notched tensile specimens (DENT) cut out from 1 mm thick plaques (nominal width $W = 40$ mm, nominal crack to depth ratio $a/W = 0.5$, and nominal length $S = 80$ mm). Sharp notches were introduced by scalpel-sliding a razor blade having an on-edge tip radius of 13 μm with a Ceast Notchvis notching machine. Tests were performed at a crosshead speed of 1 mm/min and room temperature in an Instron EMIC Model 23-50 dynamometer. Fracture toughness was evaluated following ASTM E1820 [13]. The J-Integral value at instability, based on Elastic Plastic Fracture Mechanics (EPFM) principles, was previously used to evaluate the toughness of materials that presented load-displacement curves with a sudden drop in load at the fracture point (J_c), that is, a quasi-brittle failure behavior [14].

Under a non-linear elastic behavior regime and for DDENT specimens with deep notches ($a/W=0.5$), J_c can be evaluated through:

$$J_c = \frac{(\eta \cdot U_{tot})}{(B \cdot (W-a))} \quad (2)$$

Where U_{tot} is the fracture energy up to the point of instability, that is, the area under the load-displacement curve, B is the thickness of the analyzed samples and η is a geometric factor that for DDENT specimens is expressed as [15]:

$$\eta = -0.06 + 5.99 \left(\frac{a}{W}\right) - 7.42 \left(\frac{a}{W}\right)^2 + 3.29 \left(\frac{a}{W}\right)^3 \quad (3)$$

Post mortem fracture surfaces were observed in a FE SEM scanning electron microscope, Zeiss Brand, Model Crossbeam 350, operated at an acceleration voltage of 2 kV. Before observation, samples were coated with a thin copper layer (metallization) to prevent image distortion, increase electronic reflectivity, minimize damage caused by electronic bombardment, and eliminate static electricity from the material's surface.

3. Results and discussion

3.1. Optimization of the drying stage

Curves of lost moisture percentage of PET in IR oven vs. drying time for different operation power are depicted in Figure 2. It is clearly observed that the moisture loss for 1500 W and 1000 W is similar, and it increases for a power of 1900 W, which can be associated with a higher internal temperature in the polymer for the same residence time. In fact, the temperature achieved by PET inside the oven varied from 110°C at 100W, to 148°C at 1500 W and 160°C at 1900 W.

Likewise, stabilization in moisture loss was achieved for all cases at approximately 40 minutes, so this time was chosen as the optimal one to dry PET.

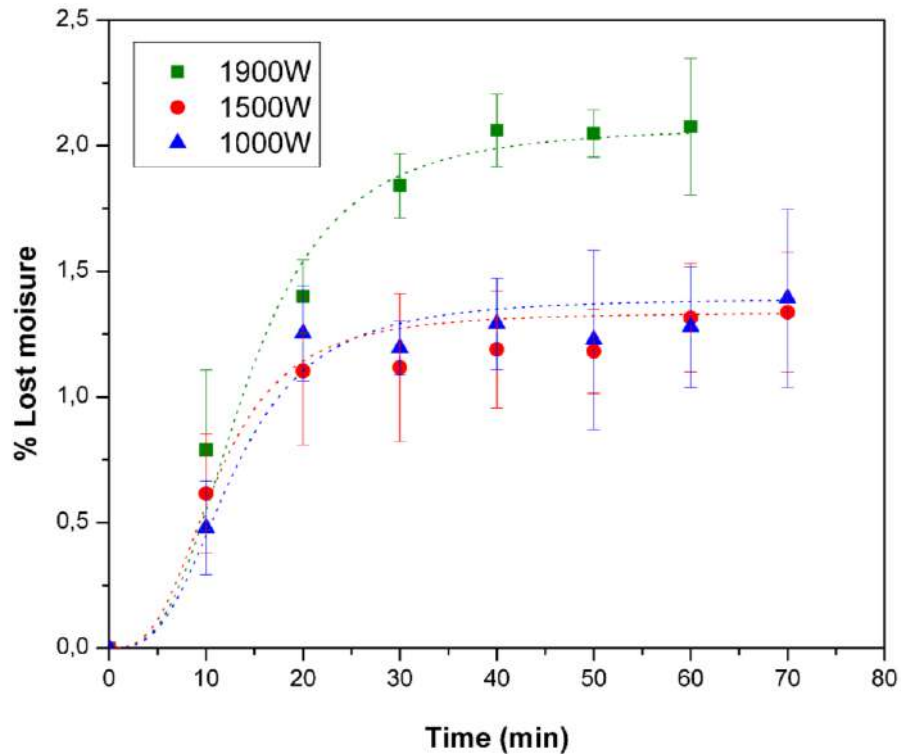


Figure 2. Lost moisture as a function of time for vPET dried in the IR oven at different power operations.

Dried samples were then compression molded, and their crystallinity evaluated, as it has been reported to be sensitive to degradation reactions in PET, such as hydrolysis [16]. Results are shown in Figure 3. A clear increase in crystallinity is observed with decreasing operation power. This increase in crystallinity has been pointed out when degradation occurred due to the scission of previously entangled chains in the amorphous regions having sufficient mobility to crystallize.

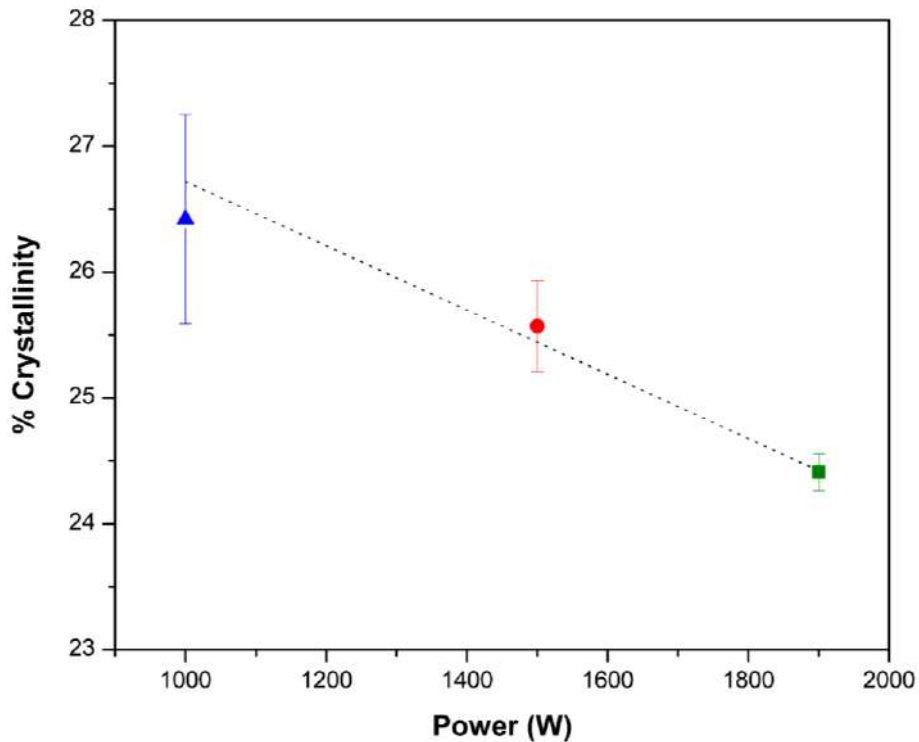


Figure 3. Crystallinity of vPET samples dried in the IR oven under different operation powers.

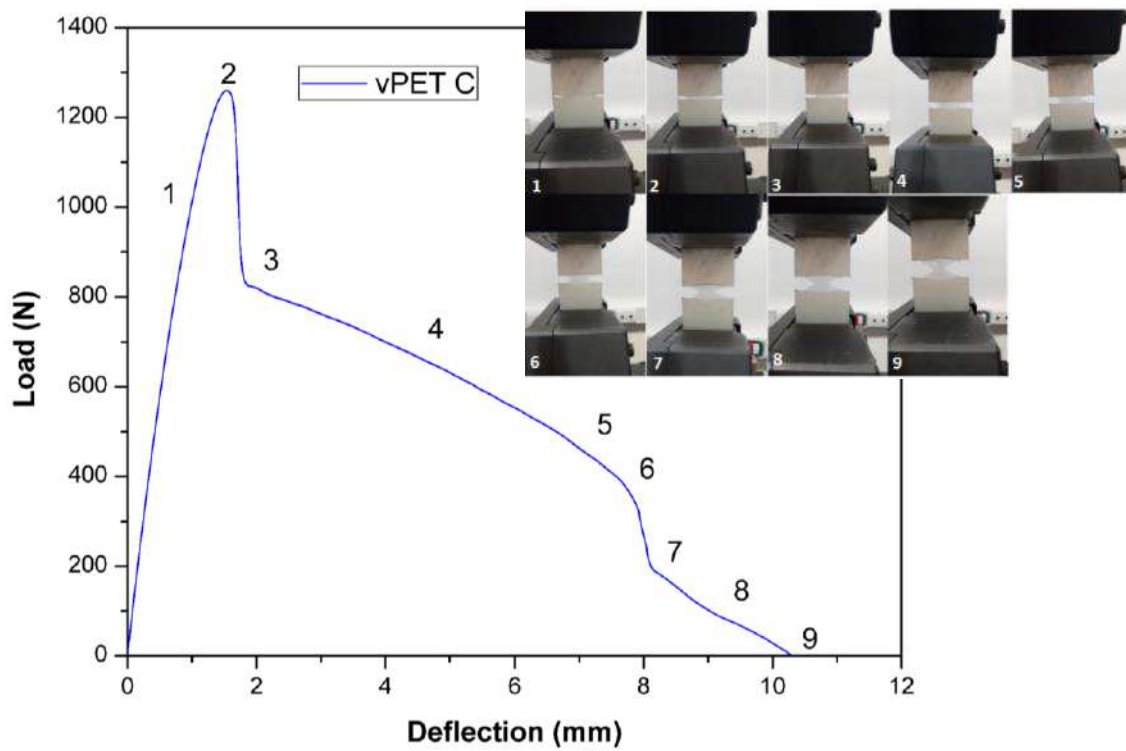
Our results then indicate that optimal operation parameters of the IR oven for PET are 40 minutes and 1900 W. Lower operation powers (which translate into lower polymer temperatures) or times are not enough to extract water from the polymer to prevent hydrolysis degradation reactions during subsequent processing.

3.2. Comparison of global performance

Table 2 presents a summary of the obtained results, both for virgin and recycled PET dried for 40 min in the IR oven and for 3,5 h in the conventional oven. It is easily seen that there is no substantial difference in the values of evaluated properties. Differences are within error intervals. The only difference is found in fracture toughness of vPET-C and vPET-IR. Moreover, a noticeable difference was observed between the fracture during the propagation stage of vPET-C and vPET-IR, as observed in Figure 4 in where typical load-displacement curves are displayed along with pictures of the samples during the tests.

Table 2. properties of vPET and rPET dried in conventional and IR ovens.

Sample	Cristallinity %	MFI (g/10min)	Flexural modulus (GPa)	Fracture Toughness (N/mm)
vPET-C	27 ± 2	31 ± 2	7 ± 2	93 ± 24
vPET-IR	24 ± 3	30 ± 6	7 ± 1	113 ± 20
rPET-C	28 ± 4	25 ± 11	7 ± 1	82 ± 15
rPET-IR	29 ± 3	27 ± 10	7 ± 1	83 ± 10



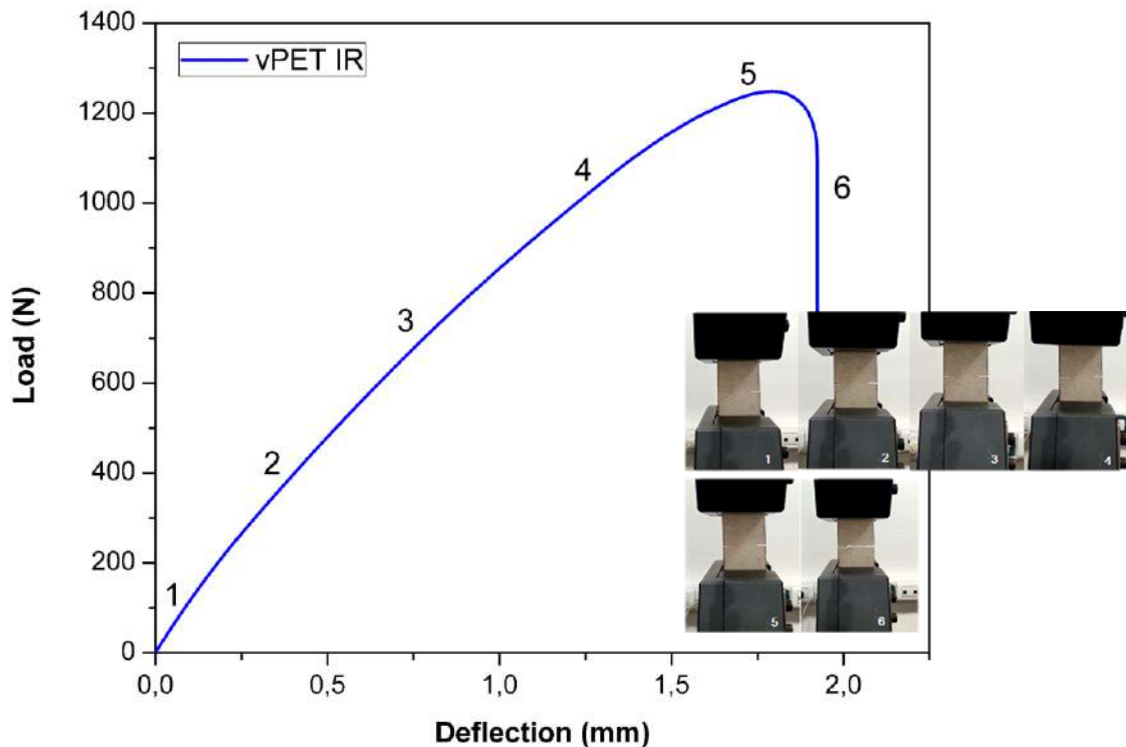


Figure 4. Typical load vs displacement curves observed in fracture tests along with pictures of the sample at different stages of the curve, for: (a) vPET-C; (b) vPET-IR

It is observed in figure 4 that although both materials have a similar initiation behavior, differences in the propagation mode between rPET-C and vPET-IR are very noticeable. rPET-C presents a post yielding behavior, characterized by a stable crack propagation with an evident crack tip rounding and a large plastic deformation of the remnant ligament; while vPET-IR presents a semi-ductile behavior, characterized by crack tip opening, accompanied by slight plastic deformation and a final unstable propagation with a catastrophic failure.

Typical SEM micrographs of fracture surfaces are shown in Figure 5. The vPET-C sample exhibits large plastic deformation, with tapered edges and highly elongated material. One ligament is marked with a red oval, in which striations can be observed at 45 degrees as a result of plastic deformation. In fact, the ligament was longer and it was cut for observation purposes. In the vPET-IR sample, on the other hand, a restricted plastic deformation is observed, with voids on the fracture surface due to the abrupt breakage of material, and much smaller ligaments (also indicated by a red oval). Both rPET samples exhibit even less plastic deformation, with almost no elongation of the material prior to its fracture. A lower plastic deformation of rPET-IR is also observed, compared to rPET-E, although the difference is minimal when compared to the difference between vPET-IR and vPET-E. It is then clear that both drying in the IR oven (from left

to right) and recycling (from top to bottom) reduce the plastic deformation that PET can develop.

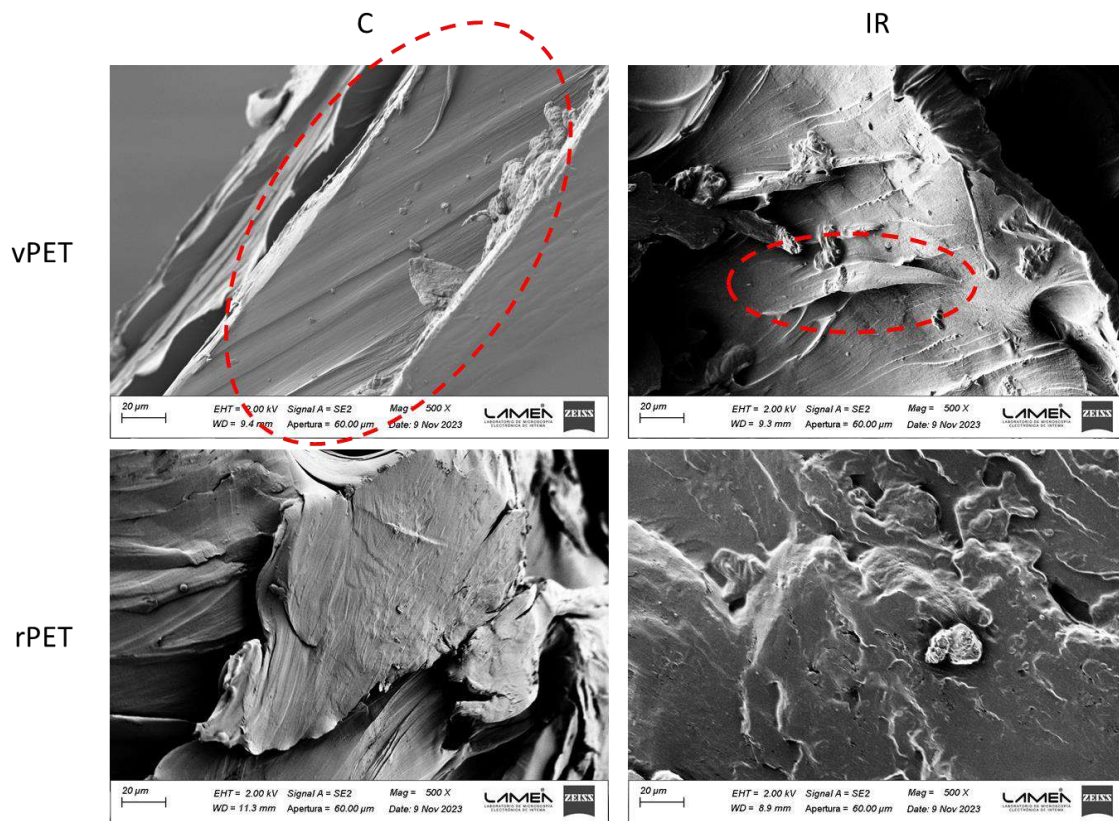


Figure 5. SEM micrographs of fracture surfaces. Deformed ligaments in vPET are indicated by a red oval.

It is important to notice here that fracture toughness is indicative of the material resistance to fracture in the presence of a sharp crack, which is not completely avoidable in the processing of a polymeric material. Moreover, it has been found that fracture tests also provide interesting information to detect and understand degradation mechanisms, even in early stages of aging [17]. Our results are in great concordance with this affirmation, since it is the only one that detected some effect of IR radiation on vPET.

From our results it is evident that IR drying may generate an inhibition of the plastic deformation mechanisms of PET. This observation could imply that some molecular or chemical events have occurred during IR drying [18]. To study these events in a deeper way FTIR tests were carried out. FTIR analysis can monitor changes in the bond density of polymers, which may be related to degradation processes or any other event that may modify the chemical characteristics of the material [18]. Figure 6 shows the obtained FTIR spectroscopies, and corresponding peaks are depicted in Table 3.

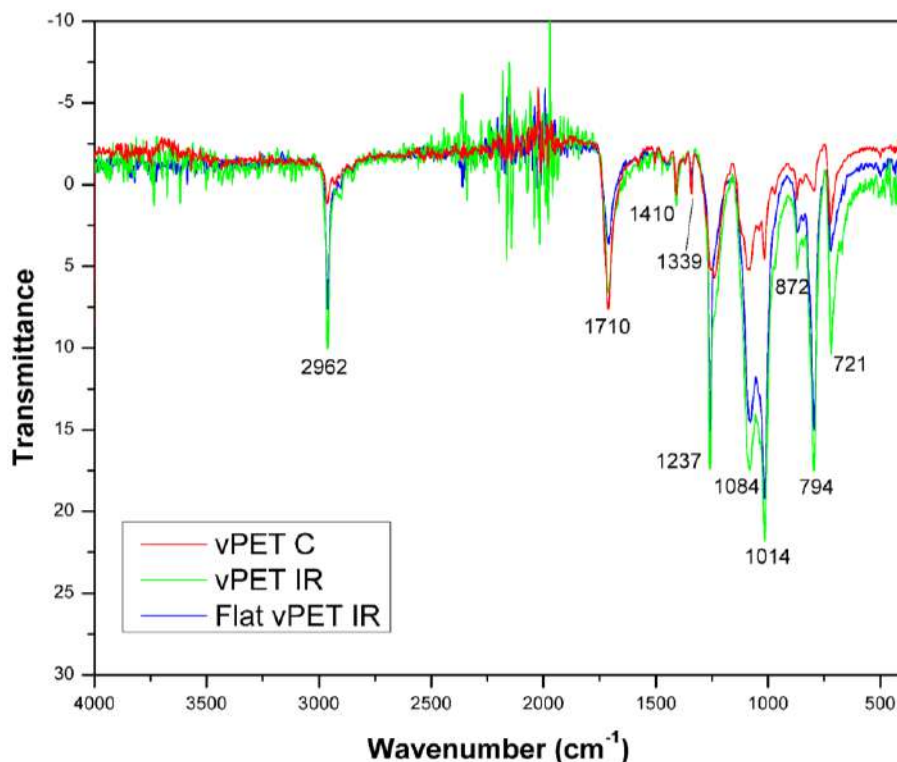


Figure 6. FTIR spectroscopies for vPET-C and vPET-IR

Table 3. Characteristic peaks of PET.

Wavelength (cm-1)	Assigned group
1710	C=O
1249	Aromatic ether (C-O)
1087	Aliphatic ether (C-O)
869	Aromatic (C-H)
721	Aliphatic (C-H)

Taking the vPET-E sample as a reference, it can be clearly seen an increase in the vPET-IR's 1249 and 1087 peaks that correspond to vibration and stretching of the C-O bond of the carboxylic acid group. If hydrolysis reactions were taken place under IR radiation, an increase in the C=O group, located at 1710, must also be seen – indicating a greater density of this group –since C=O and C-O are both part of the carboxylic acid, a product of PET hydrolysis (see Figure 7). However, there are no appreciable changes in this peak. Therefore, vPET-IR has experienced esterification reactions, in which the chains continue to react and link together, releasing water as a product, instead of hydrolysis reactions [19]. These esterification reactions lead to the formation of longer

chains, i.e., a polymer with a higher molecular weight. This result is consistent with the observation of the inhibition of plastic deformation mechanisms experienced by vPET-IR. There is evidence that the configuration of the amorphous region (inter and intra spherulites) and the molecular weight (which determines both the size and configuration of amorphous regions) are important parameters to represent the mechanisms of plastic deformation of semicrystalline polymers [20]. Particularly, tie molecules (referring to the amorphous fraction between lamellas inside spherulites) play a central role in the plastic deformation, since they are responsible for transmitting stress under deformation. Thus, tie molecules support the external force required for the lamellas' plastic deformation mechanisms to happen. An increase of tie molecules fraction (which depends directly on the length of tie molecules) reduces the support span of the lamella, leading to a lower deflection: hence, a higher stress will be required for plastic deformation mechanisms to be activated, stiffening the material [20].

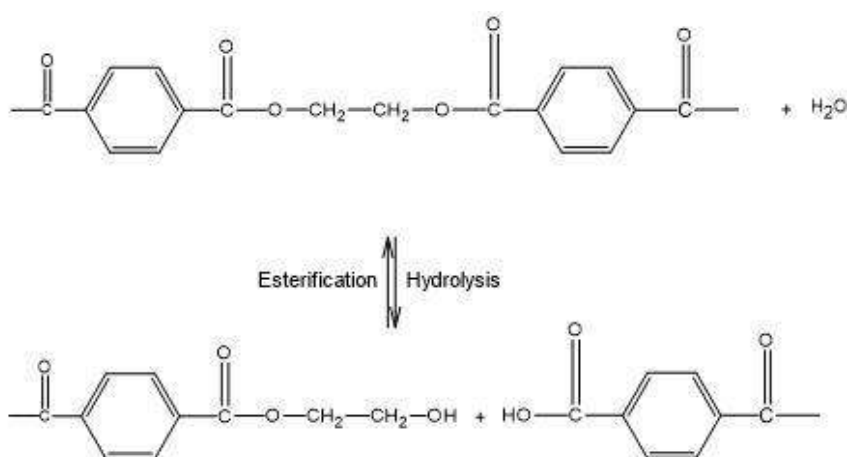


Figure 7. Hydrolysis and esterification of PET

There are no indications of this type of secondary reactions in the recycled material, probably since it was dried in the form of scrap with a much smaller thickness than the virgin material pellets. It is possible then, that heat concentration is not produced since heat manages to dissipate faster, avoiding conditions where esterification reactions occur. To prove this hypothesis, a thin film of vPET was obtained after conventional drying. This film was stored at ambient humidity for a week and then chopped to obtain a thin scrap. Finally, this scrap was dried in the IR oven and processed as previously described. The FTIR curve corresponding to this material is denoted as flat vPET-IR in Figure 6, in which no evidence of hydrolysis or esterification reactions are observed. This result allowed us to corroborate our hypothesis: the thickness of the material to be dried influences the occurrence of esterification reactions.

Based on our results, it seems that two different effects favor esterification reactions in thick PET: water extraction in IR drying is much faster (less water available for hydrolysis) than in conventional drying (80% less time); and the local generation of heat within the material (pellets) with an inner temperature above 170°C.

4. Conclusions

Through this work the influence of IR drying technique on the final performance of virgin and recycled PET was evaluated. For comparison purposes, drying in a conventional oven was also performed. It was found that IR drying is a very effective method for extracting water from PET, with an 80% of time reduction when compared with conventional drying. Performance of both recycled and virgin PET was not affected by infrared irradiation, with the sole exception of fracture toughness and failure mode in the presence of a sharp notch. It was found, with the aid of FTIR studies, that the irradiated material is susceptible to undergo unintentional esterification reactions, due to heat concentration in thick materials and the lack of water due to the high rate of humidity extraction in the IR dryer. Such reactions can change the PET microstructure, i.e. its crystallinity and crystal structure. This influences fracture performance, increasing the energy required to initiate the materials fracture, but decreasing its ability to plastically deform, and then reducing its mechanisms of energy consumption and ductility level. In summary, these esterification reactions may reduce the mechanical performance of the material. Nevertheless, they can be avoided by using thin materials.

References

1. Environment UN (2018) Single-use plastics: A roadmap for sustainability. In: UNEP - UN Environment Programme. <http://www.unep.org/resources/report/single-use-plastics-roadmap-sustainability>. Accessed 10 May 2024
2. Nisticò R (2020) Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry. *Polymer Testing* 90:106707. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106707>
3. Scheirs J (1998) *Polymer Recycling: Science, Technology and Applications*. Wiley
4. López M del MC, Ares Pernas AI, Abad López MJ, et al (2014) Assessing changes on poly(ethylene terephthalate) properties after recycling: Mechanical recycling in laboratory versus postconsumer recycled material. *Materials Chemistry and Physics* 147:884–894. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.06.034>
5. Chua KJ, Chou SK (2003) Low-cost drying methods for developing countries. *Trends in Food Science & Technology* 14:519–528. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2003.07.003>

6. Seyed-Yagoobi J, Noboa H (2003) Drying of Uncoated Paper with Gas-Fired Infrared Emitters—Optimum Emitters' Location Within a Paper Machine Drying Section. *Drying Technology* 21:1897–1908. <https://doi.org/10.1081/DRT-120026423>
7. Broadbent A, Thérien N, Zhao Y (1998) Comparison of the Thermal Fixation of Reactive Dyes on Cotton Using Infrared Radiation or Hot Air | *Industrial & Engineering Chemistry Research*. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37:1781–1785. <https://doi.org/10.1021/ie970570g>
8. Hashimoto A, Kameoka T (1999) Effect of Infrared Irradiation on Drying Characteristics of Wet Porous Materials. *Drying Technology* 17:1613–1626. <https://doi.org/10.1080/07373939908917640>
9. Damayanti, Wu H-S (2021) Strategic Possibility Routes of Recycled PET. *Polymers* 13:1475. <https://doi.org/10.3390/polym13091475>
10. Campos G, Cruces J (2022) Optimización del proceso de reciclado de PET a partir del uso de un método de secado no convencional. Engineering Thesis, University of Mar del Plata
11. Makkam S, Harnnarongchai W (2014) Rheological and Mechanical Properties of Recycled PET Modified by Reactive Extrusion. *Energy Procedia* 56:547–553. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.191>
12. Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. <https://www.astm.org/d0790-17.html>. Accessed 10 Jul 2023
13. ASTM E1820 - Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness Plane Stress / Plane Strain. In: TRL. https://www.trl.com/astm_e182_standard_test_method_for_measurement_of_fracture_toughness_planestressplanestrain/. Accessed 13 Jan 2023
14. Iglesias Montes ML, Cyras VP, Manfredi LB, et al (2020) Fracture evaluation of plasticized polylactic acid / poly (3-HYDROXYBUTYRATE) blends for commodities replacement in packaging applications. *Polymer Testing* 84:106375. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106375>
15. Grellman W, Langer B (2017) Deformation and Fracture Behaviour of Polymer Materials. Springer
16. Allen NS, Edge M, Mohammadian M, Jones K (1991) Hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate): Importance of chain scission versus crystallinity. *European Polymer Journal* 27:1373–1378. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(91\)90237-1](https://doi.org/10.1016/0014-3057(91)90237-1)
17. Arhant M, Gall ML, Gac P-YL (2022) Fracture test to accelerate the prediction of polymer embrittlement during aging – Case of PET hydrolysis. *Polymer Degradation and Stability* 196:109848. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109848>
18. Larkin PJ (2018) Infrared and Raman Spectroscopy Principles and Spectral Interpretation. Elsevier
19. Paci M, La Mantia FP (1998) Competition between degradation and chain extension during processing of reclaimed poly(ethylene terephthalate). *Polymer*

Degradation and Stability 61:417–420. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00227-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00227-9)

20. Nitta K-H, Takayanagi M (1999) Role of tie molecules in the yielding deformation of isotactic polypropylene. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 37:357–368. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19990215\)37:4<357::AID-POLB9>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19990215)37:4<357::AID-POLB9>3.0.CO;2-I)

Influence of a novel drying technique on the mechanical performance of recycled and virgin PET

Gabriela Campos ¹, Federico Morales ¹, Yamila Alonso ¹, Valeria Pettarin ¹ and Alejandra Costantino ^{1,*}

¹ Institute of Materials Science and Technology (INTEMA), University of Mar del Plata – CONICET, Av. Colon 10850, 7600 Mar del Plata, Argentina

* alejandra-costantino@hotmail.com;

Abstract: Plastic materials are essential in modern societies; they come mainly from fossil resources. That is why recycling is a very important step in the transition towards a circular economy, to avoid continuing to use fossil resources and thus close the cycle of production. PET is currently considered one of the plastics with the greatest potential for be recycled due to its good properties and ability to be processed by industrial processing. However, those processes may deteriorate its properties, such as tensile strength or thermal stability, since they involve high temperatures and shear stresses that together with the presence of moisture (due to the strong hydrophilic nature of PET) can accelerate the thermal oxidation of the polymer with a corresponding loss in molecular weight. When working with recycled PET the excess moisture contained in the material may be higher. Despite the importance that represents the drying stage for this resin, it has not yet been studied how different techniques of drying can influence the final mechanical properties of the processed parts and the cycle total (time/costs). In the present work, two drying techniques were applied, one conventional through an oven widely used in the industry and another novel one through infrared rays (which involved the construction of an infrared oven) to study its influence on the cycle of re-cycled and mainly in the final mechanical properties of PET parts obtained from waste soda bottles and virgin material used for comparison. It was found that drying by infrared technology reduces drying time by 80% which implies a Drastic reduction in total recycling time for all materials (recycled and virgin). In addition, no significant differences were found in the conventional and non-conventional mechanical properties, which indicates that drying by infrared technology does not degrade or affect negatively the performance of the materials used in the present work.

Introduction

About 40% of thermoplastic polymeric materials are currently used in the packaging industry as wrappers and disposable consumer items, such as flexible films and rigid containers and bottles. Regarding bottles, a large part of them is associated with the beverage market, especially carbonated (soda), which is practically monopolized by polyethylene terephthalate (PET). PET then occupies 7.7% of the European market (4 million tons), being the third most used polymer in the packaging industry [1]. It is well known that PET is a polyester resin that must be properly dried before processing to avoid hydrolysis reactions. These reactions occur at high temperature in the presence of water, causing the scission of ester groups in PET, which leads to the formation of carboxyl acid, and hydroxyl ethyl ester chain ends [2]. Hydrolysis may modify PET's processability and deteriorate its mechanical properties [3]. Besides, drying is one of the stages in the PET processing cycle that takes more time and consumes most energy. Reducing energy and production time are fundamental requirements of the current global industrial agenda, in which being environmentally responsible without losing competitiveness and being able to supply social demands is a priority. That is why reducing the energy consumption of each stage of the production cycle as much as possible is still a big challenge for the environmental engineering field. According to the industrial drying methods used, the drying time is between 4 to 12 hours [3], while the final shaping could take only minutes. Although there are some studies about alternative drying methods such as microwave or vacuum technology, many of them are impractical in technical terms, they do not generate considerable reductions in drying time and/or their implementation in the industrial sector would require a large investment that would not be compensated by its performance. An alternative that may be attractive in terms of drying time reduction and implementation in the PET processing industry is the use of infrared technology as a drying method. This technology is currently implemented in different industries such as food, paper industries, and several more [4–7]. However, it is not yet used on a massive scale for drying polymers. The principle of infrared drying is similar to microwaves, where the beam penetrates the material, exciting it and generating heat within it. The air inside the IR ovens remains at room temperature, so there is a temperature gradient between the irradiated material and the environment. That gradient drives the water to come out faster than in conventional drying ovens, in which the material core has to reach a certain temperature to start the water evaporation. In addition, it is been pointed out that IR technology could be more efficient in the crystallization of PET, a required condition to avoid the subsequent absorption of water prior to processing. However, the secondary effects that this technology could generate in the irradiated material should also be considered. To the authors knowledge, there are not yet studies which imply a complete characterization of PET dried by IR radiation, including complex tests that are more representative of real products situation and sensitive to possible processing side effects.

Then, the aim of this work is to evaluate PET under infrared radiation influence – which should reduce associated time, energy and cost – on material's performance by studying the morphological, mechanical and fracture properties of virgin and recycled PET.

Materials and methods

Recycled PET (rPET) was obtained from post-consumer PET bottles. These bottles were grinded and washed following industrial recommendations. A virgin PET (vPET), Laser+® AD650, especially used in the production of plastic bottles for carbonated beverages, was also studied.

Drying was carried out at a temperature ranging between 165 °C and 175 °C to guarantee the fully crystallization of PET – a condition that avoids the material to absorb extra moisture once the drying stage is finished [8] – by two drying different methods: conventional and IR. Conventional drying refers to the use of a drying oven, where the material is maintained at a controlled constant temperature. In this work, conventional drying was carried out in a Memmert Universal oven (model UFE 500) for 3.5 hours [9]. IR drying was carried out with an infrared drying oven built ad hoc for this specific study, equipped with a IR 2000 watt lamp (Model: IRK 13168Z). The homogeneity of the irradiation is guaranteed by the oven rotation system. Details of the oven design can be found elsewhere [9]. Both virgin and recycled PET were irradiated for 40 min, based on previous determinations [9]. Obtained samples were named taking into account the type of material and the drying method as follows: rPET conventionally dried (rPET-C) or IR dried (rPET-IR); and vPET conventionally dried (vPET-C) or IR dried (vPET-IR).

Compression molded plaques of materials were obtained with an E M S hydraulic press at 285°C and 45 kg/cm².

Thermal characterization was carried out by differential scanning calorimetry in a DSC Pekin Elmer model Pyris 1, heating from 40°C to 300°C at 10°C/min. Crystallinity was determined by comparing the enthalpy of fusion extracted from the thermograms with a theoretical enthalpy of a 100% crystalline material. At least 3 samples of each material were evaluated.

Melt index (MI) has been claimed to be related to PET degradation [10]. Then MI tests were carried out following ASTM D 1238 in an Instron brand equipment, model MF10, using a weight of 2.16 Kg at 250 °C. Also at least 3 samples of each material were evaluated.

Flexural tests were carried out at room temperature in an INSTRON EMIC Model 23-50 dynamometer at 1.8 mm/min following ASTM D 790. At least five 51x13x1 mm samples from each plate were tested. Flexural modulus of elasticity (*E_b*) was determined following standard recommendations.

Fracture characterization was carried out on mode I double edge-notched tensile specimens (DENT) cut out from 1 mm thick plaques (nominal width *W* = 40 mm, nominal crack to depth ratio *a/W* = 0.5, and nominal length *S* = 80 mm). Sharp notches were introduced by scalpel-sliding a razor blade having an on-edge tip radius of 13 μm with a Ceast Notchvis notching machine. Tests were performed at a crosshead speed of 1 mm/min and room temperature in an Instron EMIC Model 23-50 dynamometer. Fracture toughness was evaluated following ASTM E1820. The J-Integral value at instability, based on Elastic Plastic Fracture Mechanics (EPFM) principles, was previously used to evaluate the toughness of materials that presented load-displacement curves with a sudden drop in load at the fracture point (*J_c*), that is, a quasi-brittle failure behavior [11]. Under a non-linear elastic behavior regime and for DDENT specimens with deep notches (*a/W*=0.5), *J_c* can be evaluated through:

$$J_c = \frac{(\eta \cdot U_{tot})}{(B \cdot (W - a))} \quad \text{Eq 1.}$$

Where *U_{tot}* is the fracture energy up to the point of instability, that is, the area under the load-displacement curve, *B* is the thickness of the analyzed samples and η is a geometric factor that for DDENT specimens is expressed as [12]:

$$\eta = -0.06 + 5.99 \left(\frac{a}{W}\right) - 7.42 \left(\frac{a}{W}\right)^2 + 3.29 \left(\frac{a}{W}\right)^3 \quad \text{Eq 2.}$$

Results

Table 1 presents a summary of the obtained results. It is easily noticed that there is no substantial difference in evaluated properties. Differences are within error intervals. However, an evident difference was observed between the fracture toughness (see Table 1) and fracture behavior during the propagation stage (see Figure 1) of vPET-C and vPET-IR. It is important to notice here that fracture toughness is indicative of the material resistance to fracture in the presence of a sharp crack, which is not completely avoidable in the processing of a polymeric material. Moreover, it has been found that fracture tests also provide interesting information to detect and understand degradation mechanisms, even in early stages of aging [13].

Table 1. Determined parameters

Sample	Cristallinity %	MFI (g/10min)	Flexural modulus (GPa)	Fracture Toughness (N/mm)
vPET-C	27 ± 2	31 ± 2	7 ± 2	93 ± 24
vPET-IR	24 ± 3	30 ± 6	7 ± 1	113 ± 20
rPET-C	28 ± 4	25 ± 11	7 ± 1	82 ± 15
rPET-IR	29 ± 3	27 ± 10	7 ± 1	83 ± 10

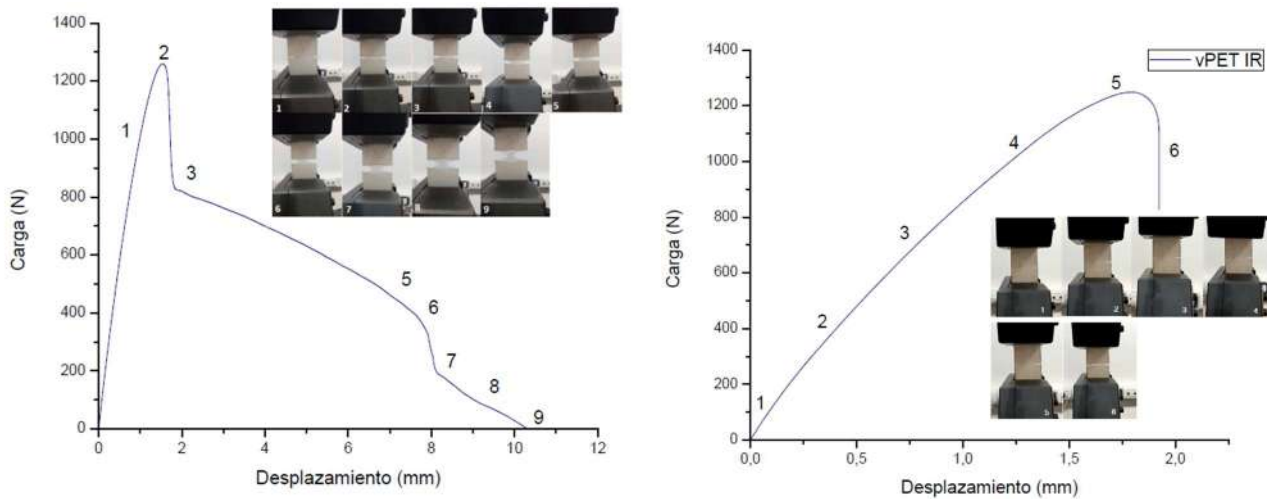


Figure 1. Load vs Displacement Fracture curves. (a) vPET-C; (b) vPET-IR

It is observed in figure 1 that although both materials have a similar initiation behavior, differences in the propagation mode between rPET-C and vPET-IR are very noticeable. rPET-C presents a post yielding behavior, characterized by a very stable crack propagation with an evident crack tip rounding and a large plastic deformation of the remnant ligament; while vPET-IR presents a semi-ductile behavior, characterized by crack tip opening, accompanied by slight plastic deformation and a final unstable propagation with a catastrophic failure. It is evident then that IR drying may generate an inhibition of the plastic deformation mechanisms on vPET. This observation could imply that some molecular or chemical events have occurred during IR drying [14]. To study these events in a deeper way FTIR tests were carried out in a Nicolet 6700 Thermo Scientific device in the range of 4500-400 cm^{-1} at room temperature ($23 \pm 2^\circ\text{C}$). FTIR analysis can monitor changes in the bond density of polymers, which may be related to degradation processes or any other event that may modify the chemical characteristics of the material [14]. Figure 2 shows the obtained FTIR spectroscopies for both samples.

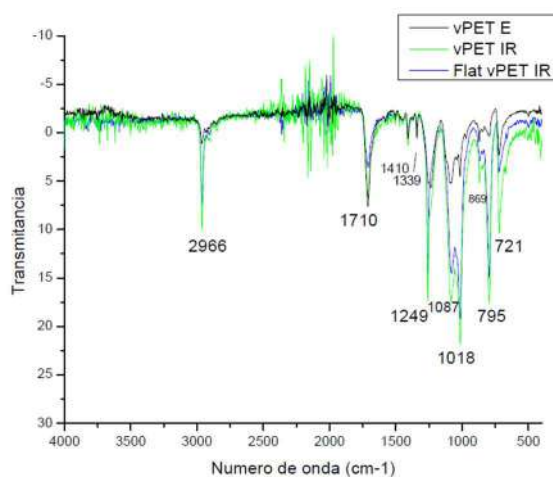


Figure 2. FTIR spectroscopies for vPET-C and vPET-IR

Taking vPET-E sample as a reference, it can be clearly seen an increase in the vPET-IR's 1237 and 1085 peaks that correspond to vibration and stretching of the C-O bond of the carboxylic acid group. If hydrolysis reactions were taken place under IR radiation, an increase in the C=O group must also be seen – indicating a greater density of this group – since C=O and C-O are both part of the carboxylic acid, a product of PET hydrolysis. However, there are no appreciable changes in this peak, located at 1710. It therefore seems that vPET-IR is experienced esterification reactions, in which the chains continue to react and link together, releasing water as a product, instead of hydrolysis reactions [15]. These esterification reactions lead to the formation of longer chains, i.e., a polymer with a higher molecular weight. This result is consistent with the observation of the inhibition of plastic deformation mechanisms experienced by vPET-IR. There is evidence that the configuration of the amorphous region (inter and intra spherulites) and the molecular weight (which determines both the size and configuration of amorphous regions) are important parameters to represent the mechanisms of plastic deformation of semicrystalline polymers. Particularly, tie molecules (referring to the amorphous fraction between lamellas inside spherulites) play a central role in the plastic deformation, since they are the responsible of transmitting stress under deformation. Thus, tie molecules support the external force required for the lamellas' plastic deformation mechanisms to happen. An increase of tie molecules fraction (which depends directly on the length of tie molecules) reduces the support span of the lamella, leading to a lower deflection: hence, a higher stress will be required for plastic deformation mechanisms to be activated, stiffening the material [16].

It seems that two different effects favor esterification reactions: water extraction in IR drying is much faster (less water available for hydrolysis) than in conventional drying (80% less time); and the local generation of heat within the material (pellets) with an inner temperature above 170°C. There are no indications of this type of secondary reactions in the recycled material, probably since it was dried in form of scrap with a much smaller thickness than the virgin material pellets. It is possible then, that heat concentration is not produced since heat manages to dissipate faster. To prove this hypothesis, a thin film of vPET was obtained after conventional drying. This film was storage at ambient humidity for a week and then chopped to obtained a thin scrap. Finally, this scrap was dried in the IR oven and processed as previously described. FTIR curve corresponding to this material is denoted as flat vPET-IR in Figure 2, in which no evidence of hydrolysis or esterification reactions are observed. This result allowed us to corroborate our hypothesis: the thickness of the material to be dried influences the occurrence of esterification reactions.

Conclusions

IR drying is an effective method for extracting water from PET with an 80% of time reduction. However, it was found that the irradiated material is susceptible to undergo unintentional esterification reactions, due to heat concentration in thick materials. Such reactions may reduce the mechanical performance of the material. Nevertheless, these reactions may be avoided by using thinner materials.

Keywords: polyethylene terephthalate; mechanical recycling; fracture behavior; infrared technology.

References

1. Nisticò R (2020) Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry. *Polymer Testing* 90:106707.

2. Scheirs J (1998) *Polymer Recycling: Science, Technology and Applications*. Wiley
3. López M del MC, Ares Pernas AI, Abad López MJ, et al (2014) Assessing changes on poly(ethylene terephthalate) properties after recycling: Mechanical recycling in laboratory versus postconsumer recycled material. *Materials Chemistry and Physics* 147:884–894.
4. Chua KJ, Chou SK (2003) Low-cost drying methods for developing countries. *Trends in Food Science & Technology* 14:519–528.
5. Seyed-Yagoobi J, Noboa H (2003) Drying of Uncoated Paper with Gas-Fired Infrared Emitters—Optimum Emitters' Location Within a Paper Machine Drying Section. *Drying Technology* 21:1897–1908.
6. Broadbent A, Thérien N, Zhao Y (1998) Comparison of the Thermal Fixation of Reactive Dyes on Cotton Using Infrared Radiation or Hot Air | *Industrial & Engineering Chemistry Research*. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37:1781–1785.
7. Hashimoto A, Kameoka T (1999) Effect of Infrared Irradiation on Drying Characteristics of Wet Porous Materials. *Drying Technology* 17:1613–1626.
8. Damayanti, Wu H-S (2021) Strategic Possibility Routes of Recycled PET. *Polymers* 13:1475.
9. Campos G, Cruces J (2022) Optimización del proceso de reciclado de PET a partir del uso de un método de secado no convencional. Engineering Thesis, University of Mar del Plata
10. Makkam S, Harnnarongchai W (2014) Rheological and Mechanical Properties of Recycled PET Modified by Reactive Extrusion. *Energy Procedia* 56:547–553.
11. Iglesias Montes ML, Cyras VP, Manfredi LB, et al (2020) Fracture evaluation of plasticized polylactic acid / poly (3-HYDROXYBUTYRATE) blends for commodities replacement in packaging applications. *Polymer Testing* 84:106375.
12. Grellman W, Langer B (2017) *Deformation and Fracture Behaviour of Polymer Materials*. Springer
13. Arhant M, Gall ML, Gac P-YL (2022) Fracture test to accelerate the prediction of polymer embrittlement during aging – Case of PET hydrolysis. *Polymer Degradation and Stability* 196:109848.
14. Larkin PJ (2018) *Infrared and Raman Spectroscopy Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier
15. Paci M, La Mantia FP (1998) Competition between degradation and chain extension during processing of reclaimed poly(ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability* 61:417–420.
16. Nitta K-H, Takayanagi M (1999) Role of tie molecules in the yielding deformation of isotactic polypropylene. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 37:357–368.