

**EVALUACIÓN DE ALTERNATIVAS DE SÍNTESIS PARA LA FORMACIÓN EFICIENTE DE ESTEARATO DE CALCIO *IN SITU* CON MÁXIMO 7% AGL EN ADITIVOS PARA PVC EN CARBOQUÍMICA S.A.S.**



**SERGIO CAMILO RODRÍGUEZ TRUJILLO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2017**

**EVALUACIÓN DE ALTERNATIVAS DE SÍNTESIS PARA LA FORMACIÓN  
EFICIENTE DE ESTEARATO DE CALCIO *IN SITU* CON MÁXIMO 7% AGL EN  
ADITIVOS PARA PVC EN CARBOQUÍMICA S.A.S.**

**SERGIO CAMILO RODRÍGUEZ TRUJILLO**

**Trabajo de grado presentado para optar al título de:  
Ingeniero Químico**

**Director  
Gustavo Emilio Ramírez Caballero  
Ingeniero Químico, PhD**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2017**

## **DEDICATORIA**

Dedico este proyecto a mi familia que a pesar de las dificultades siempre me brindaron su apoyo y confiaron en mí en cada paso que daba, a ellos, Carlos, María, Juan y Laura por ser mi motivación y motor para continuar, para no desfallecer y para siempre mejorar.

Dedico este proyecto a Dios que me ha permitido alcanzar las metas que me he propuesto. Sin la ayuda de Él nada tendría sentido.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco al Área de Tecnología de Carboquímica, su directora la ingeniera Andrea Romero, mi orientadora Carolina Guauque, jefes, analistas, auxiliares y pasantes por brindarme la oportunidad de hacer parte del equipo de trabajo, haber fortalecido mis conocimientos como ingeniero y hacer de la pasantía una experiencia única en mi crecimiento profesional y personal.

A la escuela de Ingeniería Química, personal administrativo y docente por todo el apoyo y orientación en cada una de las etapas de la carrera. A mi director, el profesor Gustavo Ramírez por su ayuda y guía en la culminación de esta importante etapa.

A cada una de las personas que hicieron parte de mi formación como persona y como profesional, que me brindaron su apoyo, su amistad y confianza, a mis amigos y compañeros de estudio Ginna, Jhon, Esteban, Tatiana, Vanessa, Carlos, Miguel, Iván, Gustavo, Jennifer, Yalex, Diego, Jordan, Yela y Yesid por haber compartido esta importante etapa de mi vida.

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	14
1. OBJETIVOS.....	18
1.1 OBJETIVO GENERAL .....	18
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
2. MARCO DE REFERENCIA.....	19
2.1 ESTEARATO DE CALCIO .....	19
2.1.1 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL ESTEARATO DE CALCIO .....	19
2.2 PORCENTAJE DE ÁCIDOS GRASOS LIBRES (% AGL) .....	21
2.3 ANÁLISIS TÉRMICO POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO O DSC.....	21
2.4 PRUEBA DE ESTABILIDAD TÉRMICA CON INDICADOR DE ROJO CONGO .....	21
2.5 PUNTO DE GOTEO O DROPPING POINT .....	22
2.6 PRODUCCIÓN DE ESTEARATO DE CALCIO .....	22
2.6.1 REACCIÓN POR PRECIPITACIÓN O DOBLE DESCOMPOSICIÓN .....	23
2.6.2 REACCIÓN DIRECTA .....	24
2.6.2.1 REACCIÓN DIRECTA POR PROCESO DE FUSIÓN MODIFICADO .....	24
2.6.2.2 REACCIÓN DIRECTA POR EL PROCESO DE FUSIÓN.....	25
3. METODOLOGÍA .....	26
3.1 ESTUDIO DE LA ETAPA DE REACCIÓN EN LA PRODUCCIÓN DEL ADITIVO PARA PVC .....	27
3.2 IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA .....	27
3.3 PLANTEAMIENTO DE ALTERNATIVAS DE SOLUCIÓN.....	28
3.4 GESTIÓN DE EQUIPOS, MATERIAS PRIMAS, REACTIVOS ANALÍTICOS Y MATERIAL DE LABORATORIO .....	29
3.5 PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LA PRODUCCIÓN DE ADITIVOS PARA PVC.....	30
3.6 EJECUCIÓN DE LOS ENSAYOS A NIVEL LABORATORIO .....	31
3.7 CARACTERIZACIÓN DE LOS ADITIVOS REALIZADOS .....	33

3.8 RELACIÓN ENTRE VALOR ÁCIDO Y PORCENTAJE DE ÁCIDOS GRASOS LIBRES (%AGL) .....	33
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS .....	35
4.1 EJECUCIÓN DE ENSAYOS Y CARACTERIZACIÓN DE CADA ADITIVO .....	35
4.1.1 ENSAYO 1: Aditivo de referencia A .....	35
4.2.2 ENSAYO 2: Aditivo de referencia B .....	36
4.2.3 ENSAYO 3: Adición de hidróxido de calcio en exceso. ....	37
4.2.4 ENSAYO 4: Adición de promotores de reacción. ....	38
4.2.5 ENSAYO 5: Síntesis de estearato de calcio por doble descomposición.....	39
4.3 RELACIÓN ENTRE DIAGRAMAS DSC Y PUNTO DE GOTEÓ. ....	45
5. CONCLUSIONES .....	48
RECOMENDACIONES.....	50
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51
BIBLIOGRAFÍA.....	54
ANEXOS .....	56

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1.</b> Diagramas TGA y DSC de estearato de calcio en atmósfera inerte.....	20
<b>Figura 2.</b> Diagrama de difracción de rayos X de estearato de calcio.....	23
<b>Figura 3.</b> Diagrama de flujo de metodología desarrollada.....	26
<b>Figura 4.</b> Montaje utilizado para la ejecución de los ensayos.....	29
<b>Figura 5.</b> Diagrama de bloques del proceso de producción de aditivos para PVC en Carboquímica S.A.S.....	30
<b>Figura 6.</b> Ensayo 1: Aditivo con las condiciones y procedimiento actual.....	35
<b>Figura 7.</b> Ensayo 2: Adición directa de estearato de calcio en polvo al medio ceroso.....	36
<b>Figura 8.</b> Ensayo 3: Adición de Hidróxido de Calcio en Exceso.....	37
<b>Figura 9.</b> Ensayo 4: Adición de promotores de reacción.....	39
<b>Figura 10.</b> Ensayo 5: Síntesis de estearato de calcio por doble descomposición.....	40
<b>Figura 11.</b> Diagrama DSC del Ensayo 1.....	42
<b>Figura 22.</b> Diagrama DSC del Ensayo 3.....	43
<b>Figura 33.</b> Diagrama DSC del Ensayo 4. ....	43

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1.</b> Propiedades fisicoquímicas del Estearato de Calcio.....	19
<b>Tabla 2.</b> Resultados de caracterización: Ensayo 1.....	36
<b>Tabla 3.</b> Resultados de caracterización: Ensayo 3.....	38
<b>Tabla 4.</b> Resultados de caracterización: Ensayo 4.....	38
<b>Tabla 5.</b> Resultados de la caracterización: Ensayo 5.....	40
<b>Tabla 6.</b> Tabla comparativa de los resultados obtenidos en la caracterización de cada ensayo.....	41
<b>Tabla 7.</b> Resultados en Plastógrafo: Fusión del Aditivo.....	44
<b>Tabla 8.</b> Resultados en Plastógrafo: Estabilidad del Aditivo.....	44
<b>Tabla 9.</b> Análisis de diagramas DSC por Originlab.....	46
<b>Tabla 10.</b> Relación entre DSC y punto de goteo al 95% del área.....	47
<b>Tabla 11.</b> Relación entre DSC y punto de goteo al 97% del área.....	47

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
<b>ANEXO A.</b> Diagramas de los 5 porqués de cada problemática en la etapa de reacción.....	56
<b>ANEXO B.</b> Formulación y cargas para cada ensayo realizado.....	57
<b>ANEXO C.</b> Resultados obtenidos en el tratamiento de datos de DSC en Originlab.....	58
<b>ANEXO D.</b> Técnicas de Análisis Químico.....	62
<b>ANEXO E.</b> Definición de condiciones para síntesis con la adición de promotores de reacción como ruta más viable.....	66

## RESUMEN

**TÍTULO:** EVALUACIÓN DE ALTERNATIVAS DE SÍNTESIS PARA LA FORMACIÓN EFICIENTE DE ESTEARATO DE CALCIO *IN SITU* CON MÁXIMO 7% AGL EN ADITIVOS PARA PVC EN CARBOQUÍMICA S.A.S.\*

**AUTOR:** Sergio Camilo Rodríguez Trujillo\*\*

**PALABRAS CLAVE:** estearato de calcio, aditivo para PVC, porcentaje de ácidos grasos libre, punto de goteo, estabilidad térmica, sistemas lubricante-estabilizante.

### **DESCRIPCIÓN:**

Debido a la tendencia de degradación térmica del PVC durante su procesamiento, es necesaria la utilización de aditivos capaces de prevenir el deterioro y daño del polímero. Carboquímica S.A.S produce aditivos térmicos para PVC basados en un sistema lubricante-estabilizante, donde el estabilizante es tipo organoestánnico. Sin embargo, durante la producción de este aditivo se han presentado inconvenientes en la etapa de reacción relacionados con ineficiente formación de estearato de calcio y que han repercutido sobre las propiedades fisicoquímicas y de desempeño del producto final.

En el presente trabajo se planteó y evaluó un conjunto de soluciones para atacar los inconvenientes presentados en la etapa de reacción. Para ello se recurrió a herramientas de análisis para la identificación del problema clave y posterior planteamiento de soluciones.

El desarrollo experimental comprendió la adición de exceso de hidróxido de calcio, adición de promotores de reacción y cambio en la síntesis por doble descomposición. Las soluciones planteadas fueron eficientes en cuanto a la formación de estearato de calcio, evidenciado en la disminución de porcentaje de ácidos grasos libres (%AGL).

Con el desarrollo experimental se encontró que la adición de promotores de reacción es la solución más efectiva para la formación del estearato de calcio *in situ*, presentó una disminución de porcentaje de ácidos grasos a 7.1% y mejoramiento de las propiedades fisicoquímicas y de desempeño del producto final. Las alternativas fueron evaluadas en pruebas de estabilidad térmica donde se comprueba su efectividad en la prevención de degradación térmica del PVC.

---

\*Proyecto de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D. Gustavo Emilio Ramírez Caballero.

## ABSTRACT

**TITLE:** EVALUATION OF ALTERNATIVES FOR THE EFFICIENT FORMATION OF *IN SITU* CALCIUM ESTEARATE WITH MAXIMUM 7% FFA IN ADDITIVES FOR PVC IN CARBOQUÍMICA S.A.S. \*

**AUTHOR:** Sergio Camilo Rodríguez Trujillo\*\*

**KEY WORDS:** Calcium stearate, PVC additive, free fatty acid percentage, dropping point, thermal stability, lubricant-stabilizer systems.

**DESCRIPTION:**

Due to the tendency of thermal degradation of PVC during its processing, it is necessary to use additives capable to prevent deterioration and damage of the polymer. Carboquímica S.A.S produces thermal additives for PVC based on a lubricant-stabilizer system, with an organotin type stabilizer. However, during the production of this additive there have been drawbacks in the reaction stage related to inefficient formation of calcium stearate and which have had repercussions on the physicochemical and performance properties of the final product.

In the present document, a set of solutions was proposed and evaluated to attack the disadvantages presented in the reaction stage. To this end, analytical tools were used to identify the key problem and then propose solutions.

Experimental development included the addition of excess calcium hydroxide, addition of reaction promoters and change in synthesis by double decomposition. The proposed solutions were efficient in the formation of calcium stearate, evidenced in the decrease of percentage of free fatty acids (% FFA).

With the experimental development it was found that the addition of reaction promoters is the most effective solution for the formation of calcium stearate, presented a decrease of percentage of free fatty acids to 7.1% and improvement of the physicochemical and performance properties of the final product. Thermal stability test were made for all alternatives, and the results proved their effectiveness in avoiding the thermal degradation of PVC.

---

\*Degree project

\*\*Faculty of physical-chemical engineering. Chemical Engineering Department. Advisor: Ph.D. Gustavo Emilio Ramírez Caballero.

## INTRODUCCIÓN

El policloruro de vinilo (PVC) es un importante material termoplástico debido a su versatilidad y bajo costo. Dentro de los seis plásticos más usados a nivel mundial (LDPE, HDPE, PP, PVC, PS y PET), el consumo de PVC abarca el 12% de la demanda mundial, con aplicaciones en los campos de la construcción, electrónica, medicina, empaques, automovilística, entre otros; siendo las tuberías, perfiles de ventanas, películas rígidas y cables los mercados más grandes [1].

Sin embargo, este polímero presenta una considerable desventaja: el material no estabilizado sufre degradación térmica a temperaturas normales de procesamiento, como consecuencia de una reacción de deshidrocloración autocatalítica, en la que se forman enlaces dobles conjugados debido al desprendimiento de ácido clorhídrico. Esta degradación es evidente en un cambio de color de blanco a amarillo, luego marrón, llegando a negro, mientras las propiedades mecánicas y físicas del material se deterioran [2].

Además, la mayoría de equipos para procesamiento de PVC se opera con altos esfuerzos cortantes que promueven el incremento de temperatura en puntos localizados, generando degradación térmica del material a pesar de la presencia de estabilizantes térmicos.

Partiendo de lo anterior, la prevención de la degradación térmica del PVC se enfoca en impedir la deshidrocloración del material, la reducción de los esfuerzos cortantes y el calentamiento por fricción generados durante su procesamiento.

Con el propósito de bloquear o retardar la degradación térmica, son empleados estabilizantes térmicos en la formulación de PVC para distintas aplicaciones, desde juguetería hasta materiales de construcción. Estos estabilizantes cumplen dos funciones básicas: 1. Sustituir grupos estables con átomos de cloro lábiles en las cadenas de PVC, previniendo la deshidrocloración y 2. Reaccionar con el ácido

clorhídrico generado en la deshidrocloración, retardando la degradación del material [3]. Además de ser fundamentales en el procesamiento de la resina, los estabilizantes brindan protección y prolongan la vida útil del material.

Por otro lado, para la reducción de la transmisión de los esfuerzos y el calentamiento por fricción se utilizan lubricantes que regulan la transferencia de energía entre las partículas de PVC (lubricante interno) o entre la interface de PVC y el cuerpo metálico del equipo (lubricante externo) [4].

Tanto estabilizantes térmicos como lubricantes son aditivos de gran importancia en el procesamiento, vida útil y valor de los artículos de PVC. Por tal razón, en las últimas tres décadas se han desarrollado sistemas que combinan lubricantes internos y externos y estabilizantes térmicos en un solo producto, aportando ventajas en la elaboración de accesorios tal como: eliminación de la necesidad de manejo de materias primas líquidas, adición de sólo una materia prima en lugar de tres o más, reducción de errores por pesaje, mejora la dispersión de los componentes en menor concentración dentro de la matriz polimérica de PVC y presentan desempeño semejante al adicionar los componentes individuales [5,6].

Carboquímica S.A.S cuenta con un aditivo basado en un sistema lubricante-estabilizante tipo organoestánnico destinado para la producción de tubería por el proceso de extrusión.

Durante el proceso de producción de este aditivo existe una etapa de incorporación de estearato de calcio al lubricante o medio ceroso, mediante la reacción de esterificación *in situ* de ácido esteárico e hidróxido de calcio.

No obstante, este producto ha presentado en los últimos años dificultades durante la síntesis *in situ* del estearato de calcio que han repercutido en las propiedades fisicoquímicas y de desempeño del producto final. Estos inconvenientes incluyen:

alta acidez en el producto final, formación de espuma en etapas posteriores a la formación del estearato de calcio, bajos puntos de goteo del producto final y variabilidad en propiedades reológicas y de estabilidad térmica. Estos factores están estrechamente relacionados con el bajo rendimiento de la reacción.

En el presente trabajo se evaluó un conjunto de alternativas para encontrar la ruta de síntesis más adecuada en la formación de estearato de calcio *in situ* para la producción del aditivo a nivel laboratorio.

Para lo anterior, se desarrolló una metodología en la que se utilizaron herramientas como diagramas de bloques de proceso y técnica de análisis basada en la cadena de cinco porqués para la identificación de las problemáticas en la etapa de formación del estearato de calcio. A partir del estudio de estas herramientas, se procedió a plantear una serie de soluciones basadas en consulta bibliográfica y a expertos. Fueron ejecutadas las soluciones de rápida y fácil ejecución: modificación de la estequiometría de la reacción, adición de promotores de reacción y modificación del proceso de reacción directa por fusión a síntesis por doble descomposición. Se caracterizó cada uno de los aditivos obtenidos mediante la determinación de ácidos grasos libres, temperatura de punto de goteo, análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y evaluación de estabilidad térmica con la prueba de indicador Rojo Congo y prueba reológica en plastógrafo.

Para propósitos de comparar los aditivos realizados, se sintetizó un aditivo con las condiciones y procedimiento actual de planta, así como también un aditivo en el que se adicionó estearato de calcio en polvo en proporciones iguales a los que se espera formar mediante reacción *in situ*.

Se encontraron mejoras significativas en cuanto a la formación del estearato de calcio para las soluciones en las que se adicionó exceso de hidróxido de calcio y

se realizó la reacción por doble descomposición, evidenciado en el retardo para degradación en mezcla con PVC como en el aumento de puntos de goteo y reducción de ácidos grasos libres, con valores menores a 7,10%. Sin embargo, se evidenció que la solución más completa es la adición de promotores de reacción ya que no registró dificultades en el procedimiento y, además, presenta mejoras en propiedades fisicoquímicas y de desempeño.

La evaluación de estas alternativas de síntesis permitió encontrar soluciones al problema de formación del estearato de calcio y, en consecuencia, garantizar las propiedades estabilizante-lubricante del aditivo para PVC. Por tanto, es un estudio de importancia técnica y económica para Carboquímica y su ejecución a escala industrial es aconsejable.

## 1. OBJETIVOS

### 1.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar nuevas alternativas de síntesis de estearato de calcio *in situ*, que permitan una formación del estearato de calcio eficiente durante la producción de aditivos térmicos en el procesamiento de PVC con una conversión de mínima de 93% del ácido esteárico (máximo 7% AGL) a nivel de laboratorio.

### 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Definir las posibles rutas que permitan una eficiente formación del estearato de calcio *in situ* en la producción del aditivo para PVC.
- Sintetizar a nivel de laboratorio el estearato de calcio *in situ* por las rutas definidas.
- Caracterizar el estearato de calcio *in situ* mediante la evaluación fisicoquímica del aditivo para PVC obtenido en cada ruta de síntesis.
- Definir las condiciones de proceso y establecer la ruta de síntesis adecuada para la formación de estearato de calcio eficiente en escalados de mayor carga y proyección en planta industrial.

## 2. MARCO DE REFERENCIA

### 2.1 ESTEARATO DE CALCIO

El estearato de calcio es uno de los jabones metálicos más comunes junto a los estearatos de zinc y de magnesio. Es ampliamente usado como lubricante interno inerte y estabilizante térmico secundario en el procesamiento de poliolefinas (PE, PP) y del PVC, para mejorar las propiedades reológicas, evitar la adhesión al molde y actuar como agente desactivador del ácido clorhídrico en la degradación térmica de PVC [4]. Además, en la industria farmacéutica y cosmética es usado como aditivo anti-aglomerante y como excipiente para pastillas. En la industria de la construcción es usado como agente hidrofóbico para inhibir la absorción de humedad y preservar los materiales de construcción [7].

#### 2.1.1 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL ESTEARATO DE CALCIO

Las propiedades del estearato de calcio varían de acuerdo al proceso de síntesis, en la Tabla 1 se muestran las propiedades generales del estearato de calcio tanto por reacción directa como por precipitación. Dentro de estas propiedades, la cantidad de ácido graso libre y el punto de fusión son los parámetros más importantes y fáciles de determinar, ya que brindan información cualitativa acerca de los constituyentes del producto.

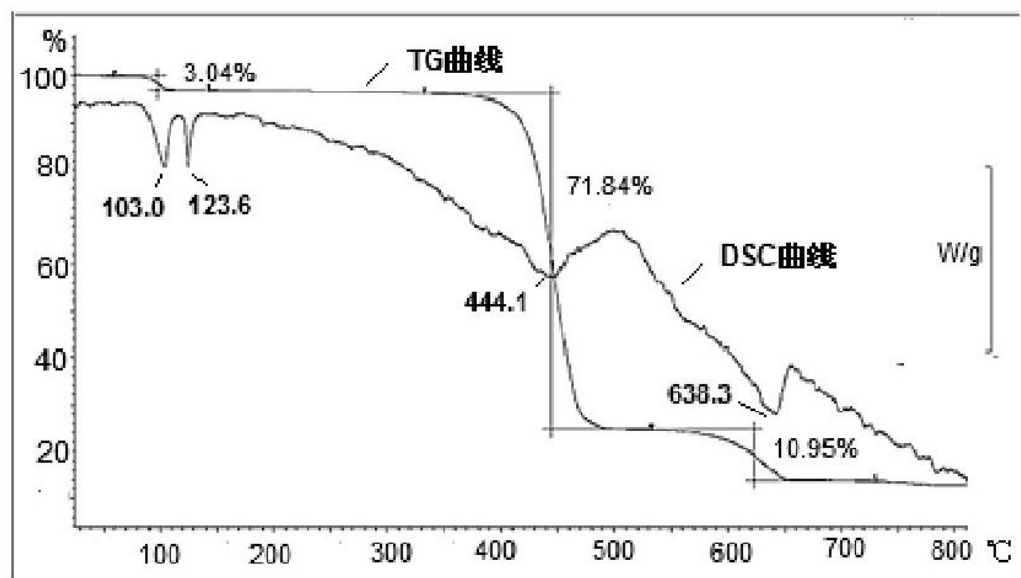
**Tabla 1.** Propiedades fisicoquímicas del Estearato de Calcio. [8]

	<b>Estearato de Calcio, doble descomposición</b>	<b>Estearato de Calcio, fusión</b>
<b>Apariencia</b>	Polvo blanco	Polvo blanco
<b>Ácido graso libre, % peso</b>	1-2	0.5
<b>Cenizas totales, % peso</b>	9-10	9-10
<b>Humedad, % peso</b>	2-3	2
<b>Densidad aparente, g/L</b>	120-130	200
<b>Punto de fusión, °C</b>	120-160	120-160

El amplio rango en el que puede variar el punto de fusión se debe a la pureza del producto así como también a los constituyentes de las materias primas, principalmente del ácido; diferente distribución de átomos de carbono e insaturaciones pueden estar presentes.

El comportamiento del estearato de calcio cuando es sometido a altas temperaturas fue reportado por Zhao Xia mediante análisis térmico vía DSC y TGA (Ver Figura 1). El estearato de calcio presenta un primer pico endotérmico a 103 °C, así como también una pérdida de peso de aproximadamente 3%. Este primer evento corresponde a la liberación de un mol de agua de cristalización. Un segundo pico endotérmico se registra entre 120 °C a 130 °C el cual está correlacionado con el colapso de la estructura cristalina, mientras no hay pérdidas de peso. El colapso de la estructura cristalina ocurre por encima de los 125 °C, evidenciado en el diagrama de difracción por rayos X (Ver figura 2). Se presenta un pico ancho indicando la existencia de una estructura amorfa entre las moléculas individuales, explicando la alta viscosidad del estearato de calcio fundido.

**Figura 4.** Diagramas TGA y DSC de estearato de calcio en atmósfera inerte. [9]



## **2.2 PORCENTAJE DE ÁCIDOS GRASOS LIBRES (% AGL)**

El porcentaje de ácidos grasos libres constituye un parámetro o factor de calidad importante para determinar el grado de deterioro hidrolítico que ha sufrido materia grasa o aceites. Sin embargo, este parámetro es adecuado para determinar la conversión de ácido esteárico en una reacción de formación de estearatos.

Se expresa como el porcentaje del ácido graso que se encuentre en mayor proporción en la muestra a analizar, comúnmente se reporta en base a porcentaje de ácido oleico [10].

## **2.3 ANÁLISIS TÉRMICO POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO O DSC**

Un análisis térmico es la caracterización de una muestra basado en las propiedades que presenta mientras es sujeta a un programa de control de temperatura. Estas propiedades incluyen cualquier propiedad que involucre cambios de temperatura. Por ejemplo: calor relacionado con cambio de fases y degradación, cristalización, capacidades caloríficas, calores de reacción, temperaturas de transición vítreas, entre otras.

Un análisis por calorimetría diferencial de barrido es una técnica en la cual la diferencia en flujo de calor entre la muestra y el material de referencia es monitoreada mientras ambas son sujetas a calentamiento por un programa de control de temperatura [11].

## **2.4 PRUEBA DE ESTABILIDAD TÉRMICA CON INDICADOR DE ROJO CONGO**

Esta prueba se realiza con el propósito de determinar la tendencia de los componentes y productos basados en PVC de liberar ácido clorhídrico u otros compuestos ácidos a temperaturas elevadas.

Es un test rápido y sencillo para determinar el estado de calidad de componentes de PVC durante su manufactura. La determinación se lleva a cabo con una muestra de PVC en mezcla con el aditivo, la cual se mantiene a temperatura constante hasta que el color de un papel de indicador rojo Congo cambie de rojo a azul, correspondiente a pH 3. Se registra el tiempo requerido para que ocurra el cambio de color como el tiempo de estabilidad de la muestra [12].

## **2.5 PUNTO DE GOTEO O DROPPING POINT**

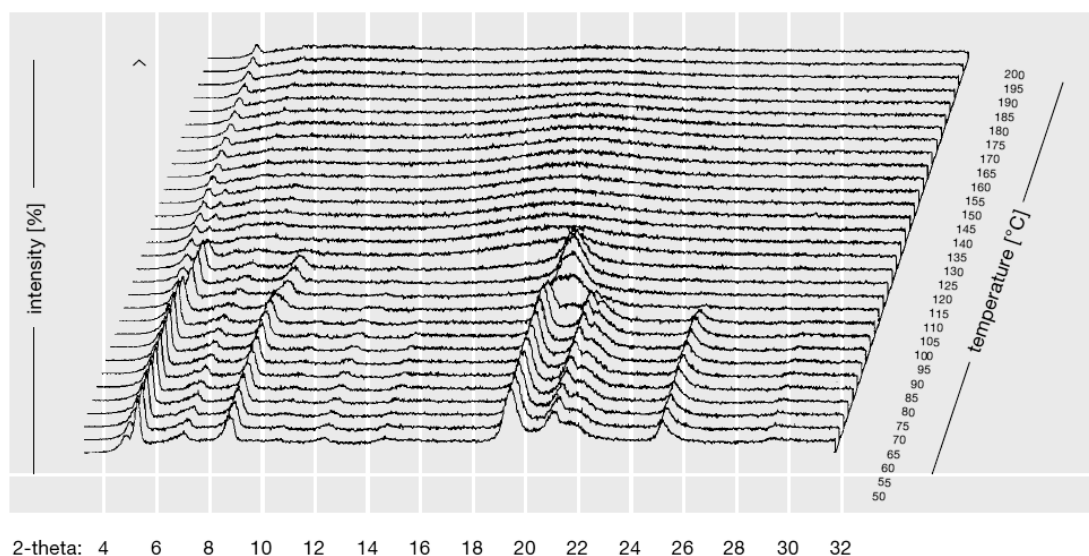
El Dropping point o punto de goteo es la temperatura a la cual un material se vuelve lo suficientemente fluido para caer desde el bulbo del termómetro a unas condiciones definidas. Es una propiedad de interés ya que puede ser un indicador del rendimiento del producto. A diferencia de un punto de fusión, el punto de goteo no implica un cambio de estado del total del material, sino que requiere de un porcentaje de la muestra fundida para fluir [13].

Esta propiedad es característica de productos como ceras o lubricantes de características cerosas o grasosas.

## **2.6 PRODUCCIÓN DE ESTEARATO DE CALCIO**

El estearato de calcio se puede producir por: precipitación o doble descomposición, reacción directa en fase acuosa, proceso de fusión y proceso de fusión modificado, siendo los más comunes. Baerlocher desarrolló un proceso patentado como proceso AV que combina los procesos de fusión y reacción directa [7]. Hyang-Bok Lee *et al.* han propuesto una alternativa a la producción por métodos químicos, sintetizando estearato de calcio por reacciones enzimáticas con lipasa.

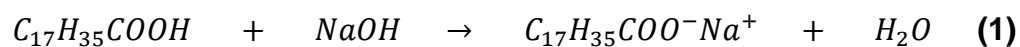
**Figura 5.** Diagrama de difracción de rayos X de estearato de calcio. [7]



### 2.6.1 REACCIÓN POR PRECIPITACIÓN O DOBLE DESCOMPOSICIÓN

Es el proceso de síntesis de jabones metálicos de mayor importancia comercial. Las materias primas usadas en el proceso son: una base fuerte (por lo general, hidróxido de sodio), una sal metálica que contenga el ión metálico con el que se desea sintetizar el estearato final, y un ácido graso [14].

La reacción por precipitación o doble descomposición consiste de dos reacciones consecutivas. Para el caso del estearato de calcio, la primera reacción consiste en la saponificación del ácido esteárico en medio acuoso con una cantidad equimolar o leve exceso de la base fuerte en solución (hidróxido de sodio), formando jabón alcalino (estearato de sodio). En la segunda reacción, el estearato de sodio es tratado con una solución acuosa de la sal metálica (por lo general, cloruro de calcio) para precipitar el estearato de calcio. La secuencia de las dos reacciones se puede representar como sigue:



Ácido Esteárico                      Hidróxido de Sodio                      Estearato de Sodio                      Agua

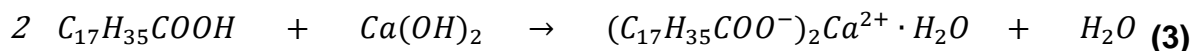


Estearato de Sodio                      Solución de Sal Metálica                      Estearato metálico                      Sal soluble en agua

Donde **M** puede ser  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  o iones metálicos similares y **X** puede ser  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  o similares.

## 2.6.2 REACCIÓN DIRECTA

El proceso de síntesis de estearatos metálicos por reacción directa se refiere a la reacción entre un ácido carboxílico (ácido esteárico, ácido láurico, ácido palmítico) y un óxido, hidróxido o carbonato del metal que se quiere formar el estearato. Este proceso tiene algunas variantes, dentro de las que se cuenta: proceso de fusión modificado y proceso de fusión [15].



Ácido esteárico                      Hidróxido de Calcio                      Estearato de Calcio                      Agua

### 2.6.2.1 REACCIÓN DIRECTA POR PROCESO DE FUSIÓN MODIFICADO

En este proceso, una solución del óxido, hidróxido o carbonato metálico reacciona con el ácido carboxílico fundido en presencia de un catalizador para formar el estearato metálico. Los catalizadores pueden ser: aminas, alcoholes poco solubles o surfactantes.

En la mayoría de los casos, es necesaria una etapa adicional de secado o filtrado para lograr el contenido de humedad deseado. Sin embargo, por éste proceso se

obtienen partículas más esféricas, aglomeradas y densas que las obtenidas por precipitación.

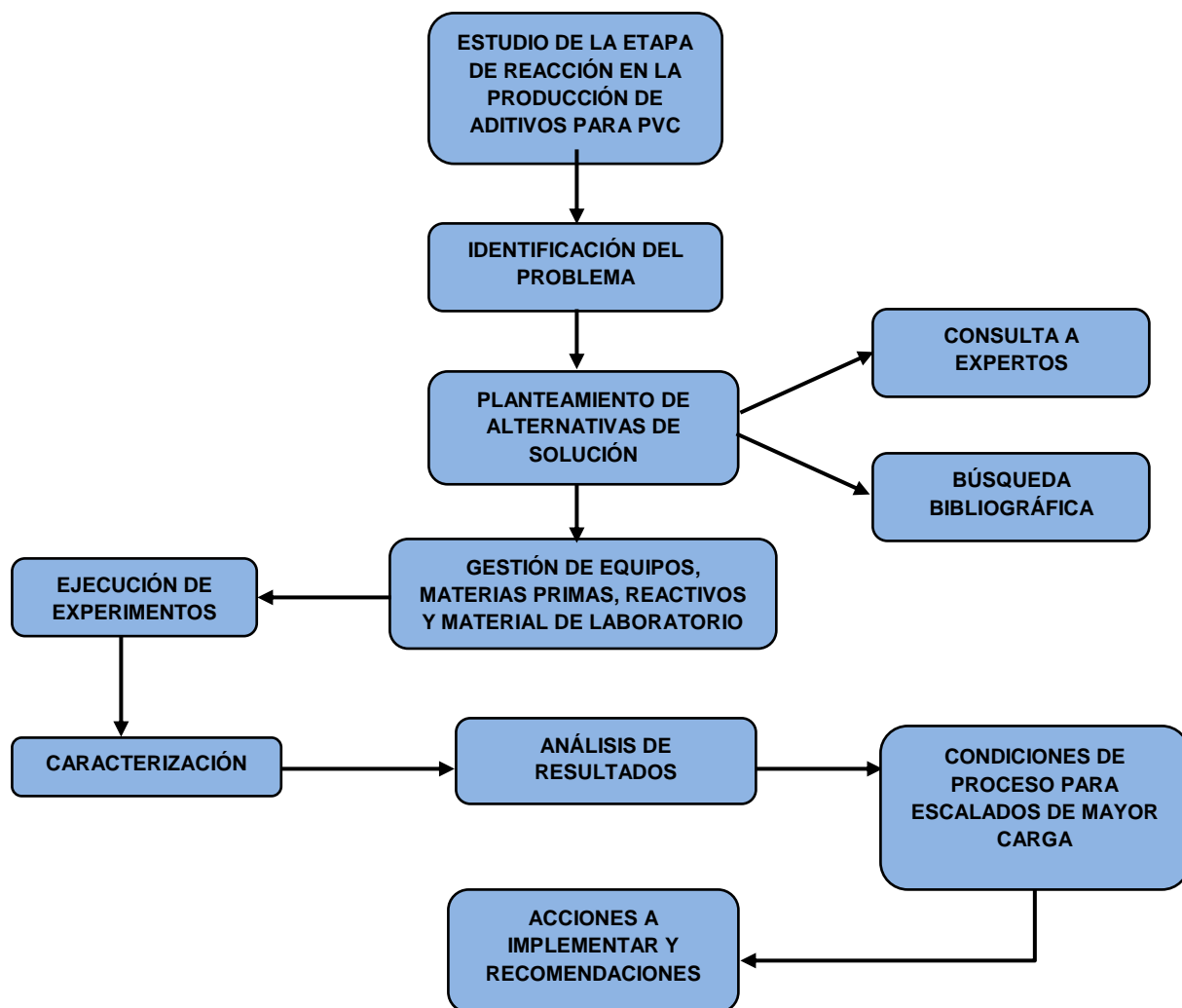
#### **2.6.2.2 REACCIÓN DIRECTA POR EL PROCESO DE FUSIÓN**

Durante el proceso de fusión, el óxido o hidróxido metálico reacciona con el ácido esteárico fundido con agitación continua a una temperatura superior a los 100°C. Debido a temperatura del proceso, el agua formada durante la reacción sale del sistema como vapor, siendo innecesaria una etapa de secado. El proceso no incluye promotores de reacción.

### 3. METODOLOGÍA

En la figura 3 se esquematiza la metodología usada para la evaluación de alternativas de síntesis de estearato de calcio *in situ* y solución a la problemática presentada durante la producción de aditivos para PVC.

**Figura 6.** Diagrama de flujo de metodología desarrollada.



### **3.1 ESTUDIO DE LA ETAPA DE REACCIÓN EN LA PRODUCCIÓN DEL ADITIVO PARA PVC**

Se llevó a cabo el estudio de la etapa de reacción de estearato de calcio en el proceso de producción del aditivo para PVC incluyendo operaciones unitarias, equipos utilizados y condiciones de síntesis. Dentro del estudio se hizo lectura de cargas de materias primas, orden de adición, tiempos, temperaturas, presiones y condiciones del equipo utilizado en planta industrial. A partir de lo anterior, se realizó un diagrama de bloques del proceso para tener una idea general de las variables involucradas antes, durante y después de la etapa de formación de estearato de calcio.

### **3.2 IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA**

Con base en la información proporcionada por el estudio de la etapa de reacción y diagramas de operaciones facilitados por Investigación y Desarrollo, se identificaron las problemáticas relevantes en la etapa de reacción y se planteó un diagrama basado en la técnica de cinco porqués para cada una de ellas, Ver Anexo A.

De acuerdo a los diagramas de los cinco porqués, se encontró que el problema clave para el proceso de producción de aditivo para PVC es: Bajos rendimientos de la reacción de esterificación *in situ* evidenciado en valores ácidos altos, puntos de goteo bajos, y deficiencias en estabilidad térmica del producto final potenciados por el uso de materias primas de baja pureza o contaminación de las mismas.

Para atacar el problema clave, se planteó un conjunto de soluciones descritas a continuación.

### 3.3 PLANTEAMIENTO DE ALTERNATIVAS DE SOLUCIÓN

Identificados las raíces problema, se procedió a plantear las posibles soluciones a cada una de las problemáticas, basadas en consulta bibliográfica y consulta a expertos. Una vez analizada cada una de las alternativas de solución con el equipo de trabajo de Investigación y Desarrollo, se ejecutaron las alternativas que representaban facilidad y viabilidad de ejecución tanto a nivel laboratorio como proyectadas a un escalado en planta, acotando el conjunto de alternativas a tres posibles:

1. Adicionar el hidróxido de calcio en exceso, tanto para reaccionar con el ácido esteárico que puede quedar remanente como para evitar disminución de pureza por facilidad a carbonatarse.
2. Adicionar promotores de reacción que aceleren la esterificación y prevengan la formación de precipitados de hidróxido de calcio sin reaccionar.
3. Cambiar la síntesis de estearato de calcio por el método de reacción directa por fusión a reacción por doble descomposición, para evaluar la eficiencia de otras rutas de síntesis.

Otros métodos alternativos de la síntesis de estearato de calcio, tal como el proceso AV patentado por Baerlocher [7], requieren el uso de reactores presionados con condiciones de mayor peligrosidad y costo para las personas que operan la planta y la comunidad circundante a las instalaciones industriales de Carboquímica S.A.S. y su evaluación no se presenta en este informe.

### 3.4 GESTIÓN DE EQUIPOS, MATERIAS PRIMAS, REACTIVOS ANALÍTICOS Y MATERIAL DE LABORATORIO

El equipo utilizado para la ejecución de los ensayos planteados se adaptó para que replicara las condiciones utilizadas en planta industrial, ver figura 4. El equipo incluye un recipiente cilíndrico en acero al carbono de 10 cm en diámetro y 15 cm en altura, con una capacidad de 1.1 L, aproximadamente 1 kg de producto, y una resistencia eléctrica tipo banda (120 V, 100 mm por 115 mm) para proporcionar calentamiento al sistema (500 W). Además, se incluyó un agitador tipo paleta en acero inoxidable de 7 cm en diámetro; motor de agitación de 500 W y para el control de temperatura se incluye un controlador PID con su respectiva termocupla.

Las materias primas necesarias para la producción del estearato de calcio fueron: Hidróxido de calcio (95.03% en pureza), ácido esteárico (C16 (59.58%) y C18 (39.76%), 205.44 mg KOH/g en valor ácido), surfactante no iónico (0.10% en humedad, 6.90 en pH) y estearato de calcio (0.8% Ácidos grasos libres y 2.89% en humedad). Tanto las materias primas y los equipos para la producción del estearato de calcio como para la producción del aditivo final fueron proporcionadas por Carboquímica S.A.S.

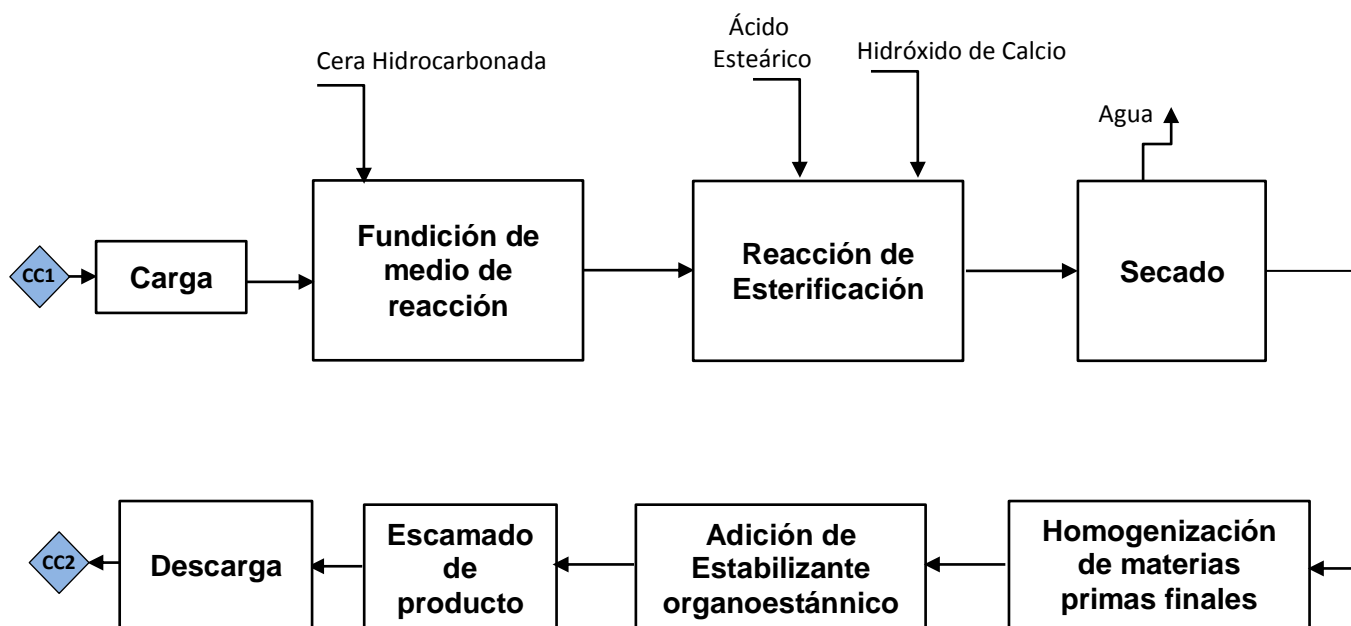
**Figura 4.** Montaje utilizado para la ejecución de los ensayos.



Para la determinación de valor ácido se utilizaron reactivos analíticos: Tolueno grado analítico (99.8% en pureza), indicador de fenolftaleína (99% en pureza), Hidróxido de Potasio (85% en pureza) y Metanol (99.8% en pureza).

### 3.5 PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LA PRODUCCIÓN DE ADITIVOS PARA PVC

**Figura 5.** Diagrama de bloques del proceso de producción de aditivos para PVC en Carboquímica S.A.S.



La figura 5 resume de forma general el procedimiento para la producción de aditivos para PVC. La síntesis de estearato de calcio *in situ* se da por el proceso de fusión con reacción directa entre ácido esteárico e hidróxido de calcio en un medio de reacción orgánico de características cerosas y de viscosidad media (3.5 cps a 100°C). El proceso de producción inicia con la fundición total del medio de reacción entre 90 °C a 120 °C. Enseguida, se adiciona el ácido esteárico entre 120 °C a 180 °C y se permite homogenización y fundición en el medio. Luego, se realiza la adición del hidróxido de calcio de forma lenta y continua, para evitar

pérdidas debido a la formación de espuma y prevenir la precipitación del mismo sin reaccionar. El tiempo de reacción es 3 horas como máximo o hasta que desaparezca la totalidad de la espuma formada, con agitación entre 150-200 rpm a una temperatura entre 140 °C a 180 °C. El secado se da de manera simultánea con la reacción. Luego, se incorporan al producto las materias primas restantes y el estabilizante térmico líquido tipo organoestánnico. Por último, se procede a dar forma al producto en un escamador, en el caso de planta, o, en bandejas metálicas para el caso de síntesis en laboratorio.

Los puntos de control del proceso se ubican antes de cargar la materia prima y después de finalizar el aditivo para PVC.

### **3.6 EJECUCIÓN DE LOS ENSAYOS A NIVEL LABORATORIO**

De acuerdo a la facilidad y viabilidad de las alternativas, se procedió a realizar la ejecución de los ensayos. Las cantidades de materias primas para cada ensayo se calcularon para una carga de 1000 g de aditivo, teniendo en cuenta que el estearato de calcio tiene una participación hasta del 20% en el aditivo final. Las cantidades usadas en la etapa de reacción se encuentran en el Anexo B. Además, se realizaron aditivos de referencia para posterior comparación de los ensayos planteados, en el que se incluye un aditivo sintetizado por las condiciones actuales de planta industrial y un aditivo al que se adicionó estearato de calcio en polvo al sistema.

El conjunto de ensayos sigue el procedimiento general para la realización de aditivo descrito anteriormente, y se enlistan a continuación:

1. **Aditivo de referencia A (Ensayo 1).** La realización de este aditivo replica las condiciones y cargas tenidas en cuenta actualmente en planta. La reacción de esterificación se desarrolla por el método de fusión con

cantidades de ácido esteárico en un exceso de 2.5% e hidróxido de calcio en cantidades estequiométricas.

2. **Aditivo de referencia B (Ensayo 2).** La ejecución de este ensayo consistió en incorporar el estearato de calcio en polvo al sistema, sin recurrir a reacción *in situ* y en cantidades iguales a las que se espera obtener mediante reacción. La incorporación se realizó después de fundir el medio lubricante ceroso a 160°C, punto de fusión del estearato de calcio.
3. **Adición de exceso de hidróxido de calcio siguiendo la ruta de reacción directa por método de fusión (Ensayo 3).** En esta primera alternativa se busca manipular la estequiometría de la reacción actual adicionando en exceso el hidróxido de calcio. Se propone una adición de hidróxido de calcio en 14.4% de exceso, cantidad suficiente para reaccionar con el porcentaje de ácidos de grasos libres que presenta el aditivo producido por el procedimiento actual en planta.
4. **Adición de promotores de reacción o reacción directa por el método de fusión modificado (Ensayo 4).** En esta alternativa se propone la adición de promotores de reacción como variable a manipular. Los promotores de reacción consisten en un solución de agua destilada y surfactante no iónico, en proporciones que no deben superar el 2% y el 0.1% de la carga total de aditivo, respectivamente [15]. La adición de los promotores se realiza en mezcla con el hidróxido de calcio.
5. **Síntesis de estearato de calcio por doble descomposición (Ensayo 5).** A diferencia de la síntesis de estearato de calcio por el método de reacción directa por fusión, la síntesis por doble descomposición involucra dos reacciones y materias primas diferentes. En este ensayo se forma estearato de sodio a partir de ácido esteárico y una solución de hidróxido de sodio al

36% p/p y 1.7% en exceso. Luego, se adiciona solución de cloruro de calcio al 24% p/p en un exceso del 2% para reaccionar con el estearato de sodio formado en la primera reacción y formar el estearato de calcio.

Para este caso, las condiciones de reacción varían en temperatura y tiempo, dando un máximo de 30 minutos para cada reacción entre 110°C a 120 °C, además, se da mayor tiempo para secado del producto entre 140°C a 160°. Una vez finalizada la segunda reacción, se procede a incorporar las demás materias primas y se descarga el aditivo.

### **3.7 CARACTERIZACIÓN DE LOS ADITIVOS REALIZADOS**

Cada uno de los aditivos realizados se caracterizó mediante valor ácido, punto de goteo y prueba de estabilidad térmica con indicador de rojo Congo, basados en las normas NTC-218, ASTM D-566 y ASTM D-127 e ISO-182-1, respectivamente. Además, se realizó análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido, se calculó los porcentajes de ácidos grasos libres, como indicador de la conversión del ácido esteárico en la reacción y, se realizó prueba reológica en plastógrafo para verificar que las soluciones propuestas mantienen la función del aditivo de evitar la degradación térmica de PVC.

Es importante aclarar que para la determinación de punto de goteo del aditivo, se ejecutó una metodología a la cual se le realizó modificaciones basadas en el estudio de los diagramas de calorimetría diferencial de barrido obtenidos para cada aditivo realizado.

### **3.8 RELACIÓN ENTRE VALOR ÁCIDO Y PORCENTAJE DE ÁCIDOS GRASOS LIBRES (%AGL)**

La determinación del valor ácido se basa en la norma NTC-218, mientras la determinación del porcentaje de ácidos grasos libres se halla mediante la siguiente expresión:

$$\frac{\text{Valor \u00c1cido}}{56.11} = \frac{\% \u00c1cidos Grasos Libres}{27.26} \quad (4)$$

Donde 56.11 es el peso molecular del hidr\u00f3xido de potasio y 27.26 hace referencia a la d\u00e9cima parte del peso molecular del \u00e1cido este\u00e1rico utilizado en los ensayos.

Por facilidad de comparaci\u00f3n con datos en bibliograf\u00eda consultada, se hace uso del porcentaje de \u00e1cidos grasos libres y no del valor \u00e1cido para referenciar la conversi\u00f3n de \u00e1cido este\u00e1rico en la reacci\u00f3n.

## 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 4.1 EJECUCIÓN DE ENSAYOS Y CARACTERIZACIÓN DE CADA ADITIVO

#### 4.1.1 ENSAYO 1: Aditivo de referencia A

Durante la ejecución del ensayo se presentó formación de espuma durante la etapa de reacción como en etapas posteriores, incrementando en la adición de materias primas finales y, en consecuencia, hubo un aumento en los tiempos de proceso en 30 minutos. Lo anterior, ratifica los problemas identificados en los diagramas de proceso y en los cinco porqués. Ver figura 6.

El aditivo obtenido tiene una apariencia de sólido ceroso de color amarillo.

**Figura 7.** Ensayo 1: Aditivo con las condiciones y procedimiento actual.



**Tabla 2.** Resultados de caracterización: Ensayo 1.

PROPIEDAD	RESULTADO
Valor Ácido, mgKOH/g	17.49
Ácidos grasos libres, %	8.50
Punto de goteo, °C	105.4
Test rojo congo, min	15.58

#### 4.2.2 ENSAYO 2: Aditivo de referencia B

Para este ensayo se procedió a fundir el medio de reacción y se adicionó el estearato de calcio en polvo a su temperatura de fusión, a 160°C. Sin embargo, el aditivo no se finalizó ya que se presentaron inconvenientes de homogenización debido a un aumento exagerado de la viscosidad del medio cera-estearato de calcio como se muestra en la figura 7, dificultando la incorporación de las demás materias primas y del estabilizante térmico líquido. Además, el aumento de la resistencia a fluir favoreció la degradación del estearato de calcio, tornándose marrón el producto.

**Figura 8.** Ensayo 2: Adición directa de estearato de calcio en polvo al medio ceroso.



No se realizaron ensayos adicionales debido a la inviabilidad técnica de su ejecución a nivel laboratorio, y por tanto, el ensayo de referencia para comparación de los ensayos es el Ensayo 1.

#### **4.2.3 ENSAYO 3: Adición de hidróxido de calcio en exceso.**

La etapa de reacción presentó formación abundante de espuma (ver figura 8), llegando a rebose. La apariencia del producto final fue grisácea, representando una desventaja de la alternativa ya que puede afectar el desempeño del aditivo en cuanto disminuye el tiempo de degradación y el color inicial de la mezcla con PVC.

**Figura 9.** Ensayo 3: Adición de Hidróxido de Calcio en Exceso.



**Tabla 3.** Resultados de caracterización: Ensayo 3.

<b>PROPIEDAD</b>	<b>RESULTADO</b>
Valor Ácido, mgKOH/g	2.40
Ácidos grasos libres, %	1.16
Punto de goteo, °C	117.2
Test rojo congo, min	20.68

#### **4.2.4 ENSAYO 4: Adición de promotores de reacción.**

La adición de hidróxido de calcio se hizo en mezcla con una solución de agua y surfactante no iónico, teniendo cuidado con la eliminación de grumos antes de agregarlo. La adición de la mezcla de hidróxido de calcio-agua-surfactante no iónico se decidió ya que se presentó borboteo violento al adicionarlos por separado, representando posibilidades de rebose del producto, demoras en tiempos de proceso, además de riesgos de seguridad para los operarios en un futuro escalado a planta industrial.

La reacción se llevó a cabo sin dificultades, obteniéndose un producto bastante fluido antes de la adición del estabilizante líquido tipo organo-estánnico. Ver figura 9.

**Tabla 4.** Resultados de caracterización: Ensayo 4.

<b>PROPIEDAD</b>	<b>RESULTADO</b>
Valor Ácido, mgKOH/g	14.62
Ácidos grasos libres, %	7.10
Punto de goteo, °C	103.0
Test rojo congo, min	18.62

**Figura 10.** Ensayo 4: Adición de promotores de reacción.



#### **4.2.5 ENSAYO 5: Síntesis de estearato de calcio por doble descomposición**

Es válido aclarar que en la búsqueda bibliográfica no se hallaron referencias en cuanto a la formación de estearato de calcio por doble descomposición en medios orgánicos cerosos; las referencias citan condiciones y métodos para la formación en medio acuoso. Sin embargo, las condiciones anteriormente descritas fueron tomadas y ajustadas a nuestro caso.

En la ejecución de esta alternativa se presentó una formación abundante de espuma durante la primera reacción, dificultando el mezclado y homogenización del estearato de sodio y alargando los tiempos de proceso. Ver figura 10.

La apariencia del producto tiene un color amarillo claro, de menor intensidad que los demás aditivos realizados.

**Figura 11.** Ensayo 5: Síntesis de estearato de calcio por doble descomposición.



**Tabla 5.** Resultados de la caracterización: Ensayo 5.

PROPIEDAD	RESULTADO
Valor Ácido, mgKOH/g	8.40
Ácidos grasos libres, %	4.08
Punto de goteo, °C	93.2
Test rojo congo, min	19.70

**Tabla 6.** Tabla comparativa de los resultados obtenidos en la caracterización de cada ensayo.

<b>PROPIEDAD</b>	<b>ENSAYO 1</b>	<b>ENSAYO 3</b>	<b>ENSAYO 4</b>	<b>ENSAYO 5</b>
Valor Ácido, mgKOH/g	17.49	2.40	14.62	8.40
Ácidos grasos libres, %	8.50	1.16	7.10	4.08
Punto de goteo, °C	105.4	117.2	103.0	93.2
Test rojo Congo, min	15.58	20.68	18.62	19.70

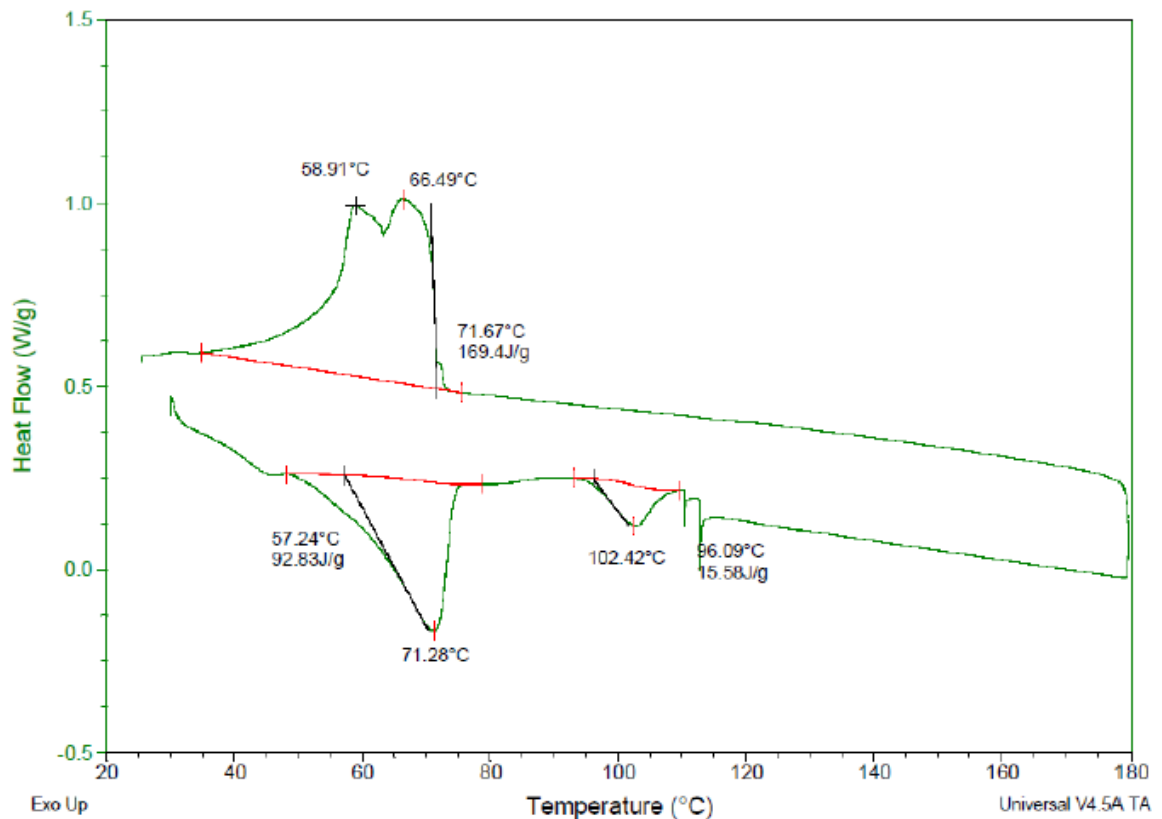
De acuerdo a la tabla 6 se evidencia una relación entre la disminución del porcentaje de ácidos grasos libres o conversión del ácido esteárico, y el aumento del punto de goteo y del tiempo de degradación reportado en el test de rojo Congo. Las tres soluciones planteadas disminuyen el porcentaje de ácidos grasos libres en comparación con el ensayo 1. Lo anterior, indica que una mayor formación de estearato de calcio favorece las propiedades fisicoquímicas y de estabilidad térmica del aditivo final.

Es válido anotar que para el Ensayo 5 existe una excepción en cuanto al punto de goteo, y esto se puede estar dando por la presencia de agua encapsulada en la cera que no pudo ser liberada durante el secado y en consecuencia promueve la fusión del aditivo haciendo que el punto de goteo sea menor del esperado, para garantizar el secado es importante aumentar los tiempos en esta etapa.

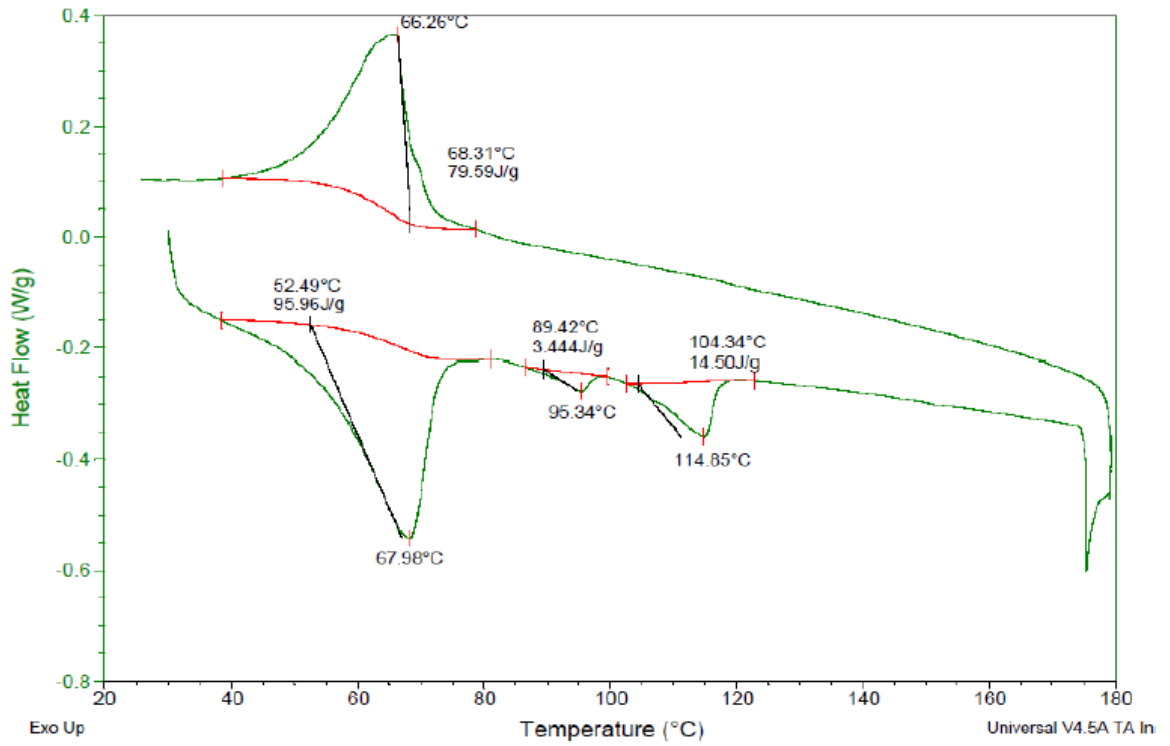
Al comparar el rango de porcentaje de ácidos grasos libres de los ensayos realizados frente a resultados reportados por [10], entre 0.5 a 5%, se consideran suficientes y similares, teniendo en cuenta que los datos en bibliografía se orientan a la formación de estearato de calcio y no de un aditivo, se ejecutan en medio acuoso y realizan la síntesis con materias primas de grado analítico, en comparación a las materias primas de grado industrial utilizadas en los ensayos.

Por otro lado, los diagramas obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (Ver Figura 11, 12 y 13) nos dan información cualitativa de la formación de estearato de calcio comparando con diagramas citados en bibliografía, Ver figura 1. Para el Ensayo 4 y el Ensayo 3 se observa la aparición de dos picos endotérmicos entre 100 °C y 125 °C, característicos del comportamiento térmico del estearato de calcio. Sin embargo, el Ensayo 1 presenta un pico endotérmico en el rango de temperaturas anteriormente dicho. Lo anterior, es un indicador de la deficiente formación del estearato de calcio para el procedimiento empleado en el Ensayo 1 y, por tanto, se da un comportamiento térmico diferente del aditivo en comparación a los demás ensayos.

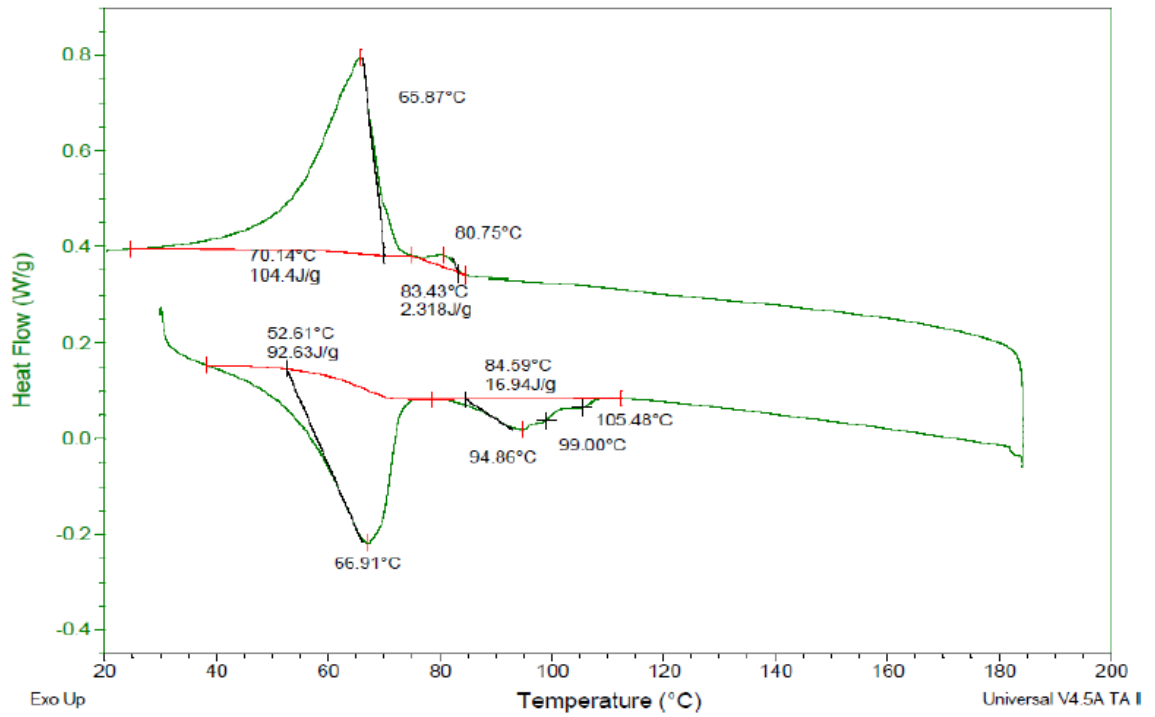
**Figura 121.** Diagrama DSC del Ensayo 1.



**Figura 132. Diagrama DSC del Ensayo 3.**



**Figura 143. Diagrama DSC del Ensayo 4.**



Finalmente, las pruebas de reología en plastógrafo confirman la funcionalidad como aditivo térmico para PVC de los ensayos planteados ya que replican el comportamiento reológico y de estabilidad del aditivo de referencia. El ensayo 5 fue el más alejado en cuanto a este comportamiento, ver Tabla 7 y 8.

**Tabla 7.** Resultados en Plastógrafo: Fusión del Aditivo.

FUSIÓN			
TIEMPO [s]		TORQUE [mg]	
<b>Ensayo 1</b>	<b>Ensayo 4</b>	<b>Ensayo P1</b>	<b>Ensayo 4</b>
142.2	138	3486	3385
<b>Ensayo 1</b>	<b>Ensayo 5</b>	<b>Ensayo P1</b>	<b>Ensayo 5</b>
142.2	114	3486	3595
<b>Ensayo 1</b>	<b>Ensayo 3</b>	<b>Ensayo P1</b>	<b>Ensayo 3</b>
142.2	130.2	3486	3537

**Tabla 8.** Resultados en Plastógrafo: Estabilidad del Aditivo.

DESCOMPOSICIÓN			
TIEMPO [s]		TORQUE [mg]	
<b>Ensayo 1</b>	<b>Ensayo 4</b>	<b>Ensayo 1</b>	<b>Ensayo 4</b>
538.2	535.8	2267	2233
<b>Ensayo 1</b>	<b>Ensayo 5</b>	<b>Ensayo 1</b>	<b>Ensayo 5</b>
538.2	504	2267	2345
<b>Ensayo 1</b>	<b>Ensayo 3</b>	<b>Ensayo 1</b>	<b>Ensayo 3</b>
538.2	511.8	2267	2315

Tanto el ensayo 3 como el ensayo 5 son soluciones que presentan los valores más bajos de ácidos grasos libres y pueden ser considerados como viables y adecuadas con respecto al aumento de la conversión de ácido esteárico. Sin embargo, los inconvenientes presentados durante el procesamiento las convierten en soluciones inadecuadas y poco viables.

Por otro lado, la solución más completa resulta ser el ensayo 4, tanto en la característica del aditivo final como en el procesamiento del mismo.

#### **4.3 RELACIÓN ENTRE DIAGRAMAS DSC Y PUNTO DE GOTEO.**

Partiendo del hecho que el punto de goteo de una muestra está relacionado con el comportamiento térmico de la misma, y dado que el análisis por DSC proporciona información completa sobre picos endotérmicos, puntos de fusión, cristalización, entre otros, se propuso encontrar una relación entre el método de determinación de punto de goteo y los diagramas DSC.

Los diagramas DSC de las muestras de los ensayos exhiben rangos amplios de fusión, lo que no permite identificar puntos de goteo de manera directa. Por tanto, se realizó un análisis a los datos reportados por los diagramas DSC mediante el Software Originlab, con el que se correlacionó el método para la determinación de punto de goteo y los datos del diagrama DSC. Asegurando la fiabilidad del método de determinación de punto de goteo ejecutado y confirmando las modificaciones hechas.

El análisis de los datos consiste en la integración de los picos endotérmicos, asociando un porcentaje de área con una temperatura, las gráficas obtenidas por Originlab se pueden ver en el Anexo C. El porcentaje de área hace referencia al porcentaje de muestra fundida o fracción líquida de la muestra. Mettler Toledo indica que el porcentaje de área que relaciona al punto de goteo de la muestra debe ser del 95% [16]

Se realizó este análisis para los ensayos 1, 3 y 4. Los resultados se muestran a continuación (Ver tabla 9).

**Tabla 9.** Análisis de diagramas DSC por Originlab.

	<b>Ensayo 1</b>	<b>Ensayo 3</b>	<b>Ensayo 4</b>
<b>% Área</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
90	97.279	108.59	94.953
91	98.499	109.76	96.1927
92	99.719	110.94	97.4324
93	100.939	112.12	98.6721
94	102.159	113.29	99.9118
95	103.379	114.47	101.1515
96	104.599	115.64	102.3912
97	105.819	116.82	103.6309
98	107.039	117.99	104.8706
99	108.259	119.17	106.1103
100	109.479	120.34	107.35

A continuación se comparan los resultados obtenidos por el análisis de DSC y los puntos de goteo determinados por el método en laboratorio. La tabla 10 muestra la comparación de los datos considerando un 95% de muestra fundida.

Sin embargo, y considerando que el porcentaje de muestra fundida necesaria para que el material fluya puede variar entre distintos productos, se compara en la tabla 11 los datos, asumiendo un 97% de muestra fundida necesaria para que se dé el punto de goteo.

**Tabla 10.** Relación entre DSC y punto de goteo al 95% del área.

	<b>Ensayo 1</b>	<b>Ensayo 3</b>	<b>Ensayo 4</b>
<b>Punto de Goteo, °C</b>	105.4	117.2	103.0
<b>Temperatura obtenida por Originlab a 95% de área, °C</b>	103.4	114.5	101.2
<b>% Error</b>	1.9%	2.3%	1.8%

**Tabla 11.** Relación entre DSC y punto de goteo al 97% del área.

	<b>Ensayo 1</b>	<b>Ensayo 3</b>	<b>Ensayo 4</b>
<b>Punto de Goteo, °C</b>	105.4	117.2	103.0
<b>Temperatura obtenida por Originlab a 97% de área, °C</b>	105.8	116.8	103.6
<b>% Error</b>	0.4%	0.3%	0.6%

De acuerdo a lo anterior, y con base en el porcentaje de error reportado, los aditivos para PVC requieren de un 97% de muestra fundida para ser lo suficientemente fluida y caer del bulbo del termómetro para la determinación del punto de goteo. Además, la relación entre los diagramas de DSC y los datos de punto de goteo confirman la efectividad y confiabilidad de las modificaciones realizadas al método para la determinación del punto de goteo (Ver Anexo D).

## 5. CONCLUSIONES

- El estudio de la etapa de reacción y el planteamiento de diagramas de los cinco porqués, como herramientas de análisis, permitieron identificar el problema clave en la síntesis de estearato de calcio *in situ* y, además, plantear un conjunto de soluciones en la que se definió la ruta de síntesis eficiente y adecuada para proyección de escalado en planta industrial.
- El desarrollo de los ensayos permitió definir la adición de promotores de reacción como la alternativa más viable ya que no presenta inconvenientes en el proceso y favorece la formación del estearato de calcio evidenciado en la disminución de ácidos grasos libres y aumento de punto de goteo, así como en el desempeño del aditivo final.
- Las alternativas en las que se adiciona el hidróxido de calcio en exceso y el proceso por doble descomposición aumentaron la conversión de ácido esteárico, evidenciado en bajos porcentajes de ácido grasos del producto final (1 a 4%). Sin embargo, presentan inconvenientes durante la reacción que dificultan su ejecución a nivel laboratorio y en consecuencia en un escalado en planta.
- La relación entre los diagramas obtenidos por calorimetría diferencial de barrido y el punto de goteo determinado por la metodología modificada, permitió ratificar la validez del método ejecutado, además de verificar que las muestras de aditivo necesitan aproximadamente 97% de muestra fundida para poder fluir.
- La relación entre valor ácido y porcentaje de ácidos grasos libres permitió definir con facilidad el aumento o disminución de la conversión en cada uno de

los ensayos y, por tanto, encontrar vínculo entre ésta propiedad y las demás, así como también predecir el comportamiento térmico y de desempeño del aditivo.

- Con base en los resultados obtenidos a nivel de laboratorio, se definió las condiciones de proceso para la ejecución de la alternativa más viable para proyección de escalado con cargas mayores y en planta industrial.

## RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar el aditivo para PVC en banco de 5 kilogramos como primer escalado, así como su validación de desempeño en equipos de un cliente potencial y ratificar la adición de promotores de reacción como la opción más viable para la formación del estearato de calcio.

Dentro del plan de calidad del producto se recomienda tener puntos de control antes y después de la etapa de reacción que permita tener idea de la conversión de ácido esteárico una vez finaliza la reacción y no cuando se adiciona el total de los componentes.

Se recomienda realizar ensayos en los que se evalúen promotores de reacción diferentes al agua y al surfactante no iónico utilizado. Lo anterior con el propósito de encontrar el catalizador más adecuado y que favorezca la reacción no sólo en la formación del estearato de calcio sino para permitir su desarrollo a temperaturas menores a las propuestas en este informe.

Se recomienda la divulgación e implementación de las modificaciones hechas al método para la determinación de punto de goteo del aditivo para PVC, dado la verificación por análisis térmico por calorimetría diferencia de barrido y su validez y eficacia en resultados.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] YU, J., SUN L., MA, CH., QIAO, Y., YAO, H. Thermal degradation of PVC: A review. *Waste Management*. (48). 2016. pp. 300-314.
- [2] LIU, Y., LIU, W. HOU, M., Metal dicarboxylates as thermal stabilizers for PVC. *Polymer Degradation and Stability*. (92). 2007. pp. 1565-1571.
- [3] SÁNCHEZ, N., CHIRINOS, J. Estabilizantes térmicos alternativos para el PVC. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. Vol. 15 (4). 2014. pp. 178-197.
- [4] FAHEY, T. Classification of Lubricants for PVC by Compaction Testing. *Journal of Vinyl Technology*. Vol. 4 (3). 1982. pp. 115-119.
- [5] HOLSOPPLE, P. The Advantages of One Pack Additive Packages in PVC Processing. *Journal of Vinyl Technology*. Vol. 15 (1). 1993. pp. 2-8.
- [6] LELLIS ET AL. Process to Prepare additive packages for use in PVC compounding. US Patent 2013/0005887 A1. 2013.
- [7] BAERLOCHER GMBH. Metallic Stearates. Baerlocher Additives. 2016.

[8] ELVERS B., HAWKINS S., SCHULZ G., "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Volume A16, 5th Edition, pp. 361-371, 1990

[9] ZHAO, X. Thermal analysis of calcium stearate. SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry. Yanshan Branch. Beijing, 2014.

[10] LI, H. LI, Z. GAO, X. PENG, Z. ZHOU, X. Study and Industrialization on water-phase clean synthesis of calcium stearate in aqueous medium. Journal of Shaoyang University. 2015.

[11] KENKEL, J. Analytical Chemistry for Technicians. CRC Press. pp.434, 2014.

[12] ISO 182-1:1999. Plastics: Determination of tendency of compounds and products based on vinyl chloride homopolymers and copolymers to evolve hydrogen chloride and any other acidic products at elevated temperatures. Part 1: Congo red method. 2015.

[13] ASTM-D127 (2015): Standard Test Method for Drop Melting Point of Petroleum Wax, including Petrolatum. ASTM International. 2015.

[14] GÖNEN, M. Process Development for Metal Soaps. Master of Science Thesis. İzmir Institute of Technology. 2003.

[15] BLACHFORD, J. Manufacture of Metallic Soaps. US Patent 4,316,852. 1982.

[16] METTLER TOLEDO GMBH, UserCom: Mettler Toledo thermal analysis systems. 2000.

## BIBLIOGRAFÍA

AKANI, Sola. OKOH, Eric. BURROWS, Hugh. ELLIS, Henry. The thermal behaviour of divalent and higher valent metal soaps: a review. *Thermochemica Acta*. 208 (1992). pp. 1 -41.

ASTM-D566 (2016): Standard Test Method for Dropping Point of Lubricating Grease. ASTM International. 2016.

CARBOQUÍMICA S.A.S. Documentación interna.

CARBOQUÍMICA S.A.S. Consultado el 20 de Diciembre de 2016. Disponible en la web: <http://www.carboquimica.com.co>.

GÖNEN, M. Process Development for Metal Soaps. Master of Science Thesis. İzmir Institute of Technology. 2003.

GONEN, Mehmet. BALKOSE, Devrim. INAL, Fikret. ULKU, Semra. Zinc Stearate Production by precipitation and Fusion Processes. American Chemical Society. 2005. pp. 1627 – 1633.

GONEN, Mehmet. OZTURK, Serdar. BALKOSE, Devrim. OKUR, Salih. ULKU, Semra. Preparation and Characterization of Calcium Stearate Powders and Films

Prepared by Precipitation and Lagmuir-Blodgett Techniques. American Chemical Society. 2010. pp. 1732-1736.

HUDSON, Clyde. NELSON, Edgar. Process for the production of granular metal soap. US Patent: 5,164,523. 1992.

OREMUSOVÁ, J. SIMON, P. VALKO, L. KOVARIK, P. Influence of metal stearates on thermal stability of poly(vinyl chloride). Thermal Stability of PVC. 1989. pp. 721-731.

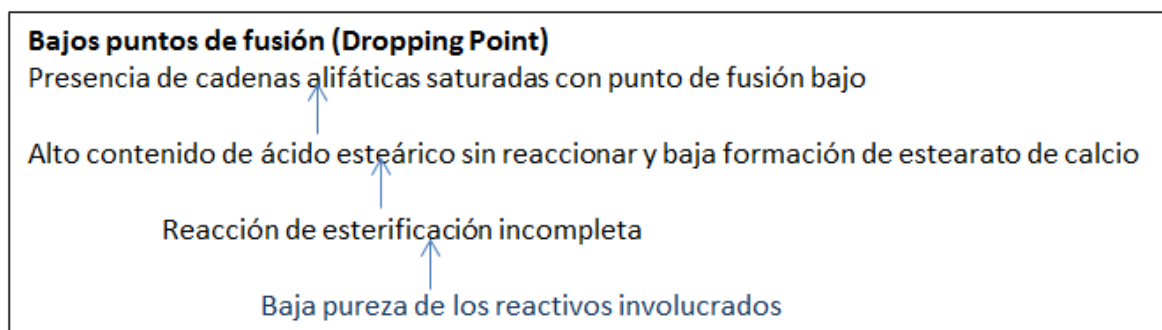
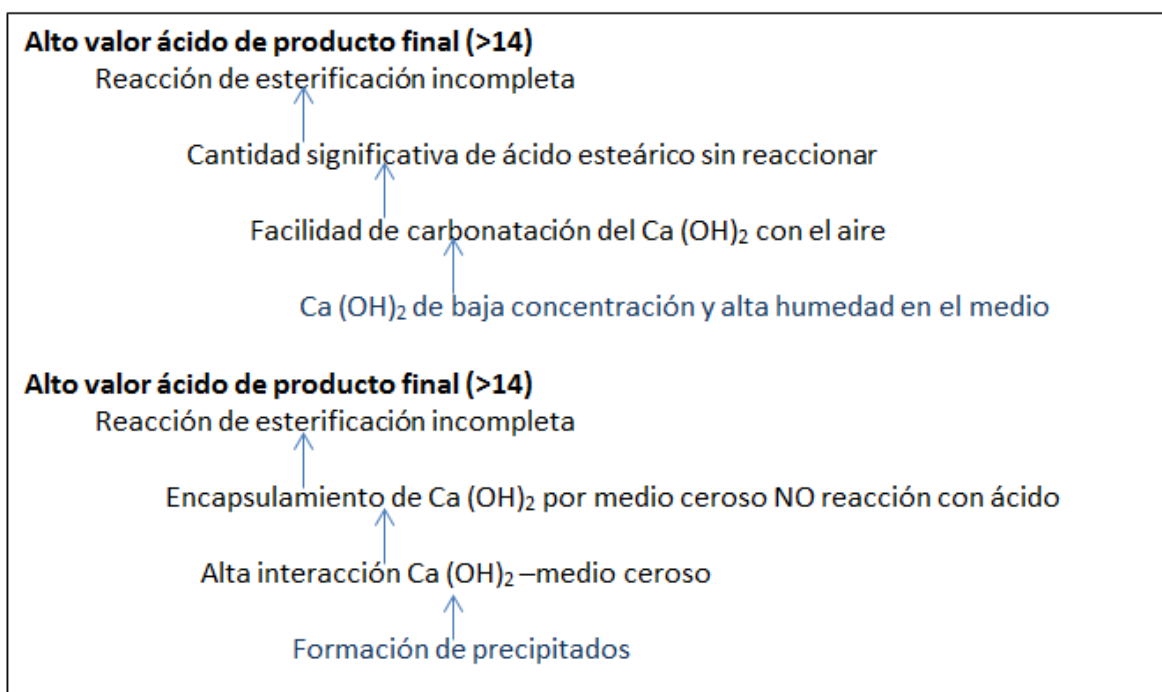
RUSSELL, Rogers. BLEW, William. Manufacture of Metal Soaps. US Patent: 2,890,232. 1959.

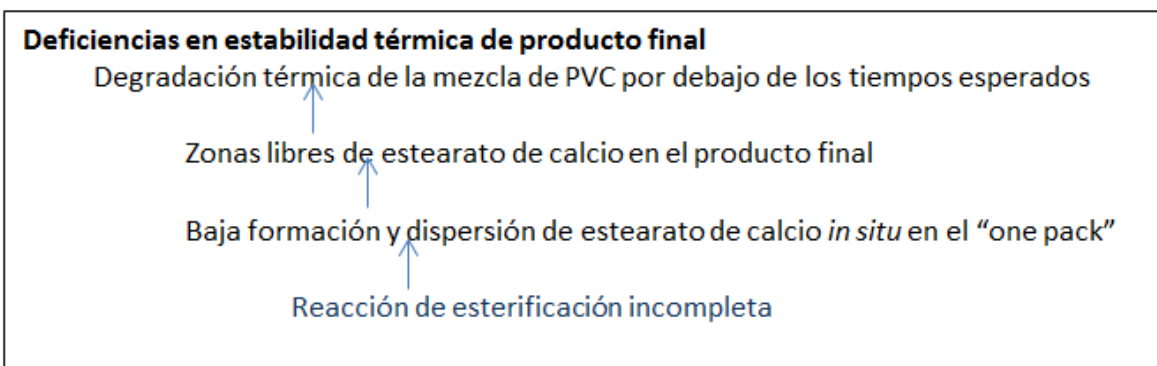
TIEKO, Renata. GUARALDO, Lireny. Determination of melting point of vegetable oils and fats by differential scanning calorimetry (DSC) technique. Grasas y Aceites. Vol. 50. Fasc. 1 (1999). pp. 16-22.

YOSHIZAWA, Fumihiko. HYOGO, Fumio. KIKUCHI, Kanagawa. KOJIMA, Seiichi. YUASA, Kenichi. Continuous Process for preparing metallic soaps. US Patent: 5,175,322. 1992.

## ANEXOS

Anexo A. Diagramas de los 5 porqués de cada problemática en la etapa de reacción.





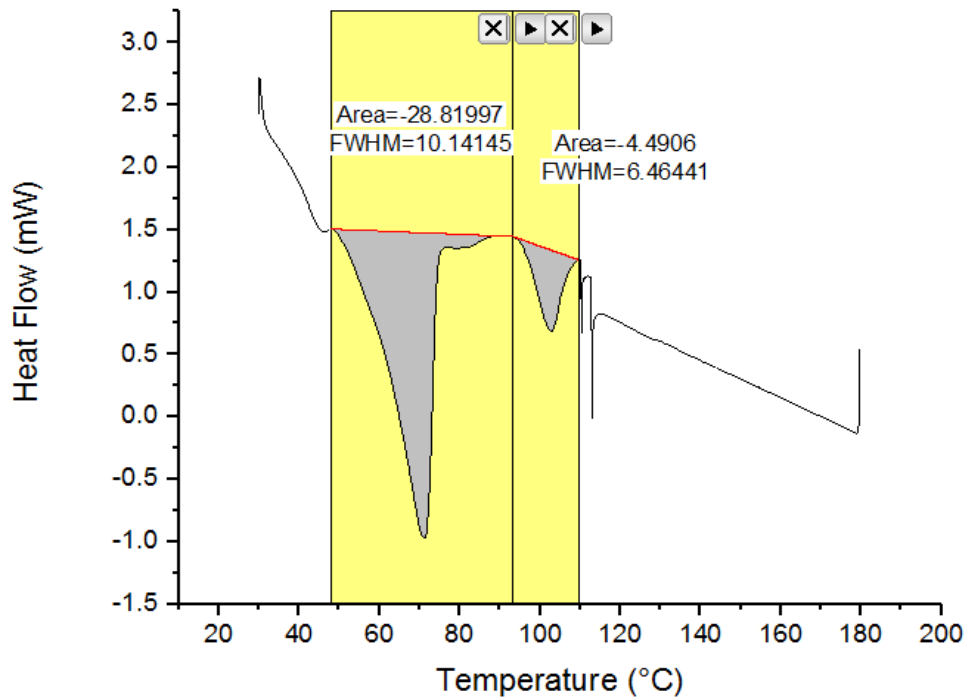
### Anexo B. Formulación y cargas para cada ensayo realizado.

Para carga de aditivo: 1000 g

MATERIA PRIMA [g]	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Ensayo 4	Ensayo 5
<b>Ácido Estéarico</b>	147.29	-	147.29	147.29	147.29
<b>Hidróxido de Calcio</b>	20.55	-	22.34	20.55	-
<b>Agua</b>	-	-	-	20.00	-
<b>Surfactante no iónico</b>	-	-	-	1.00	-
<b>Estearato de calcio</b>	-	160	-	-	-
<b>Solución Hidróxido de Sodio 36% w/w</b>	-	-	-	-	59.20
<b>Solución de Cloruro de calcio 24% w/w</b>	-	-	-	-	127.93

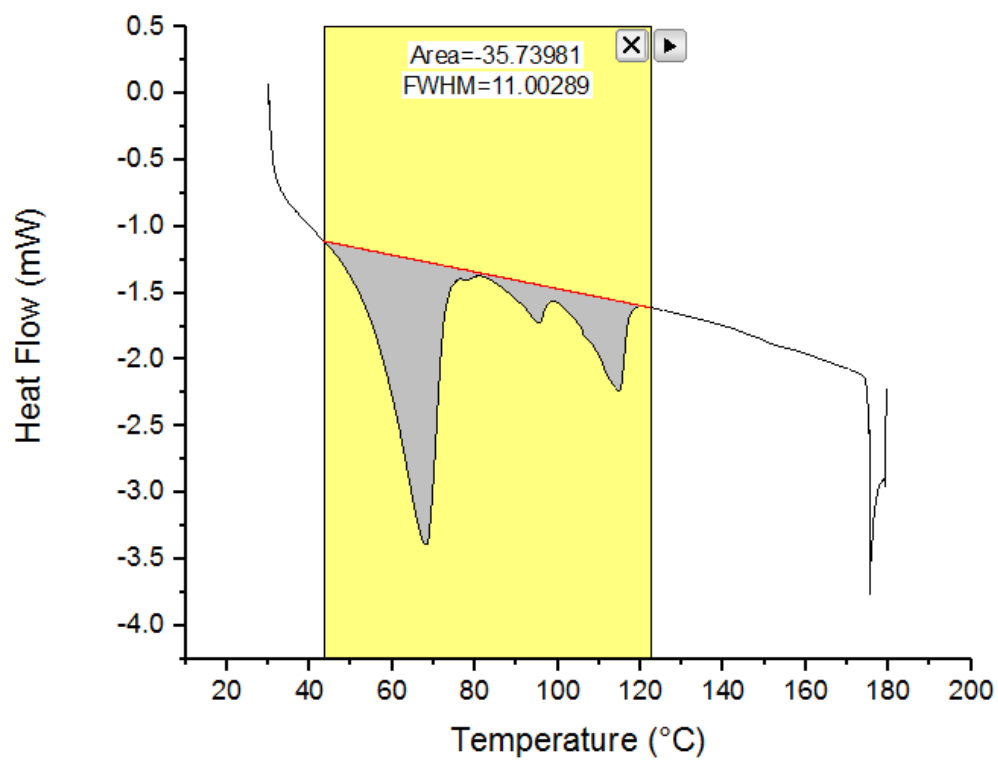
**Anexo C. Resultados obtenidos en el tratamiento de datos de DSC en Originlab.**

**ENSAYO 1**



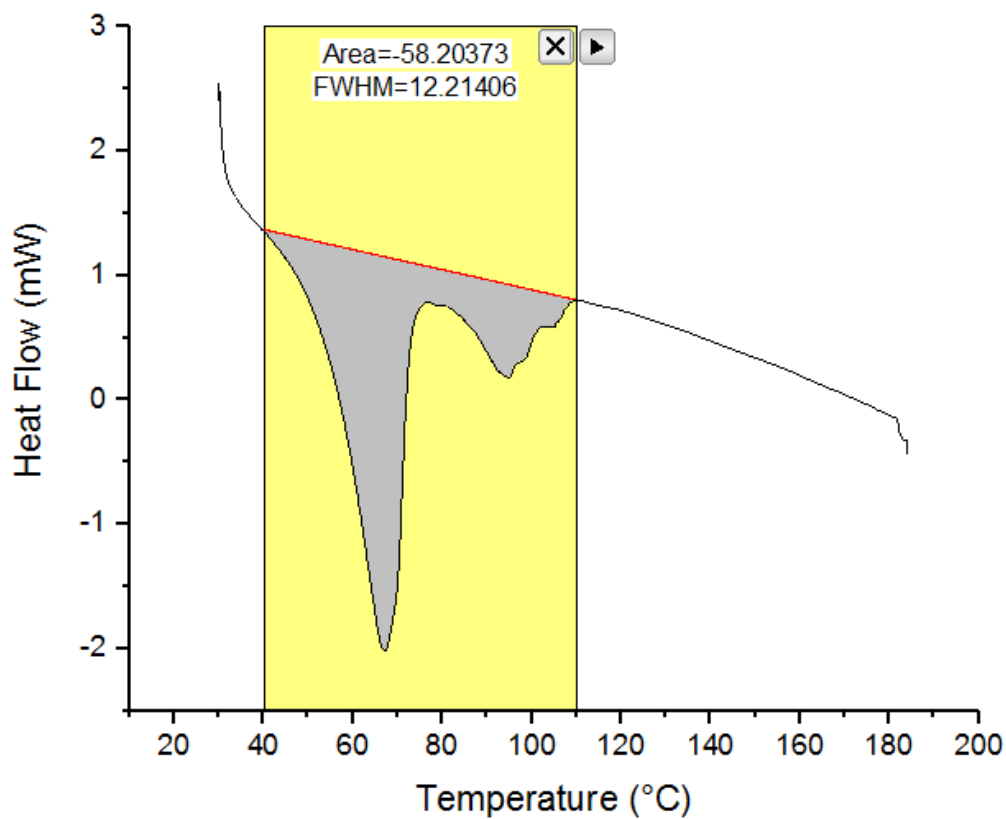
% Área	Temperatura (°C)
0.8	85.079
0.9	97.279
0.91	98.499
0.92	99.719
0.93	100.939
0.94	102.159
0.95	103.379
0.96	104.599
0.97	105.819
0.98	107.039
0.99	108.259
1	109.479

### ENSAYO 3



% Área	Temperatura (°C)
0.8	96.83
0.9	108.59
0.91	109.76
0.92	110.94
0.93	112.12
0.94	113.29
0.95	114.47
0.96	115.64
0.97	116.82
0.98	117.99
0.99	119.17
1	120.34

### ENSAYO 4



% Área	Temperatura (°C)
0.8	82.556
0.9	94.953
0.91	96.1927
0.92	97.4324
0.93	98.6721
0.94	99.9118
0.95	101.1515
0.96	102.3912
0.97	103.6309
0.98	104.8706
0.99	106.1103
1	107.35

## **Anexo D. Técnicas de Análisis Químico**

### **ÍNDICE DE ACIDEZ O VALOR ÁCIDO (Basado en Norma ICONTEC NTC 218)**

Las unidades se definen en miligramo de KOH por gramo de muestra.

#### **Materiales:**

- 2 Erlenmeyer de 250 mL
- 1 Bureta
- 1 Pinza para bureta
- 1 Soporte universal
- 1 Plancha de calentamiento
- 1 Probeta de 100 mL
- 1 Balanza analítica

#### **Reactivos:**

- Tolueno Grado Analítico neutralizado
- Hidróxido de Potasio 0.10 N en Metanol
- Fenolftaleína al 1% en etanol grado analítico

#### **Procedimiento:**

- Pesar en un Erlenmeyer entre 0.5 a 1 gramo de muestra
- Adicionar de 75 a 100 mL de Tolueno neutralizado caliente al Erlenmeyer que contiene la muestra y permitir disolución completa. Añadir tres gotas de indicador de fenolftaleína. Titular con la solución metanólica de Hidróxido de Potasio hasta primer viraje a color rosa que se mantenga durante 30 segundos.

## **Resultados:**

El valor ácido de la muestra se calcula mediante la expresión:

$$V.A. = \frac{56.11 \times N \times V}{W}$$

Dónde:

N = Normalidad de a solución metanólica de Hidróxido de Potasio

V = Volumen de solución metanólica de Hidróxido de Potasio gastado en la titulación (mL)

W = Peso de la muestra (g)

## **DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE FUSIÓN O DROPPING POINT (Basado en normas ASTM D127 y ASTM D566 junto análisis DSC)**

### **Materiales:**

- 1 Frasco de vidrio para la fundición de la muestra.
- 2 Tubos de ensayo, tubos de vidrio de 25 mm de diámetro y 150 mm de largo.
- 2 Tapones de caucho con surcos laterales para permitir la circulación de aire y perforación en el centro para sostener los termómetros.
- Baño de calentamiento, se utiliza como baño solventes hidrocarbonados con viscosidad semejante a la del agua líquida a temperatura ambiente, en un vaso de precipitado de vidrio con una capacidad no menor a 1000 cm<sup>3</sup>.
- 2 Termómetros ASTM 61 C, con un rango de 32 °C a 127 °C y división de escala de 0.2 °C, para la determinación del punto de goteo o fusión de la muestra.

- 1 Termómetro, con un rango de -4 °C a 150 °C y división de escala de 0.1 °C, para la verificación de la temperatura de muestra fundida.
- Baño de hielo.
- Plancha de calentamiento.
- Controlador de temperatura.

#### **Preparación de la muestra:**

- La muestra se funde lentamente en un frasco de vidrio hasta tener una temperatura entre 6 a 11 °C por encima del punto de fusión esperado.
- Antes de tomar la muestra fundida en los termómetros, éstos deben ser enfriados a 4°C aproximadamente en un baño de hielo.
- Inmediatamente se debe tomar una porción de la muestra fundida de tal forma que cubra el bulbo del termómetro a una altura de 12 mm desde el inicio del mismo. Permitir la solidificación de las muestras en los termómetros y sumergirlas en un vaso de precipitado con agua y enfriar hasta 16°C aproximadamente. Secar las muestras.
- Asegurar cada termómetro en el arreglo tubo de ensayo-tapón de caucho y dejar el bulbo de los mismos a una altura mínima de 15 mm desde el fondo de los tubos de ensayos. El arreglo se sumerge en el baño de calentamiento hasta la altura máxima de inmersión permitida por los termómetros.
- El baño de calentamiento debe iniciar a temperatura ambiente y en conjunto con el controlador de temperatura se debe calentar a una rampa entre 2 a 4 °C/min.
- Registrar la temperatura a la cual la primera gota del material caiga de cada termómetro.

#### **Resultados:**

Se reporta como Punto de fusión o goteo la temperatura promedio de las dos determinaciones.

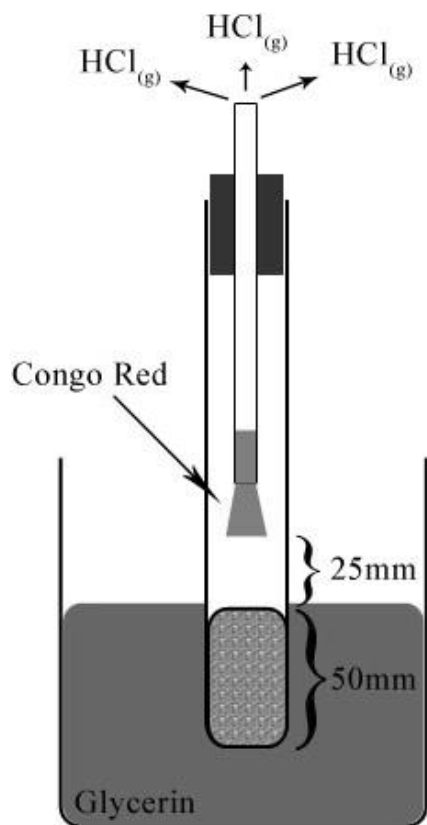
## EVALUACIÓN DE ESTABILIDAD TÉRMICA ESTÁTICA – TEST ROJO CONGO (Basado en norma ISO-182-1)

### Materiales:

- Muestra de mezcla de PVC con el aditivo
- Baño de glicerina
- 1 Tubo de ensayo
- 1 Tapón de vidrio
- Papel indicador Rojo Congo
- Soporte para tubo de ensayo
- Cronómetro

### Procedimiento:

- Realizar el montaje como lo indica la imagen siguiente



- Asegurar temperatura constante de la glicerina a 200 °C antes de sumergir el tubo de ensayo con la mezcla de PVC y el aditivo.
- Inmediatamente se sumerja el tubo de ensayo, contabilizar tiempo.
- Cuando inicie el cambio de color en la cinta de indicador de rojo a azul, detener el cronómetro y reportar el tiempo.

**Resultados:**

El tiempo de descomposición de la mezcla PVC y el aditivo será el tiempo en el que inicia el cambio de color en la cinta de indicador.

**Anexo E. Definición de condiciones para síntesis con la adición de promotores de reacción como ruta más viable**

**Formulación para etapa de reacción:**

La formulación se plantea para una carga de 1000 g de aditivo final.

Formulación normalizada para 1000 g de aditivo por la ruta síntesis de estearato de calcio más adecuada.

<b>MATERIA PRIMA</b>	<b>CANTIDAD (g)</b>
<b>ÁCIDO ESTEÁRICO</b>	147.29
<b>HIDRÓXIDO DE CALCIO</b>	20.55
<b>AGUA DESTILADA</b>	20.00
<b>SURFACTANTE NO IÓNICO</b>	1.00

**Descripción del proceso:**

La producción del aditivo para PVC debe iniciar con la limpieza e inertización con nitrógeno gaseoso de los equipos a utilizar. Se debe garantizar la calidad de las materias primas antes de cargar al reactor.

Una vez realizado lo anterior, se procede a cargar la cera hidrocarbonada y se funde aumentando la temperatura entre 90 °C a 120 °C. Enseguida, se adiciona el ácido esteárico permitiendo homogenización y fundición entre 120 °C a 150 °C.

Antes de la adición al reactor del hidróxido de calcio, se debe mezclar la solución de agua-surfactante no iónico y el hidróxido de calcio teniendo especial cuidado en eliminar los grumos que se puedan formar. La mezcla sólida se agrega al reactor de forma lenta pero continua a una temperatura entre 150 °C a 160 °C. La reacción y secado se dan por finalizados cuando desaparezca en totalidad la espuma formada o en un tiempo no mayor a 1 hora.

Luego, se incorporan las materias primas restantes en las que se incluye el estabilizante térmico líquido tipo organoestánnico, teniendo cuidado con las temperaturas de adición para cada una.

El aditivo obtenido se descarga bien sea en bandejas (laboratorio o banco) o se pasa a escamador en el que se da la forma final de escamas al producto.

**Requerimientos de equipo:**

- **Material del equipo:** Acero Inoxidable.
- **Tipo de reactor:** Reactor cilíndrico con enchaquetado para calentamiento.
- **Tipo de agitador:** Agitador tipo paleta de acero inoxidable.
- **Uso de baffles:** No son requeridos.
- **Sistema de filtración:** No es requerido.

- **Motor para agitación:** Necesario para alcanzar velocidades entre 150 a 200 rpm.

#### **Requerimientos de reacción:**

- Inertización: Con nitrógeno gaseoso antes de iniciar reacción.
- Catalizador: Solución agua-surfactante no iónico, se debe cargar en mezcla con hidróxido de calcio a temperatura entre 150°C a 160°C.
- Reacción:
  - Presión: 760 mmHg
  - Temperatura de operación: Entre 150°C a 160°C.
  - Revoluciones por minuto: Entre 150 a 200.
- Efluentes: Vapor de agua.
- Variables de seguimiento: Valor ácido.

#### **Características del producto terminado**

Características del aditivo terminado por la ruta de síntesis definida.

<b>PROPIEDAD</b>	<b>ESPECIFICACIÓN PRELIMINAR</b>
APARIENCIA	Sólido amarillento de consistencia cerosa
VALOR ÁCIDO (mg KOH/g muestra)	< 15
ÁCIDOS GRASOS LIBRES, %p/p	< 7.5
PUNTO DE GOTEO, °C	100 - 105