

Evaluación de agentes de parada corta en las reacciones de polimerización de la planta PVC II del Complejo Petroquímico Ana María Campos

Lined P. Durán H., Leiza P. Brango G. y Oscar Urdaneta

Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Rafael Urdaneta.
Maracaibo, estado Zulia. Venezuela.

E-mail: Linedrix@hotmail.com, Abrangaleiza@hotmail.com

Recibido: 05-04-2016 Aceptado: 07-06-2016

Resumen

En el Complejo Petroquímico Ana María Campos ubicado en el Estado Zulia se manufactura policloruro de vinilo. La producción de PVC inicia añadiendo al reactor MVC, agua desmineralizada, aditivos y un iniciador; la reacción es exotérmica y se lleva a cabo por un mecanismo de polimerización por suspensión por radicales libres. Esta reacción alcanza una conversión de aproximadamente 80%, en la cual el PVC producido obtiene la calidad adecuada. Al llegar a este punto se agrega un químico denominado agente de parada corta, el cual inhibe los radicales libres activos y evita la polimerización aguas abajo del proceso. En el proceso actual de producción de PVC se utiliza un único agente, creando total dependencia de este producto. Se realizó la búsqueda, selección y evaluación de agentes alternativos de parada corta, no tóxicos y de bajo costo de manera de proponer la sustitución con base a la probable incidencia sobre las propiedades del polímero producido soportándola con una evaluación técnico-económica. Entre éstas: el grado de porosidad, el porcentaje de conversión, el tamaño promedio de partícula, la densidad aparente y el índice de amarillez y blancura. Estas fueron realizadas en el reactor a escala piloto de Indesca. Luego de un análisis con base a las características y propiedades de estos compuestos fueron seleccionados dos productos químicos denominados A y B. Los resultados de conversión en desviación estándar no fueron superiores al 1.86 %. El resto de las propiedades estuvieron en el orden de un máximo de 1.8 % para el grado de porosidad de la resina, 0.55 % para el tamaño promedio de partícula, 0.41 % para el índice de amarillez y de 0.013% para la densidad aparente, mostrando ambos inhibidores ser adecuados como sustitutos del agente actual. El uso de ambos agentes representarán ahorros anuales de 565.200 \$/año para el agente A y de 688.800 \$/año para el agente B.

Palabras claves: PVC, radicales libres, agente de parada corta, polimerización, reacción exotérmica.

Evaluation of short stop in polymerization reactions of the PVC II plant Petrochemical Complex Ana María Campos

Abstract

In the Ana Maria Campos Petrochemical Complex located in Zulia State is manufactured polyvinyl chloride. PVC production MVC initiated by adding to the reactor demineralised water, additives and an initiator; the reaction is exothermic and is carried out by a suspension polymerization mechanism by free radicals. This reaction reached a conversion of about 80%, in which the PVC produced get the right quality. At this point a chemical called short stop agent which inhibits the active free radicals and prevents the polymerization process downstream

added. In the PVC production process by creating a single agent total dependence on this product it is used. Search, selection and evaluation of alternative agents, short stop non-toxic and inexpensive way to propose the replacement based on the likely impact on the properties of the polymer produced supporting it with a technical-economic evaluation was performed. These include the degree of porosity, the percentage conversion, the average particle size; bulk density and yellowness index were evaluated. These were carried out in the reactor Indesca pilot scale. After an analysis based on the characteristics and properties of these compounds they were selected two chemicals called A and B. The results were converted into standard deviation not more than 1.86%. The remaining properties were in the order of a maximum of 1.8% for the degree of porosity of the resin, 0.55% for the average particle size, 0.41% for yellowness index of 0.013% and the bulk density, showing inhibitors both be suitable as replacements for current agent. The use of both agents represents annual savings of \$ 565,200 / year for the agent A and \$ 688,800 / year for the agent B.

Keywords: PVC, free radicals, short stop agent, polymerization, exothermic reaction.

Introducción

En la manufactura de homopolímeros y copolímeros de monómeros olefinicos, y particularmente a partir de haluros de vinilo y vinilideno, uno de los aspectos más importantes es el control de la reacción durante el curso completo de la polimerización. Esto está relacionado directa e indirectamente con factores tales como las exigencias de equipamiento de intercambio de calor (dado que estas reacciones son exotérmicas y producen un aumento de la presión), reacciones de velocidad muy rápida que las hace incontrolables, generación de productos no especificados y otros efectos indeseables que afectan la calidad del producto final. [10].

Acorde con lo anterior, entonces se hace deseable y recomendable introducir algún medio para terminar permanentemente o temporalmente una polimerización, a cualquier tiempo dado. Estas reacciones fuera de control se deben parar muy rápidamente mediante el empleo de lo que se conoce en la literatura técnica como detenciones de emergencia, también conocidos como agentes terminadores de cadena, chain stopper, inhibidores de reacción o agentes de parada corta. Para que el inhibidor sea efectivo, se debe difundir muy rápidamente a través del medio de reacción y en el polímero. A partir de esto, se han empleado diversos inhibidores para terminar la polimerización de monómeros [10]. Algunos de esos agentes han sido ineficaces para la interrupción completa de la reacción o, son efectivos sólo en concentraciones tales que dan como resultado la degradación o decoloración del producto final. Además se ha podido determinar que un exceso del agente de parada corta no es perjudicial para el proceso, ya que no es necesario eliminarlo de la resina por el contrario las cantidades en exceso de este agente funcionan como estabilizadores del polímero y a la vez como agentes antioxidantes reduciendo la posibilidad de degradación de la resina en las aplicaciones posteriores de uso final [10].

La finalidad de esta investigación consistió en la búsqueda, selección y evaluación de otros agentes eficaces de parada corta, no tóxicos, de bajo costo en comparación con el usado actualmente en la planta de PVC II y cuyo uso en el proceso no afectase las propiedades más relevantes del polímero producido tales como el DOP (siendo ésta, la medida del grado de porosidad del PVC), tamaño promedio de partícula, densidad aparente, e índice de amarillez, de manera de proponer la sustitución del utilizado en la actualidad en el proceso industrial de polimerización de PVC y así poder solucionar la problemática que la planta presenta debido a la dependencia de un único producto, haciendo de igual manera una evaluación técnica y económica de los agentes seleccionados.

Fundamentos Teóricos

Polimerización

La unión de muchas moléculas pequeñas para dar origen a moléculas más grandes. Por ejemplo, el cloruro de vinilo se convierte en polí (cloruro de vinilo) [5].

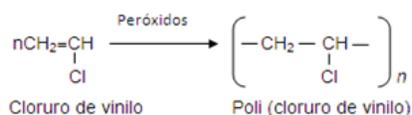


Figura 1. Polimerización de MVC [5].

Proceso de polimerización vía suspensión

El Policloruro de Vinilo (PVC), puede ser manufacturado mediante tres tipos de procesos: suspensión, emulsión y masa. Aproximadamente el 75% del PVC producido a escala mundial es obtenido mediante polimerizaciones en suspensión. En este proceso el MVC es suspendido, como gotas de líquido en una fase continua de agua, mediante la combinación de una agitación vigorosa y agentes de suspensión [14]. La polimerización en suspensión de MVC se realiza en un reactor por carga con agitación, usando uno o varios iniciadores solubles en el monómero orgánico, el cual se selecciona de manera que la velocidad de descomposición coincida con la capacidad de remoción de calor del sistema de reacción. El Monómero se dispersa en la fase acuosa mediante agitación y la presencia de agentes de suspensión; cada gota de MVC actúa como un reactor de polimerización. Los agentes de suspensión, tales como, una celulosa modificada o un acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado (PVA) se añaden para evitar la aglomeración de las partículas y para controlar el tamaño y la morfología de las partículas del polímero [3].

Reacción de polimerización mediante radicales libres

Las reacciones de radicales libres generalmente se producen mediante mecanismos de reacción en cadena, utilizando un iniciador con un enlace fácilmente escindible (como Cl₂, Br₂, o un peróxido R-O-O-R) para empezar la reacción en cadena. Una reacción en cadena consiste de ciertas etapas; en la fase de iniciación, se genera un reactivo intermediario, en este se produce dos átomos de cloro muy reactivos. Dichos átomos tienen un número impar de electrones de valencia siete, uno de los cuales no está apareado. Al electrón no apareado con frecuencia se le llama radical libre. En la siguiente etapa se da la fase de propagación, en la cual, el reactivo intermediario reacciona con una molécula estable para formar otro reactivo intermediario, permitiendo que continúe la cadena hasta que se termine el suministro de reactivos o se destruya el reactivo intermediario, es decir se forma uno de los productos finales: HCl. La regeneración de un radical libre es característica de un paso de propagación en cadena. Como se produce otro reactivo intermediario, puede continuar la reacción. Finalmente en la fase de terminación, las reacciones laterales que destruyen los reactivos intermediarios que tienden a frenar o detener la reacción. En el paso de terminación se producen menos radicales libres de los que se consumen. Si sucede algo que consuma los radicales libres intermediarios sin generar nuevos, la reacción en cadena se detendrá. Por tanto, las reacciones laterales más importantes en una reacción en cadena son las que consumen los radicales libres [12,13].

Propiedades básicas del PVC

- **Densidad aparente:** es la masa de las partículas de un polvo dividida entre el volumen que ellas ocupan, incluyendo el espacio entre las partículas. Es una medida de volumen libre de la resina en polvo. La densidad aparente depende de la porosidad y de la distribución de tamaño de las partículas [6].

- **Porosidad:** es la cantidad de espacios vacíos en las partículas de la resina. La absorción de plastificante es una medida indirecta de la porosidad, propiedad fundamental del PVC. El polvo de PVC está formado por partículas porosas, lo que le permite absorber diversos tipos de aditivos, que son los que le confieren sus características de desempeño durante su transformación en producto terminado, así como sus propiedades finales [7].

- **Tamaño promedio de partícula:** se basa en el fraccionamiento de una muestra seca de resina en polvo, empleando una serie de tamices o mallas ensambladas verticalmente en orden decreciente de tamaño de abertura desde el tope al fondo. Este parámetro se determina a partir de la fracción en peso de la resina que resulta al hacer pasar el material por tamices con diferentes aberturas de malla. Un alto con-

tenido de partículas gruesas de material facilita el transporte del polvo, disminuyendo la susceptibilidad a la estática así como la posibilidad de obtener granos poco porosos. Sin embargo, tiene la desventaja de reducir la densidad aparente y generar altos esfuerzos para alcanzar la homogenización durante el procesamiento [8,13].

- **Estabilidad térmica:** se basa en el hecho de que éste se descompone a altas temperaturas con liberación de cloruro de hidrógeno (HCL). A mayor masa molecular, se tiene mayor estabilidad térmica. Durante su procesamiento, la resina se degrada al recibir calor y trabajo. La degradación se presenta en forma de amarillamiento y empobrecimiento de las propiedades mecánicas del producto [9].

- **Índice de amarillez y blancura:** es el grado de alejamiento del color de un objeto a partir de un color blanco referencial o de un estado incoloro, hacia el amarillo a condiciones de iluminación y medición estandarizadas [12].

- **Valor K:** es una propiedad del PVC directamente relacionada con las masas molares de la resina y depende principalmente de la temperatura de reacción [11].

Inhibidor de reacción o agente de parada corta

Es un químico que es agregado a un material para reducir o evitar una reacción no deseada tal como la polimerización. Los inhibidores se agregan a muchos materiales que pueden polimerizarse fácilmente cuando están en estado puro. Los niveles de inhibidores en los materiales pueden disminuir gradualmente durante el almacenamiento, incluso a la temperatura recomendada [4].

Metodología experimental

Fase I: Selección de los agentes de parada corta a ser evaluados en el laboratorio

Para la selección de los agentes de parada corta se tomaron en cuenta aspectos químicos como la composición química, origen, costo del producto, apariencia física y toxicidad. En cuanto a la composición química y apariencia física, es importante destacar que no todos los agentes de parada corta son, en estos aspectos, semejantes al producto utilizado en planta, el cual es una amina impedida en estado líquido. Por ejemplo, se tiene conocimiento que estructuras fenólicas han sido consideradas como agentes inhibidores en los procesos de polimerización especialmente en polimerización de PVC en diferentes estados físicos. Además, fue necesario determinar la efectividad de agentes de parada corta en las funciones como inhibidor de radicales libres. Simultáneamente se revisaron algunos estudios que limitan el uso de algunos productos utilizados como inhibidores en la producción de PVC, ya que de acuerdo a estos, se sospecha de efectos sobre la salud en aplicaciones de películas de PVC y de otros plásticos en contacto con alimentos. En relación a los costos, existe una gran diferencia dependiendo del país de origen y del proveedor.

Fase II: Determinación de la influencia de los distintos agentes de parada corta sobre las propiedades físicas de la resina de PVC VIN-140

Para la ejecución de las reacciones de polimerización de PVC fue utilizado el reactor de polimerización a escala piloto de 10 galones de capacidad de Indesca, integrado por una unidad de calentamiento y enfriamiento, un sistema del sello, un tanque de agua, un tanque primario y secundario de MVC, una bomba de vacío, un computador, una unidad de control de procesos, un conductímetro y un pHmetro. El procedimiento del proceso de polimerización incluyó lo siguiente: acondicionamiento del sistema de reacción, cargado del tanque de alimentación, cargado del tanque secundario de MVC, prueba de vacío, reacción de polimerización, secado de la resina y medición del pH de la lechada.

En el laboratorio de Indesca se realizó el análisis de la resina de PVC, siguiendo las normas internacionales establecidas para cada una de las propiedades. Algunas de las más importantes son la densidad aparente (DAP), absorción de plastificante (DOP), índice de amarillez (YI) y tamaño promedio de la partícula (TPP). El análisis de estas propiedades es fundamental para el control de la calidad, deter-

minar la influencia del inhibidor utilizado sobre éstas y el posterior manejo comercial de la resina. Los análisis fueron realizados bajo las condiciones de temperatura y humedad presentadas en del laboratorio de Indesca.

- **Determinación de la conversión:** la conversión de las muestras se calculó como la relación entre la masa de monómero convertida a polímero y la masa de monómero inicial. El porcentaje de humedad de las muestras se determinó por triplicado, empleando una balanza térmica marca OHAUS. La fórmula que permite el cálculo del porcentaje de conversión es:

$$\%Conversion = \frac{m_1 * (1-A)}{m_2} * 100 \quad (1)$$

Dónde:

m1: es la masa de resina luego de filtrada al vacío medida experimentalmente (g).

m2: es la masa de monómero inyectada el reactor (g).

A: es el porcentaje de humedad presente en la muestra/100.

- Densidad aparente (DAP): la densidad aparente de las muestras se estimó según lo establecido en la norma ASTM D1895 – 96 (2010) “Standard Test Methods for Apparent Density, Bulk Factor, and Pourability of Plastic Materials”. La fórmula que permite el cálculo de la densidad aparente es:

$$DA = \frac{\text{Peso de la muestra (g)}}{\text{Volumen de la copa (ml)}} \quad (2)$$

Dónde:

DA: es la densidad aparente, en g PVC/ml.

Numerador: peso de la muestra, en g.

Denominador: es el volumen del recipiente de medición, en ml.

- Absorción de plastificante (DOP): el procedimiento experimental empleado obedece a la norma ISO 4608 “Plastics — Homopolymer and copolymer resins of vinyl chloride for general use — Determination of plasticizer absorption at room temperatura”. La fórmula que permite el cálculo de la absorción de plastificante es:

$$P = \frac{M3 - (M1 + M2)}{M2} \quad (3)$$

Dónde:

P: es la absorción del plastificante o porosidad (m/m).

M1: es la masa del tubo de filtración (g).

M2: es la masa de la muestra de PVC (g).

M3: es la masa del tubo de filtración con el algodón, la muestra de PVC y el plastificante absorbido (g).

- Índice de amarillez (YI): la determinación se efectuó de acuerdo a la norma ASTM E313,

(2010) “Standard Practice for Calculating Yelowwness Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates”. Estas determinaciones se realizaron mediante un colorímetro “Hunter Lab LabScan XE”, que puede medir el color de la muestra y expresarlo mediante cualquier conjunto de coordenadas de cromaticidad o índice específico, iluminando la muestra mediante una lámpara de xenón. El cálculo de los parámetros X, Y y Z (valores calculados para el objeto a caracterizar) a partir de un estándar de referencia del sistema CIE (Commission Internationale de L’Eclairage), permitió la estimación directa del índice de amarillez a través del equipo.

- Tamaño promedio de partícula (TPP): el procedimiento para la determinación del tamaño promedio de partícula se describe en la normas ASTM D1921 (2006) “Standard Test Methods for Particle Size (Sieve Analysis) of Plastic Materials” y la Fondonorma 2202:2006 “Policloruro de vinilo (PVC). Análisis del Tamaño de Partículas determinado por Tamizado Mecánico. El porcentaje en peso de resina retenido en cada malla se determina mediante la siguiente expresión:

$$\%Ret_{TamizX} = \frac{[P_{TX+M} - P_{TX}]}{\text{Peso de muestra final}} \quad (4)$$

Donde:

%Ret. TamizX: material retenido en un tamiz determinado (x) (m/m).

[PTX+M – PTX]: masa del material retenido en el tamiz x.

El peso de la muestra final viene dado por: Peso de Muestra Final = Σ [PTX+M - PTX].

El tamaño promedio de las partículas de las resinas se determina a partir de la ecuación:

$$Dm = \sum P_i \times D_i \quad (5)$$

Donde:

Dm: es el diámetro promedio de partícula de la muestra (μm).

Pi: es el material retenido en el tamiz (o receptáculo): % Ret. Tamiz X.

Di: es el tamaño promedio de partícula del material sobre el tamiz (μm).

Fase III: Evaluación técnica y económica de los agentes de parada corta seleccionados

Para el estudio técnico-económico basado en la selección de los APC se tomaron en cuenta las características, la calidad y la estimación del costo anual de producción de los agente de parada corta. Dentro de las características, un buen APC destruye los radicales libres sin producir especies capaces de reiniciar la polimerización o reaccionar posteriormente con más radicales libres, al mismo tiempo son compuestos químicos utilizados como estabilizadores o antioxidantes. Un buen APC debe ser eficaz para detener la reacción rápidamente y sin afectar de manera significativa al producto de polimerización, dado que los polímeros de cloruro de vinilo están sujetos a degradación térmica. En cuanto a la calidad del agente de parada corta, se destacó la pureza, peso molecular, color, contenido de agua y viscosidad. De igual manera, para una estimación del costo anual de producción se elaboró un cálculo del costo anual de cada uno de los inhibidores; las alícuotas de consumo de cada APC estimadas, para este cálculo, fueron obtenidas de los valores utilizados en las pruebas realizadas a escala piloto en Indesca, esta información permitió estimar el ahorro anual de cada APC tomando como referencia el utilizado actualmente en el proceso de producción de la planta de PVC.

Análisis e interpretación de los resultados

Fase I: Selección de los agentes de parada corta a ser evaluados en el laboratorio

Se seleccionaron los compuestos A y B como posibles agentes de parada corta a ser utilizados a nivel industrial en el proceso de polimerización de PVC.

Tabla 1. Parámetros considerados en la selección de los inhibidores de reacción

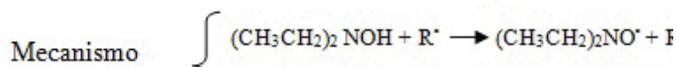
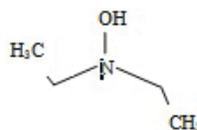
Agentes de parada corta	Origen	Costo del producto (\$/Kg)	Apariencia física	Toxicidad
Actual	Francia China	42 8	Líquido amarillo claro	No tóxico. Aceptable: no afecta
A	EEUU	10	Líquido claro ligeramente amarillo	Ligeramente tóxico*
B	Venezuela	3	Líquido ligeramente amarillo	Ligeramente tóxico**

(*) Producto aromático. No se conocen referencias relacionadas con daños a la salud.

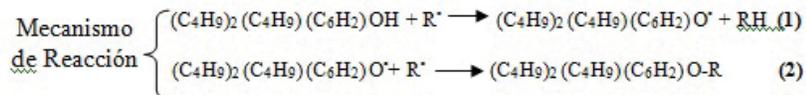
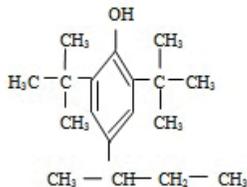
(**) El agente de parada corta (B) se encuentra bajo estudios internacionales para establecer su clasificación de toxicidad para los seres humanos y el ambiente por lo tanto no existe una legislación Venezolana o internacional para determinar su inocuidad. Loyo-Rosales (2004), Inoue (2001), Carlisle EPA (2009).

En la tabla 1, se observa que el agente actual y el agente A provienen de suplidores foráneos mientras que el agente B puede ser adquirido en el mercado nacional lo que representaría una ventaja en caso de ser seleccionado como inhibidor sustituto, incluso considerando su costo. Sin embargo, este último agente a diferencia de los otros dos, ha sido cuestionado por supuestos problemas de toxicidad lo que limitaría su uso a nivel industrial. La diferencia principal se encuentra en que los inhibidores A y B son compuestos de origen aromático con estructuras fenólicas y de pesos moleculares disímiles cuando se comparan con la amina utilizada en el proceso actual. Sin embargo, ambos son antioxidantes y funcionan como agentes promotores de radicales libres capaces de promover el mecanismo de reacción que involucra la donación de hidrógenos que forma parte del radical OH en su cadena que tiene esta función fundamental en el proceso de polimerización por suspensión. En los siguientes esquemas se muestran los mecanismos de reacción propuestos que podrían llevarse a cabo en un proceso de polimerización.

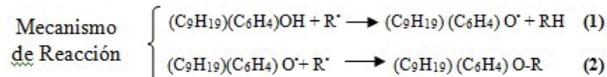
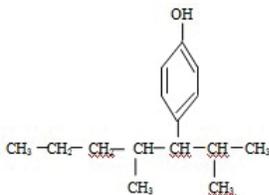
DI-ETIL-HIDROXIL-AMINA (AGENTE ACTUAL) (CH₃CH₂)₂ NOH



En la reacción (1) la Dietilhidroxilamina transfiere un hidrógeno al radical creciente deteniendo su crecimiento. En (2) el radical nitróxido generado a partir de la Dietilhidroxilamina es un radical estable y reacciona atrapando otro radical creciente. Ambas reacciones inhiben la polimerización al atrapar la especie radical activa R•.

2,6 DI-TERBUTIL-4-SEC-BUTIL-FENOL (AGENTE A) (C₄H₉)₂ (C₄H₉) (C₆H₂) OH

En la reacción (1) El agente de parada corta A (denominado químicamente 2,6 di-terbutil-4-sec-butil-fenol) transfiere un hidrógeno al radical creciente deteniendo su crecimiento. En (2) el radical fenólico generado a partir de este compuesto es un radical más estable y reacciona atrapando otro radical creciente. Ambas reacciones inhiben la polimerización al atrapar la especie radical activa R•

4-(2,4-DIMETIL-3 HEPTANIL) FENOL (AGENTE B) (C₉H₁₉)(C₆H₄)OH

En la reacción (1) El agente de parada corta B (denominado químicamente 4-(2,4-dimetil-3 heptanil) fenol) transfiere un hidrógeno al radical creciente deteniendo su crecimiento. En (2) el radical fenólico generado a partir de este compuesto es un radical más estable y reacciona atrapando otro radical creciente. Ambas reacciones inhiben la polimerización al atrapar la especie radical activa R•.

Fase II: Determinación de la influencia de los distintos agentes de parada corta sobre las propiedades físicas de la resina de PVC VIN-140

Tabla 2. Valores promediados del monitoreo de las reacciones de polimerización del PVC VIN-140

Muestra	Temperatura (°C)*	Presión (kPa)*	%Conversión *	Tiempo de isoterma *
Reacción 1 (APC Actual)	57,18 ± 0,0056	840,06 ± 0,91	77.13 ± 1.17	251 ± 3.6
Reacción 2 (APC A)	57,20 ± 0,0197	843,99 ± 1,74	74.0 ± 1.86	243 ± 1.7
Reacción 3 (APC B)	57,18 ± 0,0164	843,04 ± 1,55	76.10 ± 0.94	248.3 ± 4.5

Tabla 3. Características físicas de la resinaVIN-140

Muestra	DOP (%) *	DAP(g/cm ³) *	TPP (µm) *	YI (µc) *
Reacción 1 (APC Actual)	24.2 ± 0.50	0.453 ± 0.013	125.7 ± 0.36	2 ± 0.17
Reacción 2 (APC A)	23.1 ± 1.80	0.445 ± 0.009	123.9 ± 0.40	1.9 ± 0.41
Reacción 3 (APC B)	23.9 ± 0.72	0.454 ± 0.009	125.3 ± 0.55	1.8 ± 0.41

(*)Los resultados están expresados como promedio ± desviación estándar

En las tablas 2 y 3, se reflejan los valores promediados de las diferentes reacciones de polimerización y de cada una de las propiedades físicas de la resina para la obtención del PVC VIN-140. Los resultados muestran como los agentes A y B tienen una efectividad similar en todos los parámetros a la del agente actual utilizado en planta. Los valores de cada una de las propiedades se mantienen dentro de los rangos aceptados para el producto mencionado, observándose que las mayores desviaciones se presentan para el inhibidor A, confirmando que ninguna de las desviaciones reportadas son significativas.

Tabla 4. Análisis estadístico general de las propiedades de la resina VIN-140 para la comparación de los agentes de parada corta

Propiedades físicas de la resinaVIN-140	Comparación de los Agentes de parada corta	Diferencia de medias	Límites de confianza al 95%		Decisión (α = 5%)
			Inferior	Superior	
Porcentaje de conversión	Actual Vs. A	3.13	-3.88	6.64	Igual
	Actual Vs. B	1.023	-1.38	3.43	Igual
Absorción de plastificante DOP (%)	Actual Vs. A	2.00	-12.13	16.13	Igual
	Actual Vs. B	10.33	-19.67	40.34	Igual
Densidad aparente DAP(g/cm³)	Actual Vs. A	0.01	-0.02	0.03	Igual
	Actual Vs. B	-0.002	-0.03	0.02	Igual
Índice de amarillez YI (µc)	Actual Vs. A	0.03	-0.69	0.76	Igual
	Actual Vs. B	0.17	-0.56	0.89	Igual
Tamaño de partícula TPP (µm)	Actual Vs. A	1.83	0.97	2.70	Diferente
	Actual Vs. B	0.37	-0.69	1.42	Igual

Tabla 5. Intervalos de confianza de las propiedades de la resina VIN-140 para los diferentes agentes de parada corta

Propiedades físicas de la resina VIN-140	Agentes de parada corta	Media	Límites de confianza al 95%	
			Inferior	Superior
Porcentaje de conversión	Actual	77.1	74.2	80.0
	A	74.0	69.4	78.6
	B	76.1	73.8	78.4
Absorción de plastificante DOP (%)	Actual	24.2	22.9	25.4
	A	23.1	18.6	27.6
	B	23.9	22.1	25.7
Densidad aparente DAP (g/cm ³)	Actual	0.45	0.42	0.484
	A	0.45	0.42	0.469
	B	0.45	0.43	0.478
Índice de amarillez YI (µc)	Actual	2	1.6	2.4
	A	1.9	0.9	3
	B	1.8	0.8	2.9
Tamaño de partícula TPP (µm)	Actual	125.7	124.8	126.6
	A	123.9	122.9	124.9
	B	125.3	123.9	126.7

En las tabla 4 y 5 se observan los resultados obtenidos por medio del software SPSS. Se utilizó un método de análisis estadístico denominado prueba "t" para muestras independientes. De acuerdo a dicha prueba se determinó que las medias en su gran mayoría son iguales para las diferentes propiedades. Sin embargo se observó en la propiedad tamaño promedio de partícula, el agente actual Vs. A, que las medias resultaron ser diferentes al 5% de significación. Esto puede deberse a que la resina es susceptible a las condiciones de humedad y temperatura del laboratorio a la cual está sometida, por lo que puede compactarse o formar grumos entre sí o la calibración del equipo pueden haber influido. En general no se observaron diferencias estadísticamente significativas, para un 95% de confianza exceptuando la antes mencionada del TPP.

En los gráficos presentados se observa que los agentes de parada corta tienen una efectividad equivalente en las propiedades estudiadas. El DOP, el porcentaje de conversión, la DAP, el YI y el TPP tuvieron un comportamiento propio, observándose que hay una diferencia que resulta ser no significativa al aplicar la prueba "t" correspondiente por lo cual, la utilización de los agentes de parada corta evaluados A y B en comparación con el actual, no afectan las propiedades del PVC producido.

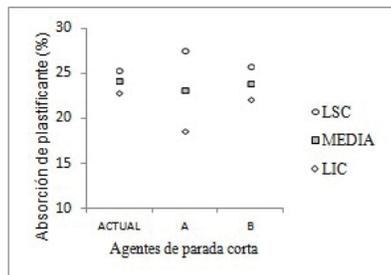


Figura 2. Valores claves correspondientes a la absorción de plastificante de la resina VIN-140 de los agentes de parada corta evaluados.

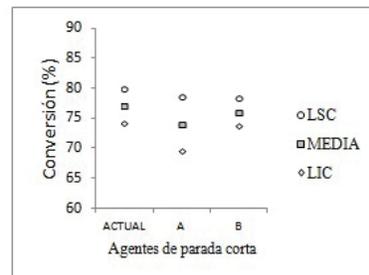


Figura 3. Valores claves correspondientes al porcentaje de conversión de la resina VIN-140 de los agentes de parada corta evaluados.

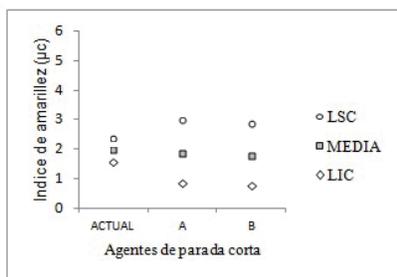


Figura 4. Valores claves correspondientes a la densidad aparente de la resina VIN-140 de los agentes de parada corta evaluados.

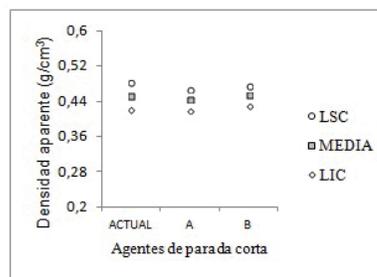


Figura 5. Valores claves correspondientes al índice de amarillez de la resina VIN-140 de los agentes de parada corta evaluados.

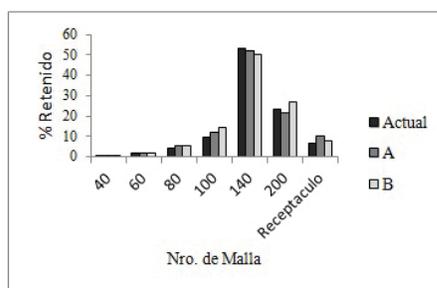


Figura 6. Distribución de tamaño promedio de partícula de la resina obtenida VIN-140 de los tratamientos evaluados.

Fase III: Evaluación técnica y económica de los agentes de parada corta seleccionados

Tabla 6. Parámetros a tomar en cuenta al momento de evaluar la calidad de los agentes de parada corta

Agentes de parada corta	Pureza (%)	Peso molecular (g/mol)	Color (APHA)	Contenido de agua (%p/p)	Viscosidad (cp.)
Actual	85	89.1	Máx. 200	15	ND(*)
A	Aprox. 95	262.4	Máx. 500	ND(*)	75
B	Aprox. 95	220.4	Máx. 100	0.1	295-395

(*)Información no disponible

Tabla 7. Estimación de costos de los agentes de parada corta seleccionados

APC	Alicuota	País proveniente	Costo total (\$/TM PVC)	Costo anual (\$/año)	Ahorro total (\$/ año)
Actual	3.046	Francia	6.18	741.60	601.20
		China	1.17	140.40	
A	3.046	EEUU	1.47	176.40	565.20
B	3.046	Venezuela	0.44	52.80	688.80

En la tabla 7, se resume la estimación de costos para los agentes seleccionados más el utilizado en planta. Con base a una producción anual de 120.000 TM PVC al año, se observa un ahorro en el uso de los inhibidores utilizando el proveedor sustituto del actual indicando que el ahorro sería significativo.

Conclusiones

Fueron seleccionados los compuestos A y B como agentes inhibidores o agentes de parada corta a ser evaluados a nivel industrial acorde con los parámetros considerados. Ambos representan alternativas válidas como inhibidores probables, de acuerdo con las funciones que deberían cumplir como promotores y capturadores de radicales libres, mecanismo de primordial importancia en los procesos de polimerización de PVC en suspensión.

El análisis de los resultados obtenidos de la evaluación de las propiedades físicas de la resina a escala piloto tales como el porcentaje de conversión del monómero en polímero, el grado de porosidad, el tamaño promedio de partícula, el índice de amarillez y la densidad aparente, fueron totalmente satisfactorios para ambos inhibidores seleccionados. Se utilizó como base la producción VINILEN-140, producto esencial dentro de la gama de resinas comerciales con mayor demanda manufacturadas en la planta de PVC.

Estadísticamente no se observaron diferencias significativas en la calidad del producto final manufacturado entre el producto actual y el uso de los inhibidores A y B, cuando se comparan estas propiedades con las del PVC comúnmente producido en planta.

Las diferencias existentes en los parámetros físicos entre los inhibidores A y B con relación al actual son disímiles; no obstante, no son relevantes al momento de la escogencia de un inhibidor, paralelamente, el uso de ambos agentes representan ahorros anuales en el orden de 565.20 \$/año para el agente A y de 688.80 \$/año para el agente B, respecto al costo del agente de parada corta actual.

Referencias Bibliográficas

1. Choi, K. (2009). *Continuos processes for radical vinyl polymerization (Manual de polímeros de vinilos)*. Londres: Taylor & Francis Group.
2. Centro Canadiense de Seguridad y Salud Ocupacional, CCSSA. (2006). Recuperado el 01/07/2015 de Url: <http://www.ccsso.ca/oshanswers/chemicals/reactive/react.html>.
3. Morrison, R. y Boyd, R. (1998). *Química Orgánica*. (5a ed.). EEUU: Pearson.
4. Norma ASTM D1895 (1996) (2010). "Test Methods for Apparent Density, Bulk Factor, and Pourability Materials".
5. Norma ISO 4608 (1998). "Plastics Homopolymer and copolymer resins of vinyl chloride for general use. Determination of plasticizer absorption at room temperatura".
6. Norma ASTM D1921, (2006). "Standard Test Methods for Particle Size (Sieve Analysis) of Plastic Materials".
7. Norma DIN 53381-1. (1983). *Testing of plastics; determination of thermostability of polyvinyl chloride (PVC)*.

8. Norma Covenin 1735. (1999). Policloruro de Vinilo (PVC). “Determinación del número de viscosidad y valor k”.
9. Norma ASTM E313, (2010). “Standard Practice for Calculating Yelowwness Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates”.
10. Semprún, R y Montero, P. Evaluación técnica para alternativas comerciales paralelas al parada corta (Chain Stopper) Informe técnico. Laboratorio de plantas piloto, Maracaibo, Venezuela.
11. Smallwood, P. (1986). “The formation of grains of suspension poly (vinyl chloride)”. Butterworth & Co.
12. Wade, L. (2004). Química Orgánica. (5a ed.). EEUU: Pearson.
13. Wade, L. (1993). Química Orgánica. (2a ed.). EEUU: Pearson.
14. Wieme, J., Marin, G. y Reyniers, M. (2007). Modelling the formation of structural defects during the suspension polymerization of vinyl chloride. *Revista Chemical Engineering Science*. EEUU: Elsevier Science.

