



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# **Estudio de la reacción de producción de isosorbida por deshidratación de sorbitol**

**Yuri Sarguey Rosero Ramírez**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental  
Bogotá D.C., Colombia  
2011



# **Estudio de la reacción de producción de isosorbida por deshidratación de sorbitol**

**Yuri Sarguey Rosero Ramírez**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Magister en Ingeniería- Ingeniería Química**

Director:  
Dr. Ing. Paulo César Narváez Rincón.

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental  
Bogotá D.C., Colombia  
2011



*A Dios,  
a Sofía por su infinita paciencia y su amor,  
a mi papá por sus consejos,  
a mi madre por su cariño.*



## Agradecimientos

Mi sincero agradecimiento....

Al Dr. Paulo César Narvárez Rincón, su paciencia, su motivación y apoyo en los momentos difíciles.

A Carboquímica S.A.S. y la gran confianza en mí. Al Ingeniero Oscar Santos, y la ingeniera Martha Velandia, quienes me brindaron todas las facilidades para realizar este proyecto.

A Diana Marcela Rodríguez por su colaboración en la experimentación. A ella le deseo una excelente vida profesional como ingeniera.

A la Universidad Nacional de Colombia por colocar a mi servicio los mejores maestros y espacios para lograr mi formación a este nivel académico.

Al Dr. Óscar Yesid Suárez Palacios por su apoyo en la simulación molecular y selección de ésteres.

Al Departamento de -Investigación y desarrollo de Carboquímica S.A.S. Angélica Cortés, Sandra Velandia, Omar Acosta, Carolina Morales, Jorge Vázquez, Joaquín Tirano, por su motivación para seguir adelante, por su soporte, por sus ideas y comentarios acertados.

A todas aquellas personas que no se mencionan pero que de alguna manera hicieron posible este trabajo



## Resumen

El aumento de la presión en el mercado del PVC para reemplazar los plastificantes derivados del anhídrido ftálico por sus potenciales efectos negativos sobre la salud y la tendencia a implementar tecnologías de producción más limpias, que empleen materias primas alternativas a las derivadas del petróleo, como los derivados de carbohidratos y ácidos grasos, motivaron la investigación en la producción de isosorbida como materia prima fundamental para la producción de plastificantes biobasados.

En este trabajo se estudió la reacción de deshidratación de sorbitol para producir isosorbida con catalizador homogéneo AMS y heterogéneo Lewatiti® 2624, y se comparó la purificación del producto con destilación y con cristalización. Se produjeron cuatro ésteres de isosorbida, que de acuerdo con el modelo de simulación molecular, tienen potencial como plastificante del PVC. Para los ésteres que formaron película, se evaluó el desempeño mediante pruebas comúnmente empleadas en la industria de plastificantes y se realizó una evaluación económica preliminar para dos de ellos.

Los aportes de la tesis son la técnica de seguimiento de la reacción por medio de cromatografía de gases, las condiciones de proceso para iniciar un proceso de escalado, para la producción de isosorbida por deshidratación de sorbitol y finalmente la evaluación del desempeño de 3 productos con potencial para ser plastificantes de PVC libres de ftalatos.

**Palabras clave:** Producción de isosorbida, ésteres de isosorbida, plastificantes, PVC, sorbitol

## Abstract

PVC market is facing an increasing pressure to replace plasticizers derived from phthalic anhydride and the trend to implement cleaner technologies of production. Cleaner technologies use alternative raw materials like carbohydrates and fatty acids derivatives instead of petroleum.

Dehydration reaction of sorbitol to produce Isosorbide was studied with homogeneous catalyst (MSA) and heterogeneous (Lewatit® 2624). Purification of the product by distillation was compared with purification by crystallization. According with a molecular simulation model four esters of isosorbide were produced as potential PVC plasticizers

Three main results of thesis are: design of a reaction follow-up gas chromatography technique, process conditions to initiate a scale-up of isosorbide production by sorbitol dehydration and finally the evaluation of the performance of three phthalate free bio products as PVC plasticizers.

**Key words:** Isosorbide production, isosorbide esters, plasticizers, PVC, sorbitol.

# Contenido

Agradecimientos.....	IX
Resumen.....	XI
Abstract.....	XII
Contenido.....	XIII
Lista de figuras.....	XVI
Lista de tablas.....	XX
Lista de Símbolos y abreviaturas.....	XXIII
Introducción.....	1
1. Marco Teórico.....	7
1.1. Mercado mundial del PVC y sus aplicaciones.....	7
1.2. La isosorbida y los plastificantes.....	10
1.3. Plastificantes.....	12
1.5. Producción de isosorbida.....	15
1.6. Sorbitol.....	24
1.7. Aplicaciones y expectativas de la isosorbida.....	26
1.8. Ésteres de Isosorbida.....	27
1.9. Esterificación.....	29

---

2. Planteamiento del problema.....	31
2.1. Objetivos .....	32
2.2. Metodología.....	32
3. Estudio de la reacción de deshidratación de sorbitol a isosorbida.....	35
3.1. Selección de catalizadores y condiciones de proceso .....	35
3.2. Diseño Experimental .....	38
3.3. Materiales .....	39
3.4. Equipos.....	40
3.5. Métodos .....	41
Deshidratación.....	41
Seguimiento de reacción.....	41
Purificación de isosorbida .....	43
3.6. Resultados.....	44
4. Producción de ésteres de isosorbida y evaluación del desempeño como plastificante del PVC.....	69
4.1. Selección de los ácidos para la producción de los ésteres .....	69
4.2. Química de producción de los esteres de isosorbida. ....	73
4.2. Materiales .....	75
4.3. Equipos.....	76
4.4. Métodos .....	77
Esterificación .....	77

---

Purificación del éster .....	78
Caracterización fisicoquímica .....	79
Evaluación de los ésteres como plastificantes de PVC.....	79
4.5. Resultados y discusión .....	82
4.5.2. Evaluación de ésteres de isosorbida como plastificantes .....	88
5. Evaluación económica preliminar de la producción de isosorbida y sus ésteres ....	101
5.1. Estimación del tamaño del mercado y volumen de ventas .....	101
5.2 Estimación de costos variables .....	102
5.3. Precio de venta de los productos.....	106
5.4 Estimación de costos fijos .....	108
5.5. Estimación de la inversión y capital de trabajo.....	109
5.6. Estado de resultados financieros .....	110
6. Conclusiones.....	113
7. Recomendaciones.....	117
Anexo.A. Hojas técnica de las materias primas .....	121
Anexo B. Determinación de sorbitol e isosorbida por cromatografía de gases .....	127
8. Bibliografía .....	137

## Lista de figuras

<b>Figura 1.1:</b> Isómeros de la isosorbida .....	15
<b>Figura 1.2:</b> Reacción de deshidratación de sorbitol a sorbitán. ....	17
<b>Figura 1.3:</b> Reacción de deshidratación de sorbitán a isosorbida.....	18
<b>Figura 1.4:</b> Mecanismo de reacción para producir isosorbida.....	19
<b>Figura 1.5:</b> Subproductos de la deshidratación del sorbitol en medio ácido. ....	20
<b>Figura 1.6:</b> Reacción de hidrogenación de D-glucosa a D-sorbitol. ....	25
<b>Figura 1.7:</b> Estructura Química del DEHP,(a) y del Química del DEHI.(b).....	29
<b>Figura 3.1:</b> Conversión del sorbitol en función del tiempo.. ....	37
<b>Figura 3.2:</b> Diagrama de pareto para el efecto estandarizado sobre la conversión de la reacción de sorbitol con catalizador homogéneo (AMS).....	45
<b>Figura 3.3:</b> Efectos principales sobre la conversión de la reacción de sorbitol a isosorbida con catalizador homogéneo AMS. ....	46
<b>Figura 3.4:</b> Superficie de respuesta estimada para la conversión en la reacción de deshidratación de sorbitol con catalizador homogéneo AMS. ....	47
<b>Figura 3.5:</b> Diagrama de pareto para el efecto estandarizado sobre el rendimiento para la deshidratación del sorbitol con catalizador homogéneo AMS.....	48

---

<b>Figura 3.6:</b> Efectos principales sobre el rendimiento de la deshidratación de sorbitol con catalizador homogéneo AMS.....	49
<b>Figura 3.7:</b> Superficie de respuesta estimada para el rendimiento de la reacción de deshidratación de sorbitol a con catalizador homogéneo AMS.....	50
<b>Figura 3.8:</b> Seguimiento de la reacción de deshidratación de sorbitol a isosorbida en catalizador homogéneo AMS al 1.7% peso y 144°C.....	51
<b>Figura 3.9:</b> Diagrama de pareto para el efecto estandarizado sobre la conversión de la reacción de deshidratación de sorbitol con catalizador heterogéneo Lewatit® 2406. ....	53
<b>Figura 3.10:</b> Efectos principales sobre la Conversión de la reacción de deshidratación de sorbitol con catalizador heterogéneo. Lewatit® 2624 .....	54
<b>Figura 3.11:</b> Superficie de respuesta estimada para la conversión de la reacción de deshidratación de sorbitol con catalizador heterogéneo Lewatit® 2624.....	55
<b>Figura 3.12:</b> Diagrama de pareto para el efecto estandarizado sobre el rendimiento para la deshidratación del sorbitol con catalizador heterogéneo Lewatit®2624 .....	56
<b>Figura 3.13:</b> Efectos principales para el rendimiento de la deshidratación de sorbitol con catalizador heterogéneo Lewatit®2624. ....	57
<b>Figura 3.14:</b> Superficie de respuesta estimada para el rendimiento de la deshidratación de sorbitol a isosorbida con catalizador heterogéneo Lewatit®2624.....	57
<b>Figura 3.15:</b> Seguimiento de la reacción de deshidratación de Sorbitol a isosorbida en catalizador heterogéneo Lewatit® 2624 al 11.03 % peso y 144°C.....	59
<b>Figura 3.16:</b> Comparación de la concentración de isosorbida y sorbitol en función del tiempo para la reacción de deshidratación de sorbitol con catalizador homogéneo AMS y heterogéneo Lewatit®2624. ....	60

---

<b>Figura 3.17:</b> Comparación de la concentración de las especies intermedias y de subproductos en función del tiempo para la reacción de deshidratación de sorbitol con catalizador homogéneo AMS y heterogéneo Lewatit®2624. ....	61
<b>Figura 3.18:</b> Comparación de la conversión de la reacción de deshidratación de sorbitol para el catalizador homogéneo AMS y heterogéneo Lewatit® 2624 .....	62
<b>Figura 0.19:</b> Comparación de la rendimiento de la reacción de deshidratación de sorbitol para el catalizador homogéneo AMS y heterogéneo Lewatit®2624	
<b>Figura 3.20:</b> Comparación física del producto de deshidratación de sorbitol, empleando AMS como catalizador homogéneo y Lewatit(R) 2624 como catalizador heterogéneo....	64
<b>Figura 3.21:</b> Comparación de los espectros infrarrojos del sorbitol (negro), isosorbida patrón (rojo), e isosorbida producida (azul). ....	66
<b>Figura 4.1:</b> Criterio de Energía libre de Gibbs donde se muestra la zona de compatibilidad y Criterio de Energía donde se muestra la zona de plastificación.. ....	72
<b>Figura 4.2:</b> Reacciones para la formación de ésteres de di esters de isosorbida. ....	74
<b>Figura 4.3:</b> Espectro infrarrojo para de los plastificantes patrones comerciales.....	86
<b>Figura 4.4:</b> Espectros infrarrojos de los ésteres de isosorbida.. ....	87
<b>Figura 4.5:</b> Dureza shore A para a películas plastificadas con ésteres de Isosorbida y ésteres comerciales. ....	91
<b>Figura 4.6:</b> Factor de sustitución para los ésteres de isosorbida:.....	92
<b>Figura 4.7:</b> Pérdida de peso bajo condiciones de humedad para los ésteres de isosorbida .....	96
<b>Figura 4.8:</b> Pérdidas de volátiles por método de carbón activado.....	98
<b>Figura 4.9:</b> Estabilidad térmica estática relativa al DEHP, para los ésteres de isosorbida, a 180°C en termotester Mathis.....	99

**Figura 5.1:** Comportamiento de las importaciones de Sorbitol a Colombia, .....103

**Figura 5.2:** Comportamiento del precio internacional del sorbitol (Free on boarda (FOB) en Rotherdam) (Sicex, 2011).....104

## Lista de tablas

<b>Tabla 1.1:</b> Especificaciones comerciales de la isosorbida.....	17
<b>Tabla 1.2:</b> Catalizadores homogéneos empleados en la deshidratación de sorbitol a isosorbida. ....	21
<b>Tabla 1.3:</b> Catalizadores heterogéneos empleados en la deshidratación de sorbitol a isosorbida. ....	22
<b>Tabla 1.4:</b> Procesos empleados para la purificación de isosorbida.....	24
<b>Tabla 3.1:</b> Diseño de experimentos para estudiar la deshidratación de sorbitol a isosorbida empleando catalizador homogéneo AMS o catalizador heterogéneo Lewatit 2624.....	39
<b>Tabla 3.2:</b> Caracterización del sorbitol empleado como materia prima. ....	40
<b>Tabla 3.3:</b> Resultados del diseño de experimento para el catalizador homogéneo AMS.....	44
<b>Tabla 3.4:</b> Condiciones óptimas para la deshidratación de sorbitol a isosorbida con catalizador homogéneo y resultados esperados: .....	50
<b>Tabla 3.5:</b> Resultados de la reacción de deshidratación de sorbitol a isosorbida a las condiciones punto de óptimo rendimiento. ....	50
<b>Tabla 3.6:</b> Resultados del diseño de experimento para el catalizador heterogéneo Lewatit® 2624 .....	52

---

<b>Tabla 3.7:</b> Condiciones óptimas para la deshidratación de sorbitol a isosorbida con catalizador heterogéneo.....	58
<b>Tabla 3.8:</b> Resultados de la reacción de deshidratación de sorbitol a isosorbida a las condiciones de optima conversión.....	58
<b>Tabla 3.9:</b> Resultados del proceso de purificación de isosorbida por cristalización.....	64
<b>Tabla 3.10:</b> Resultados del proceso de purificación de isosorbida por destilación. ....	65
<b>Tabla 3.11:</b> Comparación de las propiedades físicas de la isosorbida obtenida contra el patrón.....	66
<b>Tabla 4.1:</b> Ácidos orgánicos y sus ésteres de isosorbida con potencial de emplearse como plastificantes del PVC.....	69
<b>Tabla 4.2:</b> Equipos empleados para la fabricación de películas plastificadas de PVC y la evaluación de desempeño.....	76
<b>Tabla 4.3:</b> Condiciones de proceso empeladas en la producción de ésteres de isosorbida.....	78
<b>Tabla 4.4:</b> Pruebas fisicoquímicas de evaluación para ésteres plastificantes:.....	79
<b>Tabla 4.5:</b> Formulaciones empleadas en la elaboración de películas de PVC para la evaluación de desempeño de los ésteres de isosorbida como plastificantes.....	80
<b>Tabla 4.6:</b> Pruebas de desempeño para PVC plastificado .....	81
<b>Tabla 4.7:</b> Resultados de la reacción de formación de los di ésteres de isosorbida.....	82
<b>Tabla 4.8:</b> Propiedades de los ésteres de isosorbida.....	84
<b>Tabla 4.9:</b> Grupos característicos en el análisis infrarrojo .....	85

---

<b>Tabla 4.10:</b> Resultados del proceso de producción de películas de PVC con ésteres de isosorbida .....	89
<b>Tabla 4.11:</b> Resultados de las pruebas de extracción con agentes químicos. ....	93
<b>Tabla 4.12:</b> Resultados de las pruebas de extracción con agentes químicos .....	95
<b>Tabla 5.1:</b> Proyecciones de ventas de isosorbida y los plastificantes dicapilato de isosorbida y di 2 etil hexanoato de isosorbida .....	102
<b>Tabla 5.2:</b> Estadísticas de importaciones de glicoles en Colombia para el 2010 .....	102
<b>Tabla 5.3:</b> Balance de materia y costos para el procesamiento de 1 t de isosorbida al 98% .....	105
<b>Tabla 5.4:</b> Balance de materia y costos para la producción de 1 t de plastificante.....	105
<b>Tabla 5.5:</b> Costos de empaque.....	106
<b>Tabla 5.6:</b> Costos de transporte. ....	106
<b>Tabla 5.7:</b> Precio de venta probable y margen a materia prima de la isosorbida, y sus ésteres derivados plastificantes. ....	107
<b>Tabla 5.8:</b> Costos fijos para la operación de una planta de producción de isosorbida y ésteres de isosorbida .....	108
<b>Tabla 5.9:</b> Resumen de la inversión para la producción de Isosorbida, y ésteres plastificantes derivados.....	109
<b>Tabla 5.10:</b> Capital de trabajo para la operación de una planta de producción de isosorbida y ésteres de isosorbida .....	110
<b>Tabla 5.11:</b> Estado de resultados para la planta de producción de isosorbida y sus ésteres derivados.en .....	112

## Lista de símbolos y abreviaturas

### Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
pH	Potencial de hidrógeno		
<i>T</i>	Temperatura	°C	temperatura de reacción
t	Tonelada		1000 kg
U\$			Dólares americanos

## Abreviaturas

Abreviatura	Término
-------------	---------

---

AMS	Ácido metanosulfónico
APTS	Ácido p-toluensulfónico
ATBC	Acetil Tributil Citrato
BSTFA	Bis trimetil silil trifluoro acetamida
DCS	Dicaprilatode isosorbida
DEHI	Di(etil hexanoato) de isosorbida
DEHP	Di (2-etilhexil) ftalato
DHI	Di hexanoato de isosorbida
DINCH	Ciclohexano-1,2-ácido dicarboxílico diisononil éster
DLI	Dilaurato de isosorbida
DMI	dimetil isosorbida
DOA	Dioctil adipato
DOP	Dioctil ftalato
DPI	Dipropionato de Isosorbida
EBITDA	Ganancias antes de intereses, impuestos, depreciación y amortización

**Abreviatura    Término**

---

FDA	United States Food and Drug Administration
FOB	Libre a bordo
ICA	Impuesto de industria y comercio, avisos y tableros
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
PET	PoliEtilenTereftalato
PHB	Polihidroxitirato
PHR	Partes por cien de resina
PHV	Polihidroxiclaurato
PLA	Ácido poliláctico
PVC	Cloruro de polivinilo
SCFH	Pies cúbicos estándar por hora



# Introducción

El cloruro de polivinilo (PVC) es uno de los polímeros más ampliamente utilizados a nivel mundial, gracias a sus propiedades que hacen posible una amplia gama de aplicaciones que van desde elementos para la industria de la construcción, como tuberías, perfiles de ventanearía y recubrimientos de cables, artículos para la industria la automotriz, como telas sintéticas, hasta materiales para industrias más especializadas, como la alimenticia, en donde se usa para la elaboración de películas para empaques, y la farmacéutica, en donde se emplea para producir dispositivos de venoclisis como catéteres, mangueras y bolsas para suero y sangre, entre otros.

Desde mediados de la década de los años 90 del Siglo XX, se ha cuestionado fuertemente la utilización del PVC plastificado en productos de contacto constante con los seres humanos, como dispositivos médicos o juguetes infantiles (Centro de Información de Medicamentos de la Universidad Nacional de Colombia, 2008). En una notificación de la FDA (United States Food and Drug Administration) se informa la aparición de diversos problemas de salud asociados al uso de elementos de PVC plastificado con Di (2-etilhexil) ftalato (DEHP) en recién nacidos, adolescentes y mujeres embarazadas (Feigal, 2002). Como respuesta a estos cuestionamientos, la industria de plastificantes busca sustituir este tipo de productos por otros cuyo impacto sobre la salud sea menor, como los plastificantes derivados de los ácidos cítrico y adípico, y plastificantes poliméricos aprobados por la Unión Europea para su uso en juguetes infantiles y otros artículos plásticos (GreenFacts, 2005).

Un plastificante es una sustancia que se incorpora a un material para modificar ciertas propiedades. Tal vez la modificación más importante es la reducción de la dureza del material, haciéndolo más flexible, inerte y permeable a gases. Este efecto se atribuye a la interacción de las moléculas del plastificante con las moléculas de la resina, para el caso del PVC, las cadenas alifáticas y las ramificaciones del plastificante permiten la

separación entre moléculas del polímero, mientras que los grupos polares establecen enlaces con el cloro y permite el anclaje, razón por la cual estos grupos son importantes para la plastificación. También mejoran las propiedades ópticas y disminuyen la fuerza tensil, entre otras. Generalmente, los plastificantes usados en la industria del PVC son diésteres del anhídrido ftálico y, en menor proporción, del ácido adípico y del anhídrido maléico (Wypych, 2004).

Una de las problemáticas mundiales más importantes es la dependencia de recursos no renovables y la producción de plastificantes no es la excepción, ya que las materias primas de esta industria provienen principalmente del petróleo (Cerestar Benelux BV, 2006). Existe una tendencia hacia la producción de materiales poliméricos más amigables con el medio ambiente, obtenidos a partir de recursos renovables, que no contribuyan al calentamiento global, como plásticos a partir de almidones y biopolímeros, entre ellos polihidroxibutirato (PHB), polihidroxivalerato (PHV), ácido poliláctico (PLA), etc. (Chiellini, 2001; Noordover, et al., 2009; Van Haveren, et al., 2007; Centi, 2009). Por otro lado está la necesidad de hacer sustentable el uso de los materiales poliméricos actuales, lo que se fundamenta la búsqueda de sustitutos para las materias primas de origen petroquímico, principalmente por compuestos biobasados (provenientes de la biomasa) y por ello ya es común hablar de bio-etileno, bio-propileno y bio-PVC, en donde el prefijo “bio” hace relación a su origen.

En este sentido, además de la producción de polímeros, es necesaria la producción de aditivos y plastificantes para materiales plásticos tradicionales, empleando recursos renovables. Diversas iniciativas a nivel mundial, como la alianza de empresas del sector agrícola en Europa, denominada BIOHUB, apoyan la búsqueda de nuevas rutas para la producción de productos químicos, como los aditivos para plásticos, usando materias primas agrícolas renovables como cereales y aceites vegetales (Cerestar Benelux BV, 2006; Corma, et al., 2007; Gallezot, 2007; Rupp-Dahlem, 2007; Noordover, et al., 2009). Se espera que estas iniciativas conduzcan a restricciones y legislaciones que impulsen el uso de nuevos aditivos en la industria de los polímeros, y hace necesario que en Colombia se comience con la implementación de procesos de producción de estos materiales.

Uno de los campos estudiados con mayor intensidad es el uso de derivados de carbohidratos provenientes de productos agrícolas (Corma, et al., 2007). Se sabe que el uso de carbohidratos directamente sobre materiales poliméricos no produce buenos resultados, como consecuencia de la presencia de los grupos hidroxilo, que interfieren con la polimerización, pero este problema puede solucionarse usando anhidrohexitoles, anhídridos de los alcoholes producto de la reducción de carbohidratos, como el sorbitol o el manitol (Raquez, et al., 2008). Un tipo especial de estos anhidrohexitoles lo conforman tres isómeros conocidos como dianhidrohexitoles, dentro de los cuales se encuentra la isosorbida. Recientemente algunos de los ésteres de la isosorbida y algunos otros compuestos derivados de ella han sido empleados como base para nuevos plastificantes y estabilizantes para materiales actuales como el PVC y el PoliEtilenTereftalato (PET) (Cerestar Benelux BV, 2006; GreenTech, 2007).

Teniendo en cuenta la situación descrita anteriormente, este proyecto explora alternativas viables para proveer materias primas biobasadas para la industria de los plásticos, en especial la del PVC, que permitan incursionar en otros mercados y aplicaciones. Se identifica que diseñar y desarrollar un proceso para la obtención de isosorbida a partir de sorbitol abre la posibilidad de obtención de productos biobasados para aplicaciones como plastificantes, lubricantes, solventes, polímeros de tipo poliéster, polímeros de tipo poliuretano y polímeros de tipo policarbonato. Así, el objetivo principal es evaluar el uso de isosorbida como materia prima para la producción de plastificantes, y se centra, por ser la primera aproximación, al estudio de la producción de isosorbida por deshidratación de sorbitol, y en la evaluación de algunos de sus éteres como plastificantes del PVC.

El documento que presenta los resultados de la investigación se estructuró de la siguiente forma:

En el capítulo 1 se hace un recorrido por los antecedentes más representativos sobre el proceso de deshidratación de sorbitol a isosorbida, y sobre los procesos de esterificación para la obtención e isosorburos. Por lo reciente del desarrollo y de la aplicación, la información técnica confiable presentada en la literatura libre es poca, y por ende los

reportes sobre las condiciones de reacción de la isosorbida. Los estudios sobre el desempeño y el potencial que tienen los derivados tipo éster como aditivos para el PVC son aún más escasos.

En el capítulo 2 se presenta la metodología general del proyecto y en capítulo 3 la metodología específica, los materiales y métodos empleados en el desarrollo experimental, así como los resultados del estudio de la influencia de las variables de proceso sobre la reacción de deshidratación. Se evaluaron catalizadores heterogéneos y homogéneos, el efecto de la temperatura y la concentración de catalizador sobre la conversión y el rendimiento. Adicionalmente, se estandarizó una técnica para el seguimiento de la reacción por medio de la determinación de la concentración de isosorbida y sorbitol por cromatografía de gases.

En el capítulo 4 se presentan los resultados de la selección y producción a nivel laboratorio de los ésteres de isosorbida con potencial de plastificación del PVC, para lo cual, inicialmente se empleó una herramienta de predicción por simulación molecular, lo que permitió seleccionar los ésteres a producir de acuerdo con la potencialidad, por compatibilidad y desempeño. La herramienta de simulación molecular fue desarrollada por el Grupo de Investigación de Procesos Químicos y Bioquímicos del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá.

Se seleccionó una ruta de producción en donde lo importante no es el proceso sino la obtención de un producto de alta calidad, de forma tal que los resultados de la evaluación de su desempeño en las películas de PVC sean representativos. Con los ésteres obtenidos se produjeron películas de PVC con tres concentraciones diferentes de plastificante y con ellas, se realizaron pruebas de resistencia a la extracción, compatibilidad en condiciones de humedad, dureza y estabilidad térmica, que constituyen un conjunto representativo de propiedades funcionales de estos productos, y que por lo tanto son un buen indicativo de su potencialidad como plastificantes del PVC.

En el capítulo 5 se presenta una evaluación económica preliminar y se establece la conveniencia del negocio para los intereses de la compañía Carboquímica S.A.S., que apoyó la ejecución de este proyecto.

Finalmente, se presentan las conclusiones y recomendaciones. Los resultados del estudio de la reacción de deshidratación permitió establecer un conjunto de condiciones en las que es posible producir isosorbida, y obtener el máximo rendimiento de sorbitol a isosorbida, y a partir de ellas puede iniciarse el trabajo de escaldado del proceso y el estudio de la purificación del producto.

De los cuatro ésteres obtenidos, tres presentaron propiedades plastificantes, con un desempeño muy similar a los plastificantes comerciales DEHP y ATBC y los resultados permitieron validar el modelo de simulación molecular. Es recomendable hacer pruebas más específicas de los plastificantes para estudiar su comportamiento en aplicaciones como plastisol y cables, comportamiento a bajas temperaturas que permitan ampliar el horizonte de uso de los productos.



# 1. Marco Teórico

## 1.1. Mercado mundial del PVC y sus aplicaciones

El poli vinil cloruro (PVC) es uno de los polímeros más empleados en un amplio rango de aplicaciones debido a su gran versatilidad y a su relativo bajo costo. El PVC puro es un polímero rígido de color blanco, de baja estabilidad térmica y muy difícil de procesar, pero sus propiedades pueden modificarse fácilmente en presencia de aditivos como plastificantes, estabilizantes térmicos, lubricantes, modificadores de impacto, antioxidantes, rellenos, colorantes, entre otros.

El mercado de productos basados en PVC es significativo. En el año 2010 la demanda del PVC a nivel mundial fue de 34 millones de toneladas y se espera un crecimiento sostenido anual del 4%, lo que significa una demanda estimada de más de 40 millones de toneladas para el 2011. El consumo de plastificantes para 2010 fue de 5.8 millones de toneladas, mientras que el consumo de aditivos diferentes a estos fue 2 millones de toneladas. Se proyecta un crecimiento anual en el consumo de plastificantes de 3.3% para Norte América y 7.7 % para Asia. Esta misma dinámica de la industria se espera para la Región Andina y para Colombia, en donde la demanda para 2009 fue de 180 mil toneladas (Calvin, 2011).

La industria del PVC tiene un gran impacto en la economía colombiana, genera cerca de 40 mil empleos directos, se realizan negocios por más de 1,000 millones de dólares y las divisas son aproximadamente 250 millones de dólares por año (Mejía, 2010).

El PVC es un polímero muy versátil, que se puede emplear en aplicaciones rígidas ó flexibles. El 64% del PVC se emplea en elementos rígidos y el 36% restante en aplicaciones plastificadas. El PVC plastificado es de característica flexible y se utiliza en pisos vinílicos, recubrimientos de pared, telas sintéticas, recubrimientos de alambres y

de cables, partes interiores de automóviles, calcomanías, láminas, equipos médicos, bandas de transporte y muchos más. El principal destino de los productos rígidos es elementos para la industria de la construcción, donde el mayor volumen se concentra en tuberías domésticas, tuberías para infraestructura, accesorios, perfilería para ventanas y puertas, tejas, etc.

### **1.1.1. Tendencias mundiales de los plastificantes**

Los plastificantes son necesarios porque imparten flexibilidad y maleabilidad al PVC. Actualmente se producen como derivados de sustancias orgánicas de origen petroquímico, principalmente de oxo alcoholes con un número de átomos de carbono entre 6 y 10, y de anhídridos como el ftálico y el trimelítico y diácidos como el adípico (Wypych, 2004).

El uso de plastificantes para modificar polímeros es una vieja práctica, pero fue hasta los años 20 cuando se comenzaron a emplear ftalatos y su uso continuó hasta convertirse en la familia más grande de plastificantes del Siglo XXI. El di(2-etilhexil) ftalato fue introducido en 1930 y se convirtió en el plastificante más empleado. Desde mediados del siglo pasado, las legislaciones sobre temas de seguridad y salud han impulsado el desarrollo de una amplia gama de plastificantes entre los que se destacan los ésteres de ácidos grasos, fosfatos, benzoatos, parafinas cloradas, ésteres de los ácidos adípico, azaleico y sebácico, entre muchos otros. (Gurgel, et al., 2010).

A mediados de los años setenta se incrementó la preocupación y se inició la controversia sobre el uso de los ftalatos y su efecto sobre la salud humana y el ambiente. Desde entonces el uso de plastificantes ha sido cuestionado por su posible toxicidad, relacionada con la migración de los ftalatos, hecho que ha provocado que numerosos países, en especial de la Unión Europea, implementen regulaciones restrictivas sobre el uso de ftalatos en PVC flexible. En la actualidad existe la tendencia a sustituir el DOP por ftalatos de mayor peso molecular como el di(isononil) ftalato y el di(isosodecil) (Parlamento Europeo, 2005).

La controversia de si los plastificantes tipo ftalato son o no perjudiciales para la salud humana se debe a la existencia de muchos estudios que muestran su efecto negativo en la salud (Wypych, 2004), pero dichos estudios no han contado con el seguimiento estricto de las autoridades competentes, los resultados no son reproducibles, no son científicamente robustos y los límites en los cuales se ha estudiado la peligrosidad son casi 75 veces más altos que los niveles a los cuales los humanos están regularmente expuestos (Rahman, et al., 2004). Además, se sospecha que las agencias regulatorias, como la FDA, actúan por principio de precaución y están politizadas, es decir ceden ante la presión de los gobernantes, los políticos y los activistas (Bocchi, 2010).

Estos cuestionamientos han hecho que el mercado demande plastificantes no ftalatos, de forma tal que el consumo de estos productos pasó de 1,000 toneladas año en 2006 a 1 millón de toneladas en 2010, y se espera un crecimiento sostenido de la demanda de más de 3% estimando un consumo de 3 millones de toneladas para 2020 (Calvin, 2011). Entre estos productos destacan los adipatos, benzoatos, ésteres del anhídrido ftálico hexa hidrogenado, derivados de ácidos grasos, oligómeros y plastificantes poliméricos, entre otros.

Por otra parte, existe una tendencia mundial hacia la implementación de procesos industriales limpios o amigables con el medio ambiente, que impulsa el uso de plastificantes alternativos basados en recursos renovables, obtenidos a partir de aceites vegetales y carbohidratos como el almidón, y si bien la sustitución total de los plastificantes por biobasados es imposible, su uso es viable en varias aplicaciones sensibles (Steenwijk, et al., 2006).

Entre las alternativas maduras de plastificantes biobasados se tienen los ésteres del ácido cítrico, los ésteres grasos epoxidados, los monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos acetilados y, entre las tecnologías emergentes, los ésteres mixtos de glicerina, los cetales del ácido levulínico y los ésteres de isosorbida.

### 1.1.2 Retos en la industria del PVC plastificado

La industria de los plastificantes es bastante madura y se enfrenta a numerosos retos direccionados hacia la mejora de las formulaciones, la solución a problemas en los productos terminados y a conocer nuevos requerimientos. Entre ellos se destacan la evaporación, la degradación por exposición rayos UV, la extracción y la migración a otros polímeros a los alrededores, la mala plastificación en ambientes de baja temperatura y el desarrollo de plastificantes que no presenten envejecimiento al ser sometidos altas temperaturas y que permitan el uso del PVC flexible a temperaturas a las cuales actualmente no es posible. Los ftalatos son los plastificantes más empleados debido a que son muy versátiles y encontrar un sustituto con un desempeño similar es el gran reto de la industria. El cuestionamiento sobre el efecto que la migración y extracción de los plastificantes generan en contacto con los seres humanos y con el ambiente, es el principal problema a enfrentar, se debe despejar la sospecha sobre su potencial efecto cancerígeno y de desorden endocrino, o de afectación respiratoria (Rahman, et al., 2004).

Los ésteres de isosorbida se presentan como una alternativa en este sentido, debido a que por producirse a partir de materias primas biobasadas, en caso de presentarse migración y extracción, su efecto sobre la salud humana será más seguro que moléculas de otra procedencia, como lo muestran estudios toxicológicos preliminares (Cerestar Benelux BV, 2004).

## 1.2. La isosorbida y los plastificantes

Hoy en día, en Estados Unidos, el Comité de promoción del maíz de Iowa (Office of Industrial Technologies, Energy efficiency and renewable energy., 2001) y en Europa la alianza empresarial BIOHUB<sup>®</sup>, organización que reúne a grandes empresas del sector químico como Roquette, Arkema, Solvay y Cognis, entre otros (Rupp-Dahlem, 2007), desarrollan proyectos de investigación acerca de productos derivados de cereales, especialmente del maíz, entre los que se destaca con mayor proyección industrial la isosorbida y sus derivados. Inicialmente, la isosorbida puede incorporarse directamente

en poliésteres comerciales, como el PET, que se usa en gran variedad de recipientes para alimentos y bebidas. Dependiendo del porcentaje de isosorbida incorporada a los recipientes, estos pueden soportar temperaturas mayores a 90 °C, lo cual le da la posibilidad de remplazar el vidrio para el manejo de alimentos pasteurizados o de llenado en caliente.

El productor de sorbitol Roquette, desde hace muchos años estableció que la isosorbida es parte clave de su estrategia de innovación. En abril del 2009, estrenó una nueva unidad industrial de isosorbida en Lestrem (Francia) (GreenTech, 2007). Esta unidad espera cubrir la gran demanda de la industria de polímeros con su línea de productos bajo la marca POLYSORB® P. Además, recientemente, adquirió los derechos mundiales de la patente de DuPont Company, que cubre la producción de isosorbida de alta pureza. Entre los nuevos desarrollos de ROQUETTE se encuentra la producción de ésteres de isosorbida para uso como plastificantes de PVC, que podría sustituir los ftalatos (GreenTech, 2007). El POLYSORB® ID 37 está hecho de materiales renovables naturales, porque es un éster de isosorbida con ácidos grasos de origen vegetal. La compañía dice que tiene propiedades plastificantes equivalentes a la de los productos comerciales y comparado con plastificantes libre de ftalatos, como los adipatos, monoglicéridos acetilados y citratos, el POLYSORB ID 37 es muy versátil, presenta excelente compatibilidad con el PVC y una muy baja volatilidad. (Plastic Additives & Compounding, 2009).

Cerestar Benelux (2004), menciona algunos resultados de la investigación financiada por el programa alemán Economía, Ecología y Tecnología (EET), en donde se encontró que los ésteres de isosorbida son una alternativa eficiente para la sustitución de ftalatos y que resultados preliminares muestran que los ésteres son amigables con el medio ambiente y son seguros. La isosorbida está incluida dentro de los productos de mayor potencial de derivados de los azúcares, según el Departamento de Energía de los Estados Unidos, quien determinó que se necesita mayor investigación para que en los procesos industriales se reduzcan las reacciones colaterales y el desarrollo de catalizadores heterogéneos que remplacen los catalizadores homogéneos actuales (Werp, et al., 2004).

### 1.3. Plastificantes

Existen muchas definiciones para plastificantes y la mayoría de ellas se relacionan con el efecto que genera su incorporación a un material. Generalmente es una sustancia de alto peso molecular que adicionado a un material polimérico como una pintura, plástico o adhesivo imparte flexibilidad y durabilidad. La mayoría de los plastificantes son sustancias orgánicas líquidas o sólidos de bajo punto de fusión, no volátiles, cuya función es disminuir las fuerzas intermoleculares de la resina, permitiendo que las cadenas macromoleculares se deslicen unas sobre otras con mayor libertad (East, 2007).

De acuerdo con el Consejo de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), un plastificante es una sustancia o un conjunto de sustancias que incorporados a un material, por lo general un plástico o un elastómero, aumentan su flexibilidad, facilitan su procesamiento o incrementan su extensión (Rahman, et al., 2004).

Para dar plastificación a un material se emplean dos métodos: la plastificación interna, en la que se modifica químicamente el monómero o el polímero de manera que la flexibilidad de la sustancia aumente, y la plastificación externa, en la que se adiciona un plastificante, que modifica las propiedades del polímero pero que no reacciona químicamente. Esta última forma de plastificación es la más usada industrialmente, debido a que da más libertad en cuanto a la obtención de productos y a que para mejorar la flexibilidad del plástico sólo se debe buscar el plastificante y la proporción adecuados.

Existen dos tipos de plastificantes externos: los primarios, que proporcionan un cambio en la plasticidad de la resina, y los secundarios que tienen efecto solo cuando se encuentran acompañado un plastificante primario. En la actualidad se producen alrededor de 800 plastificantes, de los cuales aproximadamente 200 son de importancia comercial (Wypych, 2004).

Los efectos que produce un plastificante al incorporarlo en la resina son:

- Disminuye la temperatura de transición vítrea. Esta es la razón más común para emplearlo.

- Hace más flexible el material.
- Incrementa la elongación y reduce la fuerza tensil.
- Reduce la dureza de materia y lo hace flexible y más manejable.
- Disminuye la ductibilidad del material y le mejora la resistencia al impacto.
- Disminuye la viscosidad de las soluciones de polímeros, como los plastisoles haciéndolas más manejables.
- Facilita la dispersión de otros aditivos.
- Mejora su comportamiento reológico.
- Afecta la conductividad eléctrica.
- Retarda la inflamación del material y una vez inflamado aminora la generación de humos.
- Modifica la velocidad de biodegradación algunos lo incrementan otros la disminuyen.
- Modifica la interacción con el agua, puede incrementarla o reducir la afinidad.
- Mejora la absorción de ondas sonoras en materiales aislantes debido a, o por el contrario, mejora las propiedades de vibración en membranas de parlantes, ya que cuando se incorpora un plastificante se modifican la densidad y la compresibilidad del material.
- Mejora las propiedades ópticas del material haciéndolo más homogéneo.
- Incrementan la permeabilidad a gases.

Existen cuatro teorías para explicar las propiedades de una resina plastificada, como lo muestra Wypych (2004): la teoría de la lubricación, la de gel, la del volumen libre y la mecanística.

Según la teoría de la lubricación, la rigidez o la resistencia a la deformación se reduce cuando un plastificante se incorpora y reduce las fuerzas intermoleculares de la resina. Permite que las macromoléculas se deslicen unas sobre otras, lo que explica el incremento en la flexibilidad y la reducción de la viscosidad. Se requiere que parte del

plastificante se fije más o menos fuerte al polímero y que la parte que no se une al polímero sirva como lubricante.

La teoría de gel considera que la resina está formada por una red tridimensional en forma de panal. La estructura está sostenida por enlaces débiles en intervalos a lo largo de la cadena de polímero, en donde se presentan fenómenos de solvatación - desolvatación y agregación - desagregación en equilibrio entre el polímero y el plastificante. Una resina es dura o quebradiza cuando el tamaño de las celdas es pequeño, pero cuando las celdas tienen un tamaño mayor, el material es más flexible. La función del plastificante en esta teoría es la de reducir el número de puntos de unión entre polímero y polímero, permitiéndole deformarse sin romperse.

La teoría de volumen libre está relacionada con la teoría molecular, en la cual se supone que hay un espacio libre entre las moléculas que aumenta con la temperatura. Así, cuando se plastifica una resina, el volumen aumenta, disminuyen la temperatura de transición vítrea, el módulo elástico y la resistencia a la tensión.

La cuarta teoría es la mecanística. Debido a que la resina polimérica y el plastificante están en un equilibrio de solvatación - desolvatación en algunos lugares de la cadena, es posible considerar la resina plastificada como una solución sólida, lo que permite abordar el estudio de este tipo de mezclas desde el punto de vista de la termodinámica, mediante el uso del parámetro de solubilidad para el estudio de las interacciones plastificante-resina.

El modelo Moorshead (Wypych, 2004), trata de explicar el fenómeno de plastificación mediante el efecto de la estructura molecular del plastificante en las interacciones fisicoquímicas que ocurren entre la resina y el plastificante. Para el PVC se emplean ésteres del anhídrido ftálico que tienen grupos aromáticos, grupos carbonilo y cadenas alifáticas ramificadas de carbonos, y se cree que la afinidad hacia los grupos polares del PVC se presentan entre el anillo aromático, los grupos carbonilo y el cloro, mientras que la interacción no polar se presenta entre las cadenas de polímero y las cadenas alifáticas de plastificante.

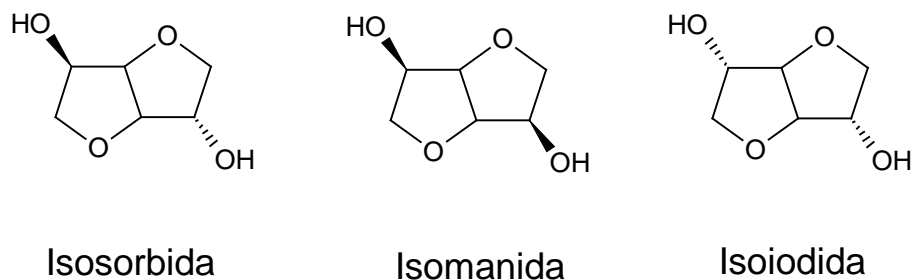
## 1.5. Producción de isosorbida

A pesar de que la isosorbida y sus ésteres no son productos recientemente descubiertos o sintetizados, solo en los últimos 15 años se han venido aplicando dentro del sector de los aditivos para productos plásticos y las empresas involucradas dentro de estos proyectos se muestran muy celosas de publicar información acerca de sus desarrollos, especialmente en lo referente a los ésteres de isosorbida y derivados.

Los dianhídridos del sorbitol, entre los que se encuentra la isosorbida, fueron aparentemente mencionados por primera vez en 1927 por Müller y otros, quienes los produjeron por tratamiento de sorbitol con varios agentes deshidratantes, obteniendo un material amorfo con un punto de ebullición de 157 °C a 3 mm Hg. La primera síntesis de dianhídrosorbitoles cristalinos fue reportada por Harden, siguiendo las condiciones descritas por Fauconnier en 1984 para la preparación de dianhídromanitol, con el nombre de "*Isomannide*". El compuesto de Harden fue descrito por Bell y colaboradores (1940). Según su estudio, la sustancia fundía a 60 °C y debido a la similitud con la sustancia descrita por Fauconnier, estos autores sugirieron el nombre de "Isosorbide".

Además, brindaron una estructura provisional como 1,4,3,6 dianhídrosorbitol. En el trabajo de Hockett y Fletcher (1946), se preparó isosorbida utilizando el proceso de Müller-Hoffmann con pocas modificaciones. La figura 1.1 muestra los diferentes isómeros de la isosorbida.

**Figura 1.1:** Isómeros de la isosorbida (Hockett, et al. 1946).



Industrialmente, los procesos de producción de isosorbida generalmente involucran dos etapas, una de reacción y otra de purificación. Algunos de los procesos comerciales son:

- Proceso continuo por lotes: primero se realiza una pre-deshidratación en un reactor continuo, donde se agrega el catalizador ácido (1%wt), partiendo de una solución de sorbitol al 70%. El tiempo de residencia dentro del reactor continuo es aproximadamente 120 min a 122 °C y 8 mm de Hg. Luego, el producto de reacción se carga a un reactor por lotes, en donde la temperatura aumenta a 130 °C y el tiempo de residencia es de 30 minutos, obteniendo conversiones del 97% y una selectividad a 82 % (molar) de isosorbida (Holladay, et al., 2009)
- Proceso continuo: patentado por DuPont, basado en un equipo continuo de deshidratación de sorbitol, con catalizador ácido sulfúrico, temperaturas entre 125-145 °C y 18 a 20 mm de Hg de presión con reflujo de la corriente de vapor, de la cual se extrae también isosorbida arrastrada por su afinidad con el agua. Se obtienen altas conversiones y producto con alta pureza, 80-97 % en peso (Bathia, 2004; Bathia, 2005).

Con base en esta revisión bibliográfica se estableció que las variables que más influyen en la reacción de deshidratación son la temperatura de reacción, el tipo de catalizador, y el porcentaje de catalizador.

### **1.5.1. Isosorbida**

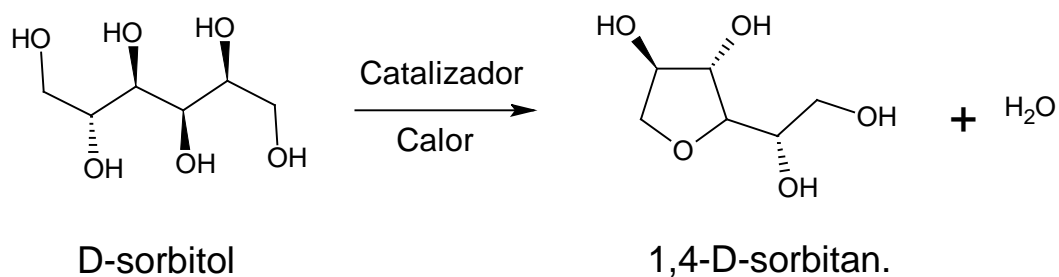
La isosorbida es un diol alifático rígido, química y térmicamente estable, que produce copolímeros de alta temperatura de transición vítrea. Se usa como materia prima para producir polímeros biodegradables. También, es un producto intermedio de sustancias farmacéuticas, tales como el mononitrato de isosorbida y el dinitrato de isosorbida, usados en el tratamiento de anginas (Rupp-Dahlem, 2007). En la tabla 1.1 se muestran algunas especificaciones del producto comercial.

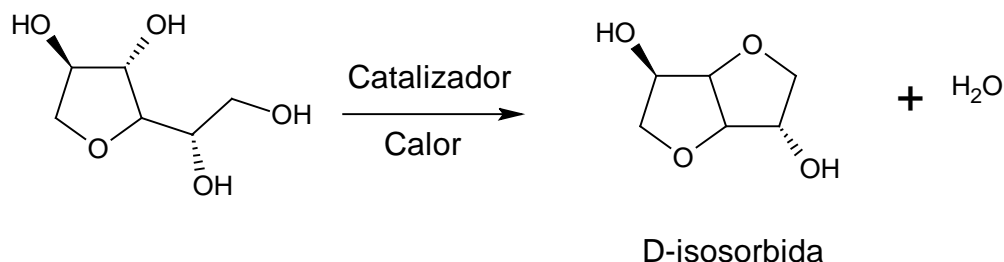
**Tabla 1.1:** Especificaciones comerciales de la Isosorbida. (Sigma Aldrich)

Fórmula Química:	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>
No. CAS:	652-67-5
Peso Molecular:	146.14
Pureza:	98-99 %
Contenido de isomanida:	Max 0,5 %
Apariencia:	Polvo cristalino blanco, muy higroscópico.
Punto de Ebullición:	160 °C (10 mm Hg)
Solubilidad:	Soluble en agua, alcoholes, dioxano, cetonas. Poco soluble en hidrocarburos, ésteres y éteres.
Contenido de Agua:	Max 1 %
Punto de Fusión:	60-63 °C

### 1.5.2. Química de Formación.

La isosorbida se produce por deshidratación intermolecular del sorbitol, que involucra dos etapas. Las figuras 1.2 y 1.3 muestran la secuencia de reacciones.

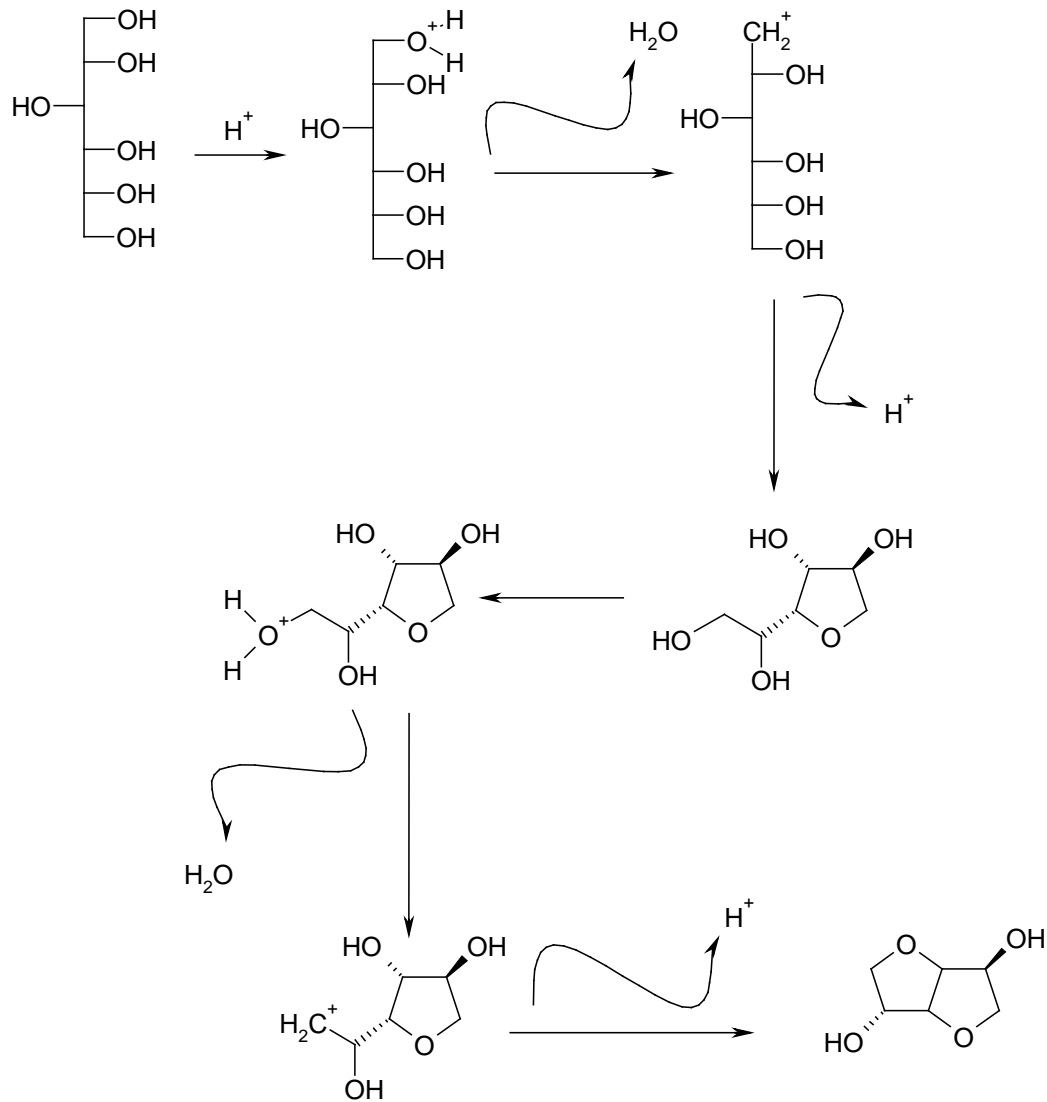
**Figura 1.2:** Reacción de deshidratación de sorbitol a sorbitán.

**Figura 1.3:** Reacción de deshidratación de sorbitán a isosorbida.

Debido a los seis grupos hidroxilo presentes en el sorbitol, pueden presentarse reacciones de poli condensación que generan poliéteres de sorbitol, que son subproductos indeseados en la reacción de deshidratación (Gallezot, 2007).

El mecanismo de reacción consiste en un ataque electrofílico del hidrógeno ácido a uno de los oxígenos externos en el carbono 1 de la molécula de sorbitol. En el siguiente paso se promueve la salida de agua y la formación de un compuesto intermedio inestable que liga por facilidad de plegamiento de la molécula con el oxígeno ubicado en el carbono 4 y se regenera el catalizador ácido. El procedimiento se repite pero en el carbono 6 y el plegamiento ocurre y se une al carbono 3 como se aprecia en la figura 1.4 (Stoss, et al., 1991).

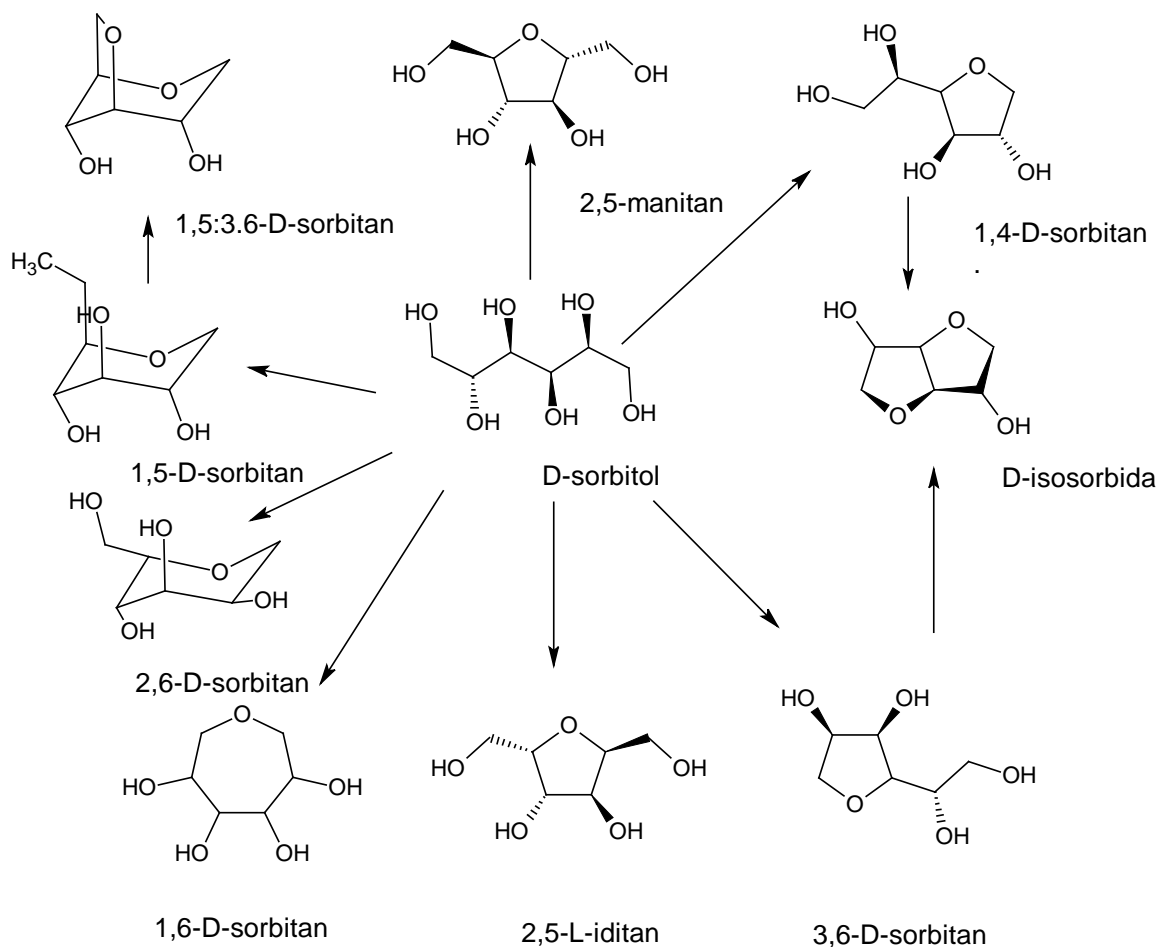
**Figura 1.4:** Mecanismo de reacción para producir isosorbida (Zhang, et al., 2003).



Durante la reacción se presentan numerosos subproductos, la mayoría de ellos inestables, pero los más estables por estructura son principalmente el 1,4-sorbitán y la isosorbida. Si la reacción es incompleta, el subproducto preferente será el 1,4-sorbitán y si el ataque electrofílico se da sobre el carbono 2 la ciclación se favorecerá con el

carbono 5 y se formara el 2,5 manitan que como se observa en la figura 1.5, son moléculas con baja tensión de enlace y por lo tanto estables (Zhang, et al., 2003).

**Figura 1.5:** Subproductos de la deshidratación del sorbitol en medio ácido. (Fuente Zhang, et al., 2003)



### 1.5.3. Temperatura de reacción

Bhatia (2004), reporta que temperaturas superiores a 135 °C generan alta coloración en el producto y la formación de moléculas de alto peso molecular derivadas de policondensación del sorbitol. A temperaturas menores de 120 °C se dificulta la salida de

agua lo cual puede incrementar el tiempo de reacción extendiéndolo a más de 10 horas (Bathia, 2004).

Se tiene evidencia que para procesos continuos, con tiempos de residencia menores a 30 minutos, se emplean temperaturas de 145 °C hasta 250°C y se obtienen conversiones del 97% y rendimientos por encima del 80% hacia isosorbida (Bhatia, 2005; Gallezot, 2007).

#### **1.5.4. Tipo de catalizador**

Generalmente el catalizador es un ácido fuerte orgánico o inorgánico, homogéneo o heterogéneo. La posibilidad de obtener subproductos es alta, en la mayoría de los casos isómeros del sorbitán y polisorbatos, y es allí en donde es importante el empleo de un catalizador que promueva la reacción de deshidratación intramolecular de sorbitol y minimice la deshidratación entre dos o más moléculas (Gallezot, 2010).

El empleo de catalizadores básicos como hidróxido o carbonato de sodio o potasio, es poco reportado en la literatura, debido a que son menos selectivos que los catalizadores de tipo ácido y favorecen tanto las reacciones de deshidratación intermolecular, como las reacciones indeseadas de poli condensación y además generan problemas de color (Limousin, et al., 1998).

##### *a. Catálisis Homogénea*

Los catalizadores homogéneos reportados en la literatura para la reacción de deshidratación de sorbitol se presentan en la tabla 1.2.

##### *b. Catálisis Heterogénea*

Los catalizadores heterogéneos reportados en la literatura para la reacción de deshidratación de isosorbida a sorbitol se presentan en la tabla 1.3.

**Tabla 1.2:** Catalizadores homogéneos empleados en la deshidratación de sorbitol a isosorbida.

CATALIZADOR	FUENTE
Ácidos Metanosulfónico- Hipofosforoso	Petit y otros, 1998
Ácidos p- Toluensulfónico- Hipofosforoso	Fuertes y otros, 2006
Ácido Sulfúrico	Soltzberg, 1945; Holladay y otros, 2009
Ácido Fosfórico	Brown, 1943
Hidróxido de Sodio	Brown, 1943
Ácido p-Toluensulfónico	Luitjes, y otros, 2002

**Tabla 1.3:** Catalizadores heterogéneos empleados en la deshidratación de sorbitol a isosorbida.

Catalizador	Fuente
Amberlyst 15 (dry)	(Van Es, et al, 2004) (Fuertes, et al., 2006)
Hidruro de Litio	(Petit, et al., 1998)
MCM-SO <sub>3</sub> H	(Van Rhijn, et al., 1998)
Zeolita h-β (Si:Al=12.5 )	(Van Rhijn, et al., 1998)
Aliquat 336, Bu <sub>4</sub> NBr – Carbonato	(Corsaro, et al., 2004)
Pentasil Zeolita	(Liu, et al., 2008)
Zeolita Mordenita	(Liu, et al., 2008)
Zeolita ácida (tipo Y), Pd/C o Ru/C con ácido Propionico	(Haas, et al., 2000) reporta una reacción a 270°C con 60 bares de hidrogeno y obtienen 38% de isosorbida y 58% de monoahidro hexitoles.
Paladio soportado en Alúmina	(Gallezot, 2007) reporta que la reacción se lleva a cabo a 250°C y bares de presión de hidrogeno, dando rendimientos entre 50 y 90% con basa al sorbitol.
Oxido de Cobre/ Oxido de zinc	(Gallezot, 2010) Reporta que una mezcla de oxidos CuO/ ZnO en una relación de 0,33y 0,67% fueron empleados para la deshidratación de sorbitol a 180 °C bajo una atmosfera de hidrogeno obteniendo una conversión del 92% y una selectividad a isosorbida del 63%.

### 1.5.5. Seguimiento de la reacción

Las técnicas más empleadas para el seguimiento de la reacción de deshidratación de sorbitol son la medida de la cantidad de agua retirada, la cromatografía líquida (Bathia, 2004; Bathia, 2005) y la cromatografía de gases (Kunz, et al., 2004).

La técnica de seguimiento por medio del agua producida permite analizar el comportamiento de la deshidratación en función del tiempo y establecer una conversión mínima, pero no permite analizar la selectividad de la reacción hacia isosorbida, por lo que es necesario complementar el seguimiento con una técnica permita cuantificar la cantidad de isosorbida presente en la muestra.

La cromatografía de gases se emplea para evaluar la descomposición de derivados de la isosorbida en la industria farmacéutica (Marinkovic, et al., 1996) y para que pueda implementarse para el seguimiento de la reacción de deshidratación de sorbitol, es necesario derivatizar las muestras para mejorar la resolución de los picos. La derivatización de compuestos con grupos silil es una técnica ampliamente empleada para el análisis por cromatografía. El proceso consiste en la sustitución de un hidrógeno activo de ácidos, alcoholes, tioles, aminas, amidas, cetonas y aldehídos con un grupo trimetilsilil. La reacción es simple, cuantitativa y sin reacciones secundarias (Giacometti, et al., 1995).

En el proceso de deshidratación cambia el número de grupos hidroxilo de la molécula, pasando de 6 a 2, por lo cual existe la posibilidad de hacer el seguimiento de la reacción mediante la determinación del número de hidroxilo, pero la técnica tradicional de titulación es compleja, consume gran cantidad de tiempo y maneja reactivos altamente tóxicos, lo cual la hace poco práctica. Es posible emplear una técnica semi-cuantitativa con ayuda de la espectrometría infrarroja, y es necesario realizar las curvas de calibración empleando la ley de Beer, y hacer la correlación entre la concentración molar de grupos hidroxilo contra la absorbancia de la muestra (Shay, et al., 1954).

### 1.5.6. Purificación

Luego de la etapa de reacción, el producto es una mezcla de diversos anhidrohexitoles, los cuales pueden ser separados para obtener isosorbida hasta del 99 % en peso. Los procedimientos reportados en la literatura se listan en la tabla 1.4.

**Tabla 1.4:** Procesos empleados para la purificación de isosorbida.

Procedimiento	Fuente
Destilación a vacío en presencia de ácido bórico	Hartmann, 1964
Solubilizar en agua y filtrar con diferentes medios	Fleche y otros, 2006
Recristalización con etil acetato, secar a 40 °C por 12 h	Hubbard y otros., 2003
Recristalización con acetona, calentar hasta 56 °C y luego enfriar a 25 °C a 10 ° C/min	Moore y otros, 2008.;
Recristalización sin solvente, 65 a 35 °C en 30-40 min, y luego centrifugar	Moore y otros, 2008; Feldmann, y otros, 1986
Recristalización con metanol, etanol, isopropanol o butanol	Moore, y otros, 2003
Recristalización con THF	Moore, y otros, 2003
Destilación en presencia de NaBH <sub>4</sub>	Hartmann, 1964, y otros, 2003

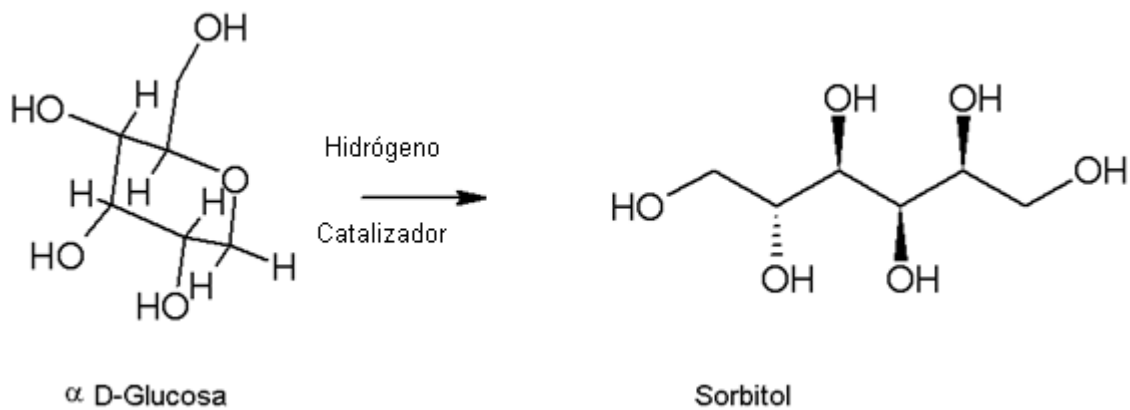
### 1.6. Sorbitol

También conocido como glucitol es un azúcar natural altamente empleado en la industria. Químicamente es un poliol que cuenta con seis carbonos y seis grupos hidroxilo. El sorbitol es una azúcar cristalino con un poder endulzante 50% menor que la sacarosa (Kamm et al., 2006).

La producción industrial de sorbitol se realiza por medio de la hidrogenación catalítica de una solución de glucosa proveniente de almidón hidrolizado. Generalmente se emplean catalizadores de níquel Raney a presiones entre 100 y 150 atm y temperaturas entre 100 y 150 °C (Kamm, et al., 2006). La reacción consiste en la reducción del grupo aldehído de la glucosa, tal y como se muestra en la figura 1.6. Los primeros procesos de producción de sorbitol se realizaron mediante la reducción electrolítica de glucosa en una solución de hidróxido de sodio y sulfato de sodio como electrolitos (Kamm, et al., 2006).

La producción mundial de sorbitol se estima en 900 mil toneladas al año y se realiza por lotes. Para garantizar la completa conversión de la glucosa, es importante que a mediano plazo se desarrollen e implementen a nivel industrial procesos en continuo para disminuir el costo del sorbitol y sus derivados, entre ellos la isosorbida (Werp, et al., 2004).

**Figura 1.6:** Reacción de hidrogenación de D-glucosa a D-sorbitol.



El sorbitol se obtiene en concentraciones bajas, cercanas al 5 %, y se concentra hasta el 70% en peso y posteriormente se seca, lo que corresponde a las presentaciones comerciales más empeladas. Como inconveniente principal, el producto en polvo tiende a aglomerarse con mucha facilidad por lo cual es necesario implementar procesos de enfriamiento prolongados para lograr la estabilidad del polvo (Kinimi, 1991).

El sorbitol fue aislado por primera vez en 1872 a partir del fruto del fresno (*Sorbus aucuparia*), pero también se encuentra en el jugo de manzana fresco, en las cerezas y en las ciruelas. Su fabricación industrial comenzó en 1987 en Indonesia por la compañía Sorini Agro Asia, con una producción anual de 5 mil toneladas al año. Sus ventas comenzaron en 1989 bajo la marca comercial INDOSORB, con presentaciones en polvo y en solución (Primary Information Services, 2010).

El sorbitol tiene una amplia gama de aplicaciones como aditivo en la industria alimenticia, cosmética, farmacéutica, papel y cuero debido a su capacidad de mantener las concentraciones de agua constantes en las mezclas al ser expuesto en ambientes húmedos, además es materia prima para diversos productos químicos como es la vitamina C, surfactantes y resinas alquídicas (Kamm, et al., 2006).

En la industria de alimentos se emplea para mejorar la plasticidad, reducir las calorías y proporcionar una solución que no daña los dientes. En formulaciones de confitería mejora la estabilidad y duración, reduce el endurecimiento, reduce la viscosidad, el punto de congelamiento de la formulación y los tiempos de proceso, genera un efecto refrescante en la boca y mejora la masticación. En repostería incrementa el sabor, genera la sensación de textura húmeda, aumenta la velocidad de sedimentación y disminuye el tamaño de las migas (Tate & Lyle, 2010).

En la industria cosmética se emplea para dar plasticidad, sabor dulce, mejorar la solubilidad de ingredientes y la estabilidad microbiológica. El sorbitol se adiciona en la mayoría de las pastas de dientes como sustituto de glicerina, se agrega en concentraciones de 30-70% a la fórmula y proporciona plasticidad que facilita la extracción del tubo, manejo de volumen y viscosidad (Tate & Lyle, 2010).

## **1.7. Aplicaciones y expectativas de la isosorbida**

Los análisis preliminares de costos muestran resultados competitivos comparados contra productos basados en derivados del petróleo. Además, la producción de varios materiales poliméricos, como poliéteres, poliésteres, poliuretanos y policarbonatos, es motivo de investigación con resultados prometedores. Fenouillot y otros (2010) hacen

una descripción muy completa de los diferentes derivados de la isosorbida, los cuales se presentan a continuación:

- Resinas del éter diglicidil isosorbida que pueden reemplazar a los epóxidos de Bis fenol-A, que se usan en productos alimenticios y bebidas enlatadas.
- Policarbonatos de isosorbida y dianhidritol que pueden usarse como resinas de moldeo con resistencia a altas temperaturas, rayos ultravioleta y transparencia.
- Resinas quirales, para purificación de mezclas de sustancias enantiómeras.
- Copolímeros de isosorbida e isoidida para materiales de alto desempeño.
- Resinas de moldeo biodegradables para encapsular medicamentos y para material de suturas, con poliésteres de isosorbida y ácidos tereftálico e isoftálico y copolímeros con lactatos.

Otros derivados de la isosorbida se usan actualmente en la industria farmacéutica y cosmética: la dimetil isosorbida (DMI) se considera como uno de los mejores solventes en aplicaciones cosméticas, porque evita irritaciones y reacciones alérgicas provocadas por algunas formulaciones y se evalúa su aplicación en la producción de aspirinas líquidas debido a su baja toxicidad ya que el cuerpo humano lo metaboliza a sorbitol, igual o menos dañino que la DMI. Algunos de los derivados más conocidos son los nitratos de isosorbida, que se usan como vasodilatadores en el tratamiento de enfermedades cardíacas y respiratorias. Una prometedora investigación propone en un futuro muy cercano el uso de derivados de isosorbida e isomanida en el tratamiento del cáncer, impidiendo la temida metástasis (Malhotra, et al., 2007).

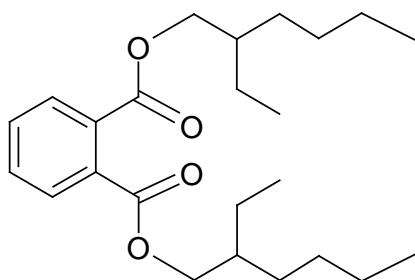
## 1.8. Ésteres de Isosorbida

En los últimos treinta años, se han desarrollado numerosos proyectos para la producción de derivados de isosorbida. Como ya se mencionó anteriormente, programas como BIOHUB y el Consejo para la Promoción del Maíz de IOWA (The Iowa Corn Promotion Board), han brindado el impulso suficiente para que grandes empresas se interesen en

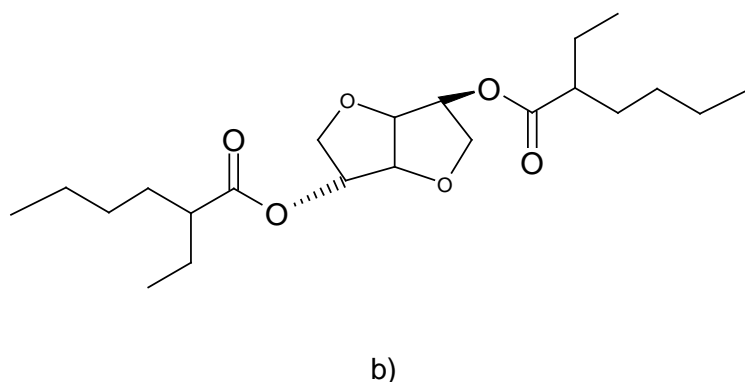
este nuevo mercado. Inicialmente, las aplicaciones de estos derivados estaban restringidas al campo farmacéutico, pero ahora, tanto la industria cosmética como la de productos plásticos, están demandando una mayor producción de productos basados en isosorbida (Rupp-Dahlem, 2007). Los surfactantes basados en sorbitol/sorbitán generalmente tienen proporciones considerables de ésteres de isosorbida, entre un 2 a 10%, y se usan especialmente en el campo de alimentos. Entre los ésteres de isosorbida se destacan el di laurato de isosorbida.

Los productos con una mayor proporción en ésteres de isosorbida fueron inicialmente pensados para ser usados de la misma manera, pero se abrieron posibilidades para su uso como plastificantes y lubricantes en la industria de plásticos (van Haveren, 2007; Rupp-Dahlem, 2007; Stoss, et al.,1991). En la figura 1.7 puede observarse que el éster di(etil hexanoato) de isosorbida (DEHI) es estructuralmente similar al bis(2,etil hexil) ftalato (DEHP), plastificante muy usado en la industria del PVC, y al ser evaluadas las propiedades mecánicas, ópticas y térmicas, se obtienen resultados comparables entre ambos productos (van Haveren, 2007).

Existen referencias que indican que los ésteres de isosorbida con ácidos carboxílicos, como el butanóico, etil hexanóico, octanóico, son estabilizantes, y los ésteres con ácidos grasos, como oleico, esteárico, laurico, son plastificantes y lubricantes (Braun, 2004; Cerestar Benelux BV, 2006; GreenTech, 2007; van Haveren, 2007; Rupp-Dahlem, 2007).



a)

**Figura 1.7:** Estructura Química del DEHP,(a) y del Química del DEHI.(b)

## 1.9. Esterificación

Los ésteres de isosorbida pueden obtenerse por la reacción directa de isosorbida con un ácido ya sea alifático o aromático, en presencia de un catalizador ácido. Se tienen una ruta de síntesis alterna mediante de alcoholisis de un éster metílico, en presencia de catalizador alcalino, en donde la velocidad de reacción es mayor a temperaturas cercanas a los 200°C.

Para fomentar el avance de la reacción o disminuir la velocidad de la reacción inversa (hidrólisis), con base en el principio de Lechatelier, se debe desproporcionar la reacción en el sentido de los productos, para esto se aplica un exceso de una de las materias primas, o retirar el agua de reacción o las dos simultáneamente. La utilización de exceso de materia prima requiere análisis para definir cual reactante debe emplearse y en qué cantidad, teniendo en cuenta: las características del producto, la facilidad de retirar el exceso del reactante, la toxicidad e impacto ambiental y el precio. El exceso de ácido se emplea cuando se requiere una esterificación total de un alcohol polihidroxílico, y en tales casos debe definirse qué cantidad permite una rápida conversión y facilita la remoción del ácido del producto final, considerando que una de las propiedades funcionales más importantes de los ésteres es el valor ácido, que generalmente es cercano a cero.

La producción de ésteres de isosorbida se ve favorecida retirando por destilación del agua que se produce, lo cual tiene un gran efecto en el avance de la reacción. La

velocidad de salida del agua puede incrementarse mediante el burbujeo de un gas inerte (nitrógeno o gas carbónico), realizando la operación a presiones reducidas o mediante arrastre con vapor. La utilización de gases inertes es común en la producción de plastificantes ya que permite la obtención productos de menor color.

Para la obtención de ésteres de isosorbida se han probado catalizadores homogéneos como ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido p-toluensulfónico (APTS) (Luitjes, et al., 2002) y resinas de intercambio tipo gel como Amberlist 15 (van Es, et al., 2004).

## 2. Planteamiento del problema

El objetivo principal de este proyecto es estudiar la producción de isosorbida por deshidratación de sorbitol, producir algunos ésteres y evaluar su desempeño como plastificantes de PVC. Como se mencionó en el capítulo 1, el mercado mundial del PVC y de los compuestos de PVC plastificado es muy grande, y tiene un gran impacto en la economía colombiana. Además, existe la necesidad de tener plastificantes diferentes a los basados en el anhídrido ftálico, los cuales han sido cuestionados por el efecto potencialmente negativo de su migración sobre la salud humana.

La industria de los materiales plásticos se enfrenta a su gran dependencia de la explotación petrolera, buscando alternativas basadas en productos renovables que suplan las necesidades de materias primas y aditivos. En los últimos años se ha comprobado la efectividad de los ésteres de ácidos grasos como aditivos para polímeros en la industria. Dentro de esta iniciativa, el uso de productos derivados de carbohidratos reduce el uso de compuestos de la industria petroquímica, y en la condición ideal pueden ser totalmente biobasados.

La información técnica confiable sobre la reacción de deshidratación de sorbitol a isosorbida es escasa, y las patentes son la principal fuente (Bathia,2005; Bathia, 2004). En ellas se describen tecnologías y condiciones de producción y purificación, pero para su implementación industrial, es necesario estudiar con mayor detenimiento el efecto que la temperatura de reacción, el tipo de catalizador y su concentración tienen sobre la conversión del sorbitol y el rendimiento a isosorbida. Además es importante evaluar nuevos catalizadores de tipo heterogéneo que mejoren las propiedades funcionales del producto, en especial el color, faciliten las operaciones de purificación y separación, disminuyan los costos de operación y permitan que esta alternativa se convierta en una realidad industrial.

Se tiene conocimiento sobre el potencial de los ésteres de isosorbida como plastificantes sustitutos de los ftalatos, y existen estudios previos que muestran algunos resultados parciales (Cerestar Benelux BV, 2006), pero no se cuenta con información completa que compare el desempeño de estos productos con los tradicionales a través de pruebas comúnmente usadas en la industria del PVC plastificado.

A continuación se plantean los objetivos general y específicos del proyecto estudio de la reacción de deshidratación de sorbitol a isosorbida, para ser usada como materia prima en la en la producción de ésteres plastificantes de PVC y se plantea la metodología general implementada para alcanzarlos.

## **2.1. Objetivos**

### **2.1.1. General**

- Estudiar la reacción de obtención de isosorbida por deshidratación de sorbitol.

### **2.1.2. Específicos**

- Estandarizar una técnica para el seguimiento de la reacción.
- Estudiar el efecto de la temperatura de reacción, tipo de catalizador y porcentaje de catalizador en la reacción de producción de isosorbida a partir del Sorbitol.
- Realizar la evaluación económica preliminar del Proceso.
- Producir un éster de isosorbida y evaluar su desempeño como plastificante de PVC.

## **2.2. Metodología**

La estrategia implementada para la realización del proyecto y el cumplimiento de los objetivos tiene cuatro etapas: a) Estudio de la reacción de deshidratación. b) Selección de los ésteres de isosorbida a evaluar como plastificantes del PVC, por medio de una herramienta de simulación molecular. c) Producción de los ésteres y evaluación como

plastificantes de PVC. d) Estudio económico preliminar para determinar la viabilidad del proyecto.

a) Estudio de la reacción de deshidratación:

En esta etapa se estudiaron las principales variables de la reacción de deshidratación de sorbitol, lo que incluye, en una primera etapa, la selección de dos catalizadores a evaluar, uno homogéneo y otro heterogéneo. Una vez seleccionados, se diseñó un experimento para estudiar el efecto del catalizador, de su concentración y la temperatura de reacción, sobre la conversión del sorbitol y el rendimiento a isosorbida, primero a un tiempo fijo, y luego en función de esta variable. Para este estudio fue fundamental la estandarización de la técnica de seguimiento, que fue la determinación de las concentraciones de sorbitol e isosorbida en la mezcla reaccionante, mediante cromatografía de gases. Adicionalmente se realizaron ensayos de purificación del producto.

b) Selección de los ésteres de isosorbida a evaluar como plastificantes de PVC:

La segunda etapa del proyecto fue la selección de los ésteres de isosorbida con potencial para tener un buen desempeño en la aplicación objeto de la tesis. Teniendo en cuenta las enormes posibilidades, con base en el número de ácidos de los que se dispone comercialmente para la producción de ésteres plastificantes, se utilizó el modelo de predicción de desempeño como plastificantes, desarrollado por Suárez (2011), el cual, a partir de simulación molecular permite aproximar tanto la compatibilidad como las propiedades típicas de un plastificante en una película de PVC. El resultado fue la selección de cuatro ésteres, que se produjeron a nivel laboratorio.

c) Producción de los ésteres de isosorbida y evaluación del desempeño como plastificante del PVC:

Los ésteres seleccionados se produjeron a nivel laboratorio empleando un catalizador ácido homogéneo y las demás condiciones típicas de producción de

ésteres plastificantes con bajo punto de ebullición. Cabe aclarar, que el objetivo de esta fase no fue el estudio de la reacción de esterificación, sino la obtención de los ésteres con las propiedades típicas de un plastificante. La evaluación como plastificantes comprendió la preparación de películas a tres niveles diferentes de composición para el plastificante dentro de una formulación estándar, con lo que se estableció la compatibilidad y la posibilidad de formación de películas, y la determinación de las propiedades funcionales típicas: dureza, estabilidad térmica, resistencia a la extracción en medio acuoso y oleoso, compatibilidad en condiciones extremas de humedad y volatilidad.

d) Evaluación económica preliminar:

Para determinar la conveniencia que la empresa emprenda un proyecto de inversión, se planteó un análisis económico preliminar, que tiene como alcance establecer un potencial tamaño de mercado, los posibles precio de venta de los productos, así como el capital de trabajo y la inversión requerida para que este proyecto se convierta en un negocio. Se tomó como parámetro de decisión que el valor de ganancias antes de intereses, impuestos, depreciación y amortización (EBITDA) sea mayor o igual al 17% con un tiempo de depreciación de la inversión de no más de 10 años.

## **3. Estudio de la reacción de deshidratación de sorbitol a isosorbida**

Como se mencionó en el capítulo 2, el objetivo de esta etapa es estudiar el efecto de las principales variables de la reacción de deshidratación de sorbitol, sobre la conversión, el rendimiento a isosorbida y el tiempo de reacción. Inicialmente, y con base en los resultados reportados en la literatura, se seleccionaron las variables de estudio, que son el tipo de catalizador, su concentración y la temperatura de reacción. Así lo primero fue seleccionar los catalizadores, para lo cual se estableció como importante dentro de la investigación estudiar un catalizador homogéneo, típicamente usados en esta industria, y compararlo con uno heterogéneo comercial, que aunque no se aplican ampliamente a nivel industrial, pueden ser la tendencia en el futuro de las reacciones químicas industriales.

Una vez seleccionados, se diseñó un experimento para estudiar las variables concentración de catalizador y temperatura a un tiempo fijo de reacción, y finalmente, a las mejores de condiciones de acuerdo con el análisis de los resultados, se hizo la evaluación del comportamiento de la concentración de sorbitol e isosorbida en función del tiempo. Para ello fue fundamental la selección de la técnica de seguimiento y su estandarización, la cual se describe en este capítulo. A continuación se presenta la metodología y los resultados de esta etapa de la investigación.

### **3.1. Selección de catalizadores y condiciones de proceso**

#### **3.1.1. Tipo de catalizador**

Para la selección del catalizador se consideraron aquellos que se usan ampliamente en la industria de los plastificantes, como ácidos orgánicos, y los que más se reportan en la literatura. Los catalizadores que han usado para esta reacción son ácidos homogéneos

como el sulfúrico, el para- toluen sulfónico (APTS) y el metanosulfónico (AMS). Se conoce que el AMS es más activo que otros catalizadores ácidos y genera productos más claros (Petit, 1998). Teniendo en cuenta que una de las propiedades funcionales fundamentales de los plastificantes es el color, y que la materia prima, el sorbitol, es fácilmente degradada por los ácidos, generando productos que confieren color, se seleccionó AMS. El porcentaje de catalizador puede estar entre 0.5% y 1.5 % con respecto al sorbitol, intervalo típico empleado con este catalizador en reacciones similares.

Por otra parte, entre los catalizadores heterogéneos, se seleccionó la resina comercial Lewatit® 2624 de Laxess basados en que es una resina diseñada como catalizador de eterificación, y que en investigaciones anteriores realizadas en conjunto por la empresa y la Universidad para la producción de poliglicerol por deshidratación del glicerol, se obtuvieron buenos resultados, es decir, tiempos de reacción moderados con colores del producto dentro de la escala APHA (Silva, 2008). Para este tipo de reacciones ya se ha reportado el uso de resinas ácidas tipo gel como la Amberlist 15 (van Es, Et al., 2004) (Fuertes y Wyart 2006), y se ha reportado que el empleo de catalizadores ácidos con paladio tienen buena selectividad hacia dianhidro hexitoles (Haas et al., 2000; Gallezot 2007). El porcentaje de catalizador se definió entre 5 y 10% basado en el equivalente ácido de la resina y el intervalo de estudio para el AMS.

Las propiedades de los dos catalizadores usados se presentan en el anexo A.

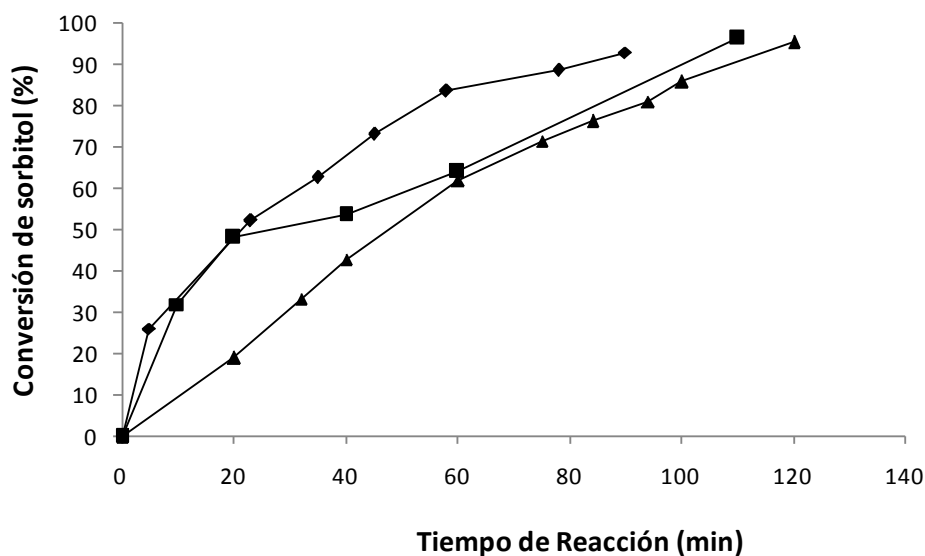
### **3.1.2. Temperatura de reacción**

La temperatura de reacción se definió entre 120°C y 140°C, dado que por debajo de la primera, la viscosidad del medio es tal que impide la salida del agua generada, y que por arriba de la segunda, inicia la descomposición del sorbitol, por reacciones laterales. Además, por encima de esta temperatura y operando a vacío, se destila parte del catalizador. La salida de agua se promoverá por medio de vacío.

### 3.1.3. Tiempo de reacción

El tiempo de reacción debe ser el adecuado para la conversión total del sorbitol a 2,4 sorbitán y la completa desaparición de 2, 4 sorbitán, que se transforma en isosorbida. Schereck (2009), muestra que a condiciones similares de reacción, 120 minutos son suficientes para lograr la desaparición casi completa del sorbitol y del sorbitán, lo cual también se verificó con ensayos preliminares, en dónde la conversión se determinó mediante la cantidad de agua recogida en la trampa.

**Figura 3.1:** Conversión del sorbitol en función del tiempo. (◆) AMS, 1,5%, 135°C, 72.8 kPa de vacío; (■) 5% Lewatit 2624, 135°C, 57.57 kPa vacío; (▲) 5% Lewatit 2624, 135°C, 57.57 kPa vacío.



La Figura 3.1, muestra los resultados de los ensayos realizados para establecer el tiempo de reacción para el primer experimento, que confirma que 120 minutos es un tiempo adecuado para el estudio inicial.

## **3.2. Diseño Experimental**

Para el proceso de deshidratación de sorbitol a isosorbida se definen como variables de respuesta la conversión y el rendimiento a isosorbida, calculadas con base en la concentración de isosorbida y de sorbitol luego de 120 minutos de reacción.

Las variables de estudio, como ya se mencionó, son la temperatura de reacción, el tipo de catalizador y la concentración del mismo, expresada en porcentaje en peso con respecto a la masa de sorbitol cargada al reactor. El proceso se llevó a cabo a 600 rpm de agitación y a una presión de vacío de 72.8 kPa.

Para estudiar el efecto de las variables sobre la conversión, se diseñó un experimento compuesto central rotatable por la metodología de superficie de respuesta, con 4 puntos centrales. Para ello se usó la herramienta estadística Statgraphics XV Centurion (Statgraphics Inc, Warrenton, USA), al igual que para el análisis de los resultados. Las condiciones de cada uno de los ensayos se presentan en tabla 3.1. Esta tabla aplica para el catalizador homogéneo y catalizador heterogéneo.

**Tabla 3.1:** Diseño de experimentos para estudiar la deshidratación de sorbitol a isosorbida empleando catalizador homogéneo AMS o catalizador heterogéneo Lewatit® 2624.

Ensayo	Temperatura de reacción (C)	Cantidad AMS (%)	Ensayo	Temperatura de reacción (C)	Cantidad Lewatit®2624 (%)
1	115.9	1.0	1	130.0	7.5
2	130.0	1.0	2	140.0	10.0
3	120.0	0.5	3	130.0	7.5
4	130.0	1.0	4	120.0	10.0
5	140.0	0.5	5	140.0	5.0
6	144.1	1.0	6	130.0	4.0
7	130.0	1.7	7	130.0	7.5
8	120.0	1.5	8	144.0	7.5
9	130.0	1.0	9	120.0	5.0
19	130.0	1.0	10	115.9	7.5
11	130.0	0.3	11	130.0	7.5
12	140.0	1.5	12	130.0	11.0

### 3.3. Materiales

Para esta etapa se empleó sorbitol en polvo adquirido a la empresa a Cimpa S.A.S. En la tabla 3.2 se muestran los resultados de su caracterización.

**Tabla 3.2:** Caracterización del sorbitol empleado como materia prima.

<b>Propiedad</b>	<b>Resultado</b>
Punto de fusión(°C)	96-98
Pureza (%)	95.25
Contenido de agua (%)	0.425
Índice de refracción (solución al 70% en agua)	1.462
pH de la solución al 70% en agua	7.01

Los catalizadores y demás reactivos usados se listan a continuación y fueron suministrados por Carboquímica S.A.S. Las propiedades fisicoquímicas se presentan en el anexo A.:

- Ácido metanosulfónico al 70% grado industrial marca Arkema (Mourenx, Francia).
- Hidróxido de Sodio reactivo analítico 99% marca Merck (Darmstadt, Alemania).
- Resina de Lewatit® 2624 de Lanxess (Leverkusen, Alemania).
- Isosorbida 98% grado reactivo marca Alfa Aesar (Heysham, Inglaterra).
- Sorbitol 99% grado analítico marca Chemservice (West Chester,EEUU).
- BSTFA de Alfa Aesar 98% grado reactivo (Heysham, Inglaterra).
- Dimetil Formamida 99% grado analítico de Panreac (Barcelona, España).
- Dimetil 2-pirrolidona grado cromatografía, pureza 99.5%, proveniente de Merk (Darmstadt, Alemania)

### 3.4. Equipos

La experimentación se llevó a cabo en un reactor de fondo redondo de 250 mL de 3 bocas. La agitación y el calentamiento fueron suministrados mediante una plancha de agitación magnética con calentamiento VELP Scientific ArcX (Usmate (MB), Italia), con un controlador de velocidad capaz de controlar hasta 50 rpm y un controlador de temperatura marca Instrumentos y controles capaz de controlar hasta 0.1°C. Además se

emplearon termocuplas tipo J, condensador de serpentín de 800 cm<sup>2</sup> de área de enfriamiento (fluido de enfriamiento agua por la chaqueta y por el serpentín). Los condensados fueron recolectados en una trampa de reflujo tipo Dean-Stark con capacidad de 24mL. El vacío se generó con una bomba de vacío con capacidad de evacuación de 8 SCFM modelo Leybold D8A (Bonner Strasse, Alemania). Para caracterizar las materias primas y los productos se usó un espectrómetro FT-IR Nicolet (Madison, USA) 380 con 64 barridos, y corrección por H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>. Las mediciones de índice de refracción fueron realizadas en el refractómetro Hergestelt DDR 851192 (Ciudad, País). Las mediciones de cromatografía se realizaron en un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014 (Tokio, Japón) con inyector Split-Splitless.

### 3.5. Métodos

#### Deshidratación

Para la reacción de deshidratación el procedimiento consistió en cargar 130 g de sorbitol, y se adicionó nitrógeno con un flujo de 1 scfh para evacuar el aire. Posteriormente se activó la agitación ajustándola a 600 rpm y se inició lentamente el calentamiento hasta llevar el sistema a la temperatura de reacción. A esa temperatura se adicionó el catalizador, se encendió la bomba de vacío y se ajustó la presión a 72.8 kPa de vacío, y empezó a contabilizarse el tiempo de reacción. Durante la reacción, se continuó con calentamiento, se registró el volumen de agua colectado en la trampa desde los 5 minutos de reacción.

#### Seguimiento de reacción

La conversión y el rendimiento para cada ensayo se calcularon a partir de los datos de concentración de materias primas y productos en la masa de reacción determinados por cromatografía de gases. La concentración de estos en el agua que se retira del reactor

se verificó a través índice de refracción. El cálculo de la conversión se hizo con la ecuación 3.1.

También se registró el volumen de agua condensada en función del tiempo. En teoría es el método más sencillo para realizar seguimiento, pero está sujeto a una adecuada extracción del agua de la mezcla reactiva en forma vapor y su posterior condensación. Puede verse afectada por el arrastre ocasionado por usar presiones de vacío, cambios bruscos en las condiciones de reacción, fugas, etc. Por ello, esta medición solo se usó para confirmación de los resultados.

$$\text{Conversión}(\%) = 100 * \frac{\text{masa}_0 * \% \text{sorbitol}_0 - \text{masa}_f * \% \text{sorbitol}_f - \text{masa trampa} * \% \text{sorbitol}_t}{\text{masa}_0 * \% \text{sorbitol}_0}$$

Ecuación 3.1.

El cálculo del rendimiento se realizó teniendo en cuenta la masa final de isosorbida, la masa inicial de sorbitol, la masa final en el reactor y en la trampa, de acuerdo a la ecuación 3.2.

$$\text{Rendimiento}(\%) = 100 * \frac{\text{masa isosorbida final}}{\text{masa de sorbitol inicial} - \text{masa sorbitol final}} * \frac{Ms}{Mi}$$

Ecuación 3.2.

Para determinar la masa de isosorbida y sorbitol al final del producto, se estandarizó una técnica por cromatografía de gases, derivatizando la muestra con N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA). La preparación de la muestras consistió en tomar entre 20 y 30 mg de muestra, adicionar 2.0 mL de la solución de estándar interno (0.6 g/L dimetil 2- pirrolidona en di metil formamida) y disolver en di metil formamida (DMF) hasta llevarla a un volumen de 10 mL en un balón aforado. Finalmente se trasladaron 1.5 mL con una pipeta aforada a un vial, se agregaron 85 mg de BSTFA, se agitó fuertemente por 30 segundos y se dejó en reacción en una estufa a 100°C por 40 minutos, El método cromatográfico consistió en inyectar 0.2 µL de muestra derivatizada, la temperatura del inyector a 175°C, modo Split. con una relación de 0.4, se empleó nitrógeno de alta pureza como medio de arrastre con un flujo de 31.3 mL/min, la columna

se mantuvo a 60°C durante 2 minutos y luego se calentó hasta 300°C con rampa de 30°C/min y se mantuvo durante 5 minutos. La estandarización de la técnica se presenta en el Anexo 2.

El color de la masa reactiva se determinará en una solución acuosa al 50% en peso, Lovivond comparator +2000 (Dortmund, Alemania) bajo la norma ASTM D1544.

## Purificación de isosorbida

Para caracterizar el producto fue necesario implementar etapas de purificación para eliminar los subproductos de reacción. Las etapas iniciaron con la neutralización del catalizador a temperaturas menores a 90°C, velocidad de agitación 660 rpm, empleando el hidróxido de sodio necesario para neutralizar el catalizador. Se usó solución al 20 %. Para mejorar la pureza del producto obtenido se evaluaron dos rutas:

### Cristalización

Se preparó una solución del producto de la deshidratación de sorbitol al 75% en etanol. Se calentó etanol a 60°C y se agregó lentamente a la muestra. La solución se enfrió lentamente y cuando alcanzó una temperatura de 40°C se agregó una semilla de cristal de isosorbida con el fin de favorecer el crecimiento cristalino. Se continuó enfriando lentamente y cuando se alcanzó la temperatura ambiente se llevó a una temperatura de alrededor de 4°C durante 24h, para promover la formación de cristales. Los cristales se lavaron con etanol y se disolvieron en agua destilada para lograr una concentración del 40% en peso. La solución se decoloró con 0.5% en peso de carbón activado a 40°C. Luego se retiró el carbón activado por filtración y finalmente se secó al vacío (72.8 kPa) a una temperatura de 70°C.

### Destilación

Se destiló el producto de la reacción a 155 °C y presión de vacío de 72.8 kPa (21.5 pulg Hg). El destilado se disolvió al 40% en agua y se decoloró con 0.2% en peso de carbón

activado. La mezcla se filtró y se secó a una temperatura de 70°C y una presión de vacío de 72.8 kPa.

## 3.6. Resultados

### 3.6.1. Estudio de la reacción con catalizador homogéneo

Los resultados del conjunto de ensayos que se presentó en la tabla 3.1, empleando AMS como catalizador, se presentan en la tabla 3.3.

**Tabla 3.3:** Resultados del diseño de experimento para el catalizador homogéneo (AMS).

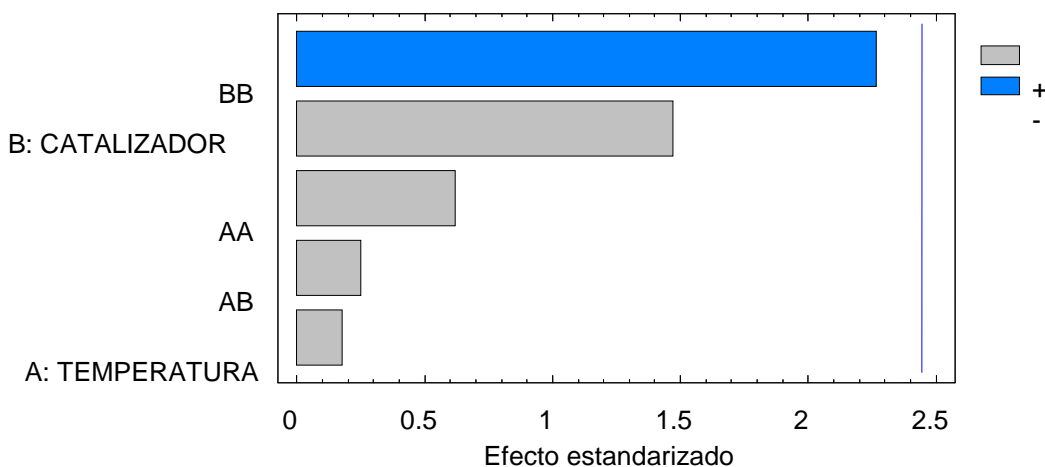
Ensayo	Temperatura (°C)	Catalizador (%W/W)	Conversión (%)	Rendimiento (%)	Concentración de sorbitol (% peso)	Concentración de isosorbida (% peso)	Concentración de especie <sup>1</sup> (% peso)	Otros (% peso)
1	115.9	1.0	100	17	0.0	15.7	63.3	21.0
2	130.0	1.0	100	44	0.0	42.7	31.6	25.7
3	120.0	0.5	100	40	0.0	39.2	33.5	27.3
4	130.0	1.0	100	44	0.5	36.3	38.3	24.9
5	140.0	0.5	100	51	0	44.8	25.5	29.7
6	144.1	1.0	100	62	0.0	59.4	8.9	31.7
7	130.0	1.7	96	62	5.2	59.1	7.6	28.1
8	120.0	1.5	95	40	6.2	34.6	31.5	27.7
9	130.0	1.0	100	44	0	44.6	41.3	14.2
10	130.0	1.0	100	33	0.0	31.1	37.8	31.2
11	130.0	0.3	68	50	33.6	28.4	31.3	6.7
12	140.0	1.5	99	70	1.2	68.4	2.3	28.1

<sup>1</sup> La especie 1 aparece en los cromatogramas a un tiempo de retención intermedio entre la isosorbida y el sorbitol, hay una alta probabilidad que corresponda a sorbitán. Lamentablemente no fue posible conseguir patrones de esta materia prima para confirmarlo.

Se observa que para el tiempo y las temperaturas de reacción ensayadas, la conversión es cercana al 100%. Sin embargo el rendimiento es menor al 70%, valor al que se llega en los límites del intervalo de estudio: 140°C y 1.5% de catalizador. Bajo estas condiciones, se obtuvo la menor cantidad de la especie 1, y la máxima concentración de isosorbida.

La figura 3.2. muestra el diagrama de pareto de los efectos relativos de las variables de estudio sobre la conversión, en donde se observa que en el intervalo estudiado el porcentaje de catalizador y la temperatura no tienen un efecto estadísticamente diferente de cero con el 95% de nivel de confianza ( $p < 0.05$ ).

**Figura 3.2:** Diagrama de pareto para el efecto estandarizado sobre la conversión de la reacción de sorbitol con catalizador homogéneo (AMS).



Se esperaba que al incrementar la temperatura, aumentara la velocidad de reacción y con ello la conversión. Pero se encontró que la mínima temperatura evaluada, 120°C, es suficiente para lograr una conversión de sorbitol cercana al 100%. Al comparar los ensayos 1, 4 y 6, se observa que incrementar la temperatura no tiene un efecto importante en la conversión, pero sí se nota que a mayor temperatura disminuye de manera importante la cantidad de la especie uno, y en la misma proporción crece la cantidad de isosorbida, lo que significa que puede haber un efecto significativo de esta

variable sobre la velocidad de reacción de esta especie. Si la especie 1 es sorbitán, el comportamiento se ajusta al modelo cinético propuesto en la sección 1.5.2.

Se encontró un efecto positivo del porcentaje de catalizador sobre la conversión y la concentración de isosorbida, como se puede observar al comparar los ensayos 11,10 y 2, y como era de esperarse, se encontró una relación inversa con el contenido de sorbitán. Esto se debe a que una mayor cantidad de catalizador incrementa la velocidad de reacción de sorbitol a sorbitán y de sorbitán a isosorbida.

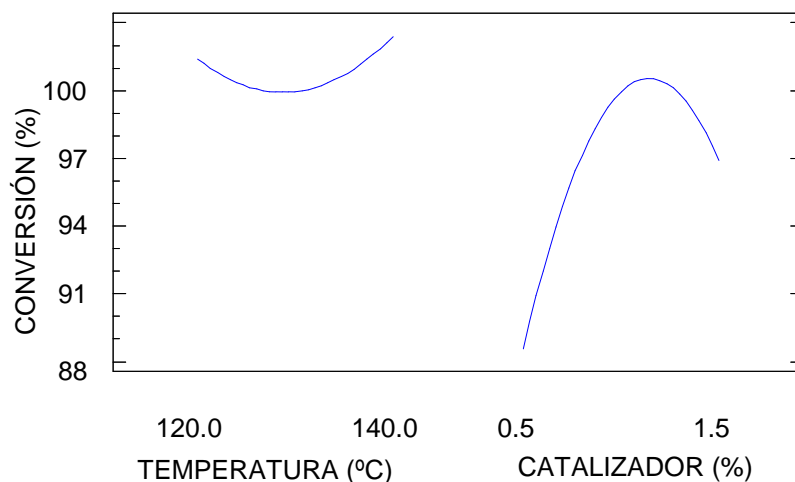
La ecuación 3.3 corresponde al polinomio de segundo orden que representa la relación que existe entre la conversión y las variables de estudio. Este polinomio representa el 85.3% de los datos experimentales y el error absoluto medio del experimento es de 3.8%.

$$\% \text{ Conversión} = 412.85 - 5.236 * T + 40.098 * \%Ch + 0.0195 * T^2 + 0.2 * T * \%Ch - 28.888 * \%Ch^2$$

Ecuación 3.3

Donde: (T): es temperatura de reacción y (%Ch): porcentaje de catalizador.

**Figura 3.3:** Efectos principales sobre la conversión de la reacción de sorbitol a isosorbida con catalizador homogéneo AMS.

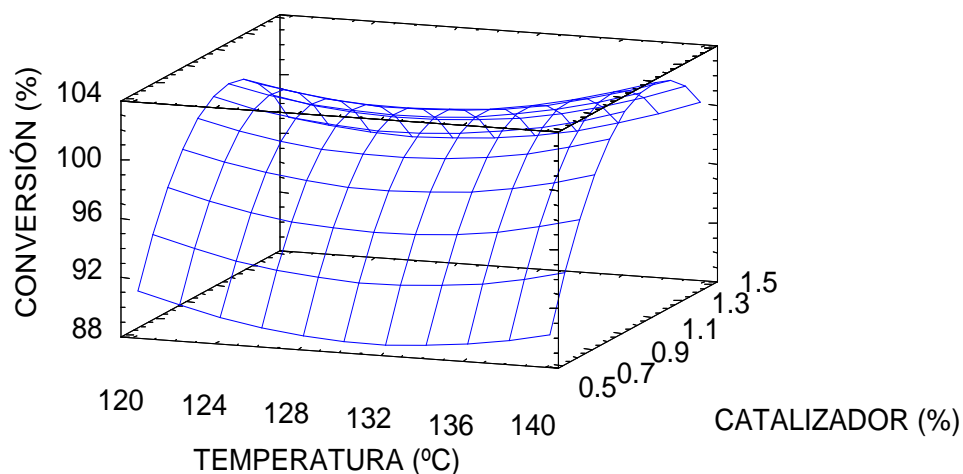


En la figura 3.3. se muestran los efectos principales de la temperatura y la cantidad de catalizador homogéneo sobre la conversión. Puede observarse que para una

temperatura de 116 °C y una concentración de 0.97% de catalizador, la conversión tiene el valor máximo.

La superficie de respuesta esperada se muestra en la figura 3.4. Es una superficie muy plana con respecto a la temperatura y curva con respecto al catalizador, con lo cual se reitera que no hay efecto importante de la temperatura en la conversión, pero sí de la cantidad de catalizador, tal como muestra la figura 3.2.

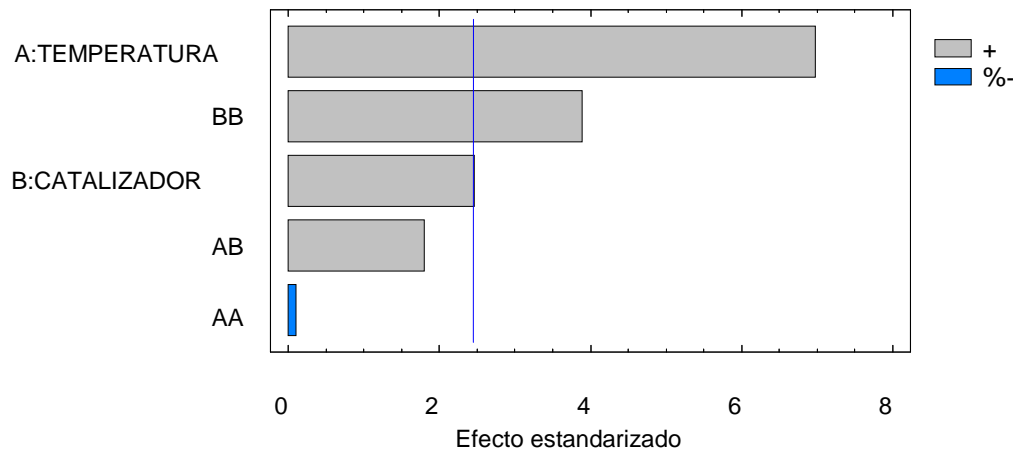
**Figura 3.4:** Superficie de respuesta estimada para la conversión en la reacción de deshidratación de sorbitol con catalizador homogéneo AMS.



La figura 3.5 muestra el diagrama de Pareto de los efectos relativos de las variables de estudio sobre el rendimiento a isosorbida. Se observa que la temperatura y el catalizador tienen un efecto estadísticamente diferente de cero con el 95% de nivel de confianza ( $p < 0.05$ ).

Se esperaba que al incrementar la temperatura, incrementara el rendimiento, lo cual es bueno siempre y cuando no se favorezca la degradación del sorbitol. Al comparar los ensayos 1, 4 y 6, se observa que incrementar la temperatura incrementa el rendimiento, y disminuye la presencia del intermedio sorbitán, con el consecuente incremento en la composición de isosorbida y en la cantidad de otras especies, lo cual indica que se favorecen las reacciones laterales y la degradación de materia prima y producto.

**Figura 3.5:** Diagrama de Pareto para el efecto estandarizado sobre el rendimiento para la deshidratación del sorbitol con catalizador homogéneo AMS.



El efecto de la concentración de catalizador en el rendimiento tiene un comportamiento un poco más complejo. Al incrementar la cantidad de catalizador se observa un incremento en el rendimiento, pero así mismo, un incremento en las otras sustancias, lo cual evidencia que favorece la degradación del sorbitol. Se encontró que al trabajar a la menor cantidad de catalizador, se alcanza un rendimiento alto a una baja conversión, con una composición mayor de sorbitol y sorbitán, y un bajo contenido de otras especies, lo cual se explica porque a menores cantidades de catalizador, disminuye la velocidad de reacción de sorbitol a sorbitán y la formación de subproductos, aumenta la selectividad, pero hace que se requieran tiempos de reacción mayores, que a nivel industrial implican mayor tamaño de los equipos y mayores tiempos de proceso.

La ecuación 3.4 corresponde al polinomio de segundo orden que representa la relación que existe entre el rendimiento y las variables de estudio. Este polinomio representa el 92.49% de los datos experimentales con un error de absoluto medio del experimento de 3.2%

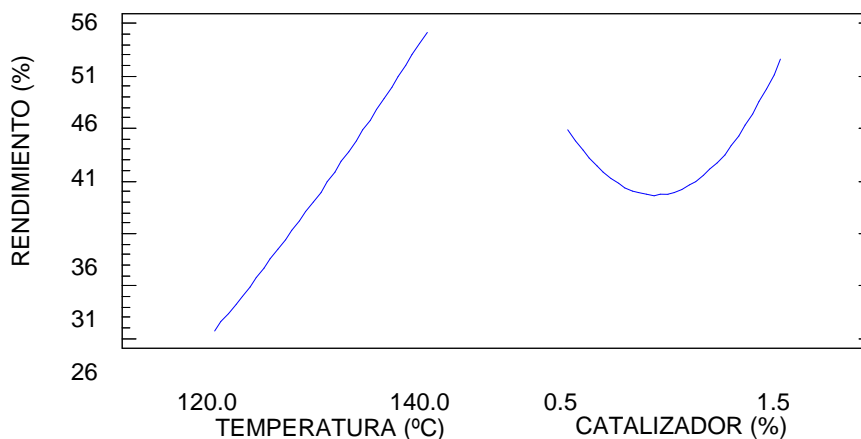
$$\% \text{ Rendimiento} = -14.6 + 0.873 * T - 179.741 * \%Ch - 0.002 * T^2 + 0.948 * T * \%Ch + 32.78 * \%Ch^2$$

Ecuación 3.4

Donde: (T): es temperatura de reacción y (%Ch): porcentaje de catalizador.

En la figura 3.6. se muestran los efectos principales de la temperatura y la cantidad de catalizador homogéneo sobre el rendimiento. Puede observarse el efecto positivo de la temperatura de reacción en el rendimiento a isosorbida y se verifica que el catalizador también tiene un efecto importante. El rendimiento tiene su máximo, 91%, a la máxima temperatura y la máxima cantidad de catalizador evaluadas: 144°C y 1.7 % en peso con respecto al sorbitol.

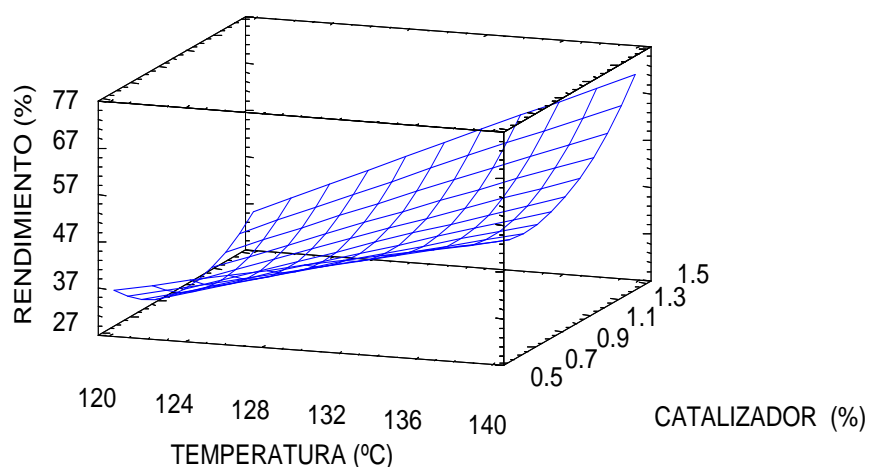
**Figura 3.6:** Efectos principales sobre el rendimiento de la deshidratación de sorbitol con catalizador homogéneo AMS.



La superficie de respuesta esperada se muestra en la figura 3.7 en ella se observa una superficie muy plana e inclinada, que confirma una fuerte influencia positiva de la temperatura y del catalizador sobre el rendimiento.

En la tabla 3.4 se observan los puntos donde se maximiza el rendimiento y la conversión para catalizador homogéneo. Se observa que no son los mismos: en el punto de máxima conversión el rendimiento esperado es bajo, mientras que para el punto de máximo rendimiento, la conversión es cercana al 100%. Al tener en consideración las características del producto y de las etapas posteriores de separación, donde no es factible recircular el sorbitol o sorbitán que no reaccionan, lo que se busca, desde una perspectiva económica, es la condición de operación en donde mayor contenido de isosorbida se logre por gramo de sorbitol cargado, y esto se logra a las condiciones de máximo rendimiento y con alta conversión, aunque no necesariamente la máxima.

**Figura 3.7:** Superficie de respuesta estimada para el rendimiento de la reacción de deshidratación de sorbitol a con catalizador homogéneo AMS.



**Tabla 3.4:** Condiciones óptimas para la deshidratación de sorbitol a isosorbida con catalizador homogéneo y resultados esperados:

Temperatura (°C)	Catalizador (%)	Rendimiento a isosorbida	Conversión de sorbitol
144.0	1.7	90.7(máximo)	98.1
115.9	1.0	58.8	104.4(Máximo)

Se realizó un ensayo a nivel laboratorio a las condiciones que maximizan el rendimiento. Los resultados se muestran en la tabla 3.5,

**Tabla 3.5:** Resultados de la reacción de deshidratación de sorbitol a isosorbida a las condiciones punto de óptimo rendimiento.

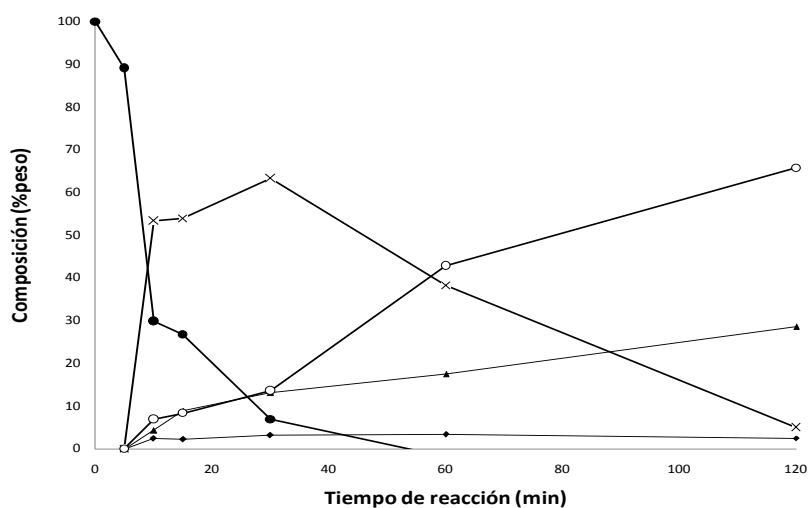
Tiempo (min)	Isosorbida (%)	Sorbitol (%)	Sorbitán (%)	Otros (%)	Conversión (%)	Rendimiento (%)
120	65.78	0.0	5.02	29.2	100	71

Se observa que la conversión lograda es del 100%, la máxima posible, que la concentración de isosorbida obtenida es una de las más altas obtenidas, pero algo menor que la máxima obtenida en los ensayos del diseño de experimentos, en donde se llegó al 69%. A estas condiciones no se logró obtener el máximo rendimiento predicho por el modelo, pero sí, se obtuvo el mayor rendimiento de todos los ensayos realizados.

En este ensayo se realizó el seguimiento de la concentración de la masa reactiva en función del tiempo, se determinó la composición de isosorbida, de sorbitol, y es el resto de componentes con la diferencia a 100%, se tomaron las áreas de los demás picos presentes en los cromatogramas, y por normalización de dichas áreas se determinó el porcentaje de cada componente y se normalizó a la composición restante de otros componentes. Los resultados se muestran en la figura 3.8.

En la figura 3.8 se observa que los datos se ajustan al modelo cinético propuesto en la sección 1.5.2. se nota una rápida desaparición del sorbitol y una pronta aparición de sorbitán. La etapa controlante es el paso de sorbitán a isosorbida, debido a que la segunda deshidratación, presenta mayor dificultad por presentar mayor tensión de enlaces y mayor impedimento estérico (Fenouillot, et al., 2010).

**Figura 3.8:** Seguimiento de la reacción de deshidratación de sorbitol a isosorbida en catalizador homogéneo AMS al 1.7% peso y 144°C. Donde (o) isosorbida, (●) sorbitol, (x) sorbitán, (▲) Especie 2, (◆) Especie 3.



La especie dos tiene un menor tiempo de retención que la isosorbida, lo cual puede ser un indicativo de menor peso molecular, producto de un mayor grado de deshidratación, y la especie tres, tienen un tiempo de retención que también se ubica entre la isosorbida y el sorbitol, con una concentración que se mantiene casi constante desde el inicio de la reacción.

### 3.6.2. Estudio de la reacción con catalizador Heterogéneo

Los resultados para el experimento con la resina Lewatit® 2624 plateado en la tabla 3.1 se presentan en la tabla 3.6.

**Tabla 3.6:** Resultados del diseño de experimento para el catalizador heterogéneo Lewatit®2624.

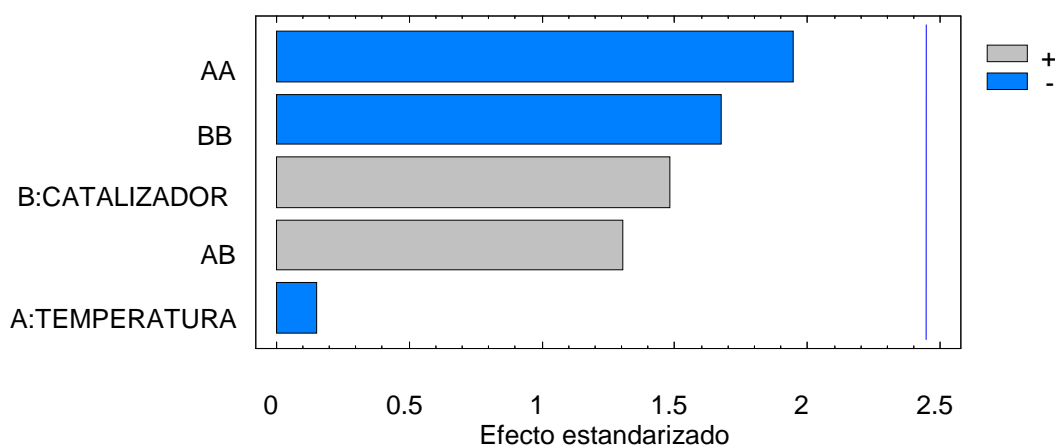
Ensayo	Temperatura (°C)	Catalizador (%W/W)	Conversión (%)	Rendimiento (%)	Concentración de sorbitol (% peso)	Concentración de isosorbida (% peso)	Concentración de especie <sup>2</sup> (% peso)	Otros (% peso)
1	130.0	7.5	87.6	30.0	13.9	31.5	38.7	15.9
2	140.0	10.0	87.5	53.7	12.2	54.2	16.9	16.7
3	130.0	7.5	86.7	25.2	13.6	25.3	35.8	25.3
4	120.0	10.0	44.3	17.0	58.5	17.7	15.9	7.9
5	140.0	5.0	97.8	37.4	1.8	39.1	28.2	30.9
6	130.0	4.0	67.5	18.5	34.1	17.1	46.8	2.0
7	130.0	7.5	90.3	30.5	9.9	31.5	32.6	26.0
8	144.0	7.5	99.3	54.9	0.0	65.7	4.5	29.8
9	120.0	5.0	81.7	50.8	17.5	44.5	25.0	13.0
10	115.9	7.5	40.1	12.8	55.7	11.1	25.3	7.9
11	130.0	7.5	92.4	29.4	7.9	31.6	29.9	30.6
12	130.0	11.0	76.5	25.7	23.2	26.0	28.5	22.3

<sup>2</sup> La especie 1 aparece en los cromatogramas a un tiempo de retención intermedio entre la isosorbida y el sorbitol, hay una alta probabilidad que corresponda a sorbitán. Lamentablemente no fue posible conseguir patrones de esta materia prima para confirmarlo.

Las conversiones obtenidas a las condiciones planteadas con catalizador heterogéneo son menores al 99%, con un rendimiento menor al 54%, resultado al que se llega a 144°C y 7.55% de catalizador. Se observa una mayor cantidad de sorbitol y una menor cantidad del intermedio sorbitán, en comparación al catalizador homogéneo, con una composición de isosorbida similar en los dos casos.

La figura 3.9 muestra el diagrama de Pareto de los efectos relativos de las variables de estudio sobre la conversión, en donde se observa que en el intervalo estudiado, el porcentaje de catalizador y la temperatura no tienen un efecto estadísticamente diferente de cero con el 95% de nivel de confianza ( $p < 0.05$ ).

**Figura 3.9:** Diagrama de Pareto para el efecto estandarizado sobre la conversión de la reacción de deshidratación de sorbitol con catalizador heterogéneo (Lewatit® 2406).



A pesar de que las variables estudiadas no son estadísticamente significativas, se encontró que la temperatura tiene un efecto positivo sobre la conversión, y la concentración de isosorbida, como se puede observar en los resultados de los ensayos 1, 10, 8 de la tabla 3.6. Esto puede ser consecuencia de que a mayor temperatura se favorece las propiedades de transporte, la viscosidad del medio baja, la difusividad crece y se favorece la transferencia de masa para que el sorbitol alcance el sitio activo en el

catalizador heterogéneo. Adicionalmente se observa un incremento en la concentración de otras especies, debido al incremento de la velocidad de reacción.

La ecuación 3.5 corresponde al polinomio de segundo orden que representa la relación que existe entre la conversión y las variables de estudio. Este polinomio representa el 84.3% de los datos experimentales con un error absoluto medio del experimento de 5.7%.

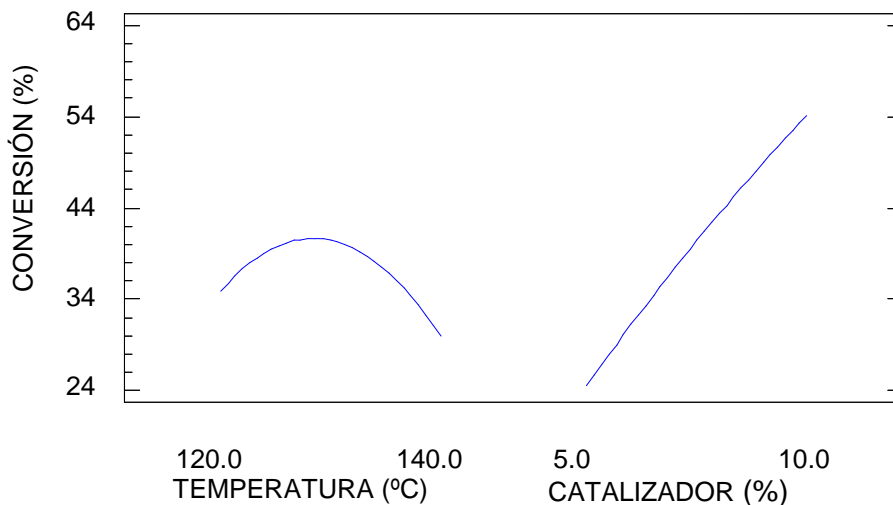
$$\text{Conversión}(\%) = -1287.8 + 20.681 * T - 20.471 * \%Ch - 0.08049 * T^2 + 0.271T * \%Ch - 1.10 * \%Ch^2$$

Ecuación 3.5

Donde: (T): es temperatura de reacción y (%Ch): porcentaje de catalizador.

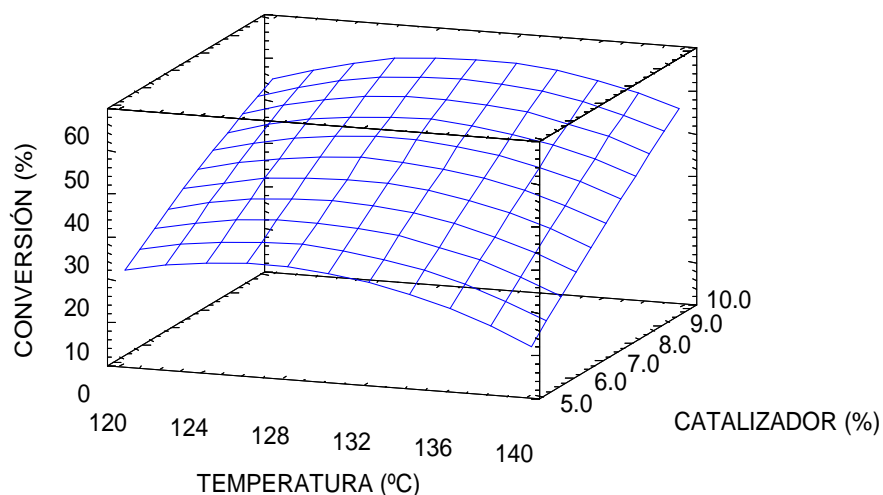
En la figura 3.10. Se muestran los efectos principales de la temperatura y la cantidad de catalizador heterogéneo sobre la conversión. Puede observarse que para una temperatura de 142.3 °C y una concentración de 8.2 % de catalizador la conversión tiene su máximo de 99.6%. A pesar de que las variables no son estadísticamente significativas, la figura muestra que a mayor cantidad de catalizador la conversión es mayor.

**Figura 3.10:** Efectos principales sobre la Conversión de la reacción de deshidratación de sorbitol con catalizador heterogéneo Lewatit® 2624



La superficie de respuesta esperada se muestra en la figura 3.11, en ella se observa una superficie muy plana poco inclinada, lo cual confirma la baja influencia de las variables en la conversión.

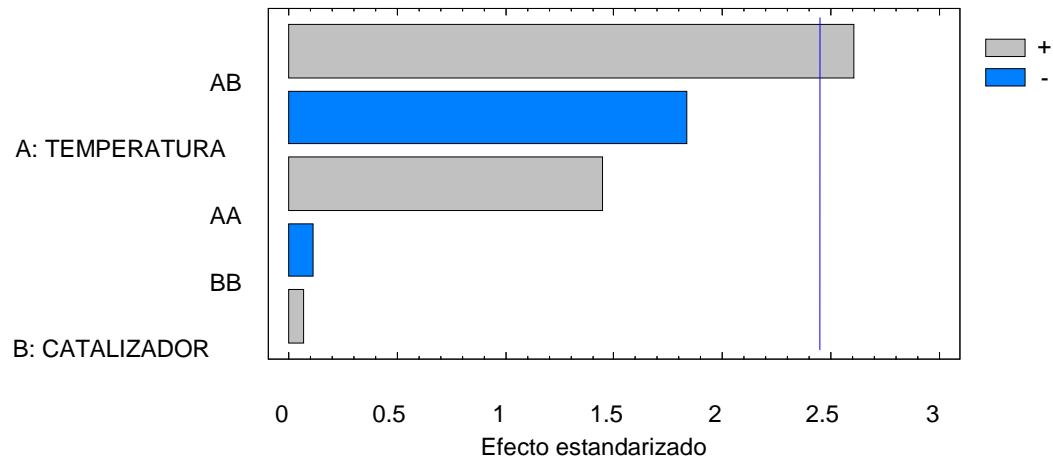
**Figura 3.11:** Superficie de respuesta estimada para la conversión de la reacción de deshidratación de sorbitol con catalizador heterogéneo Lewatit® 2624.



La figura 3.12 muestra el diagrama de Pareto de los efectos relativos de las variables de estudio sobre el rendimiento con catalizador heterogéneo, se observa que solo el producto temperatura concentración de catalizador tiene un efecto estadísticamente diferente de cero con el 95% de nivel de confianza ( $p < 0.05$ ), mientras que las variables por separado no.

El rendimiento con el catalizador heterogéneo se incrementa al incrementar la cantidad de catalizador de 4 a 7.5%, pero no se nota un efecto significativo al pasar de 7.5 a 11%, como se muestra en la tabla 3.5, y el mismo comportamiento se observa para el contenido de isosorbida y para la conversión, esto puede ser una consecuencia de que a niveles elevados de catalizador unas partículas tienden a pegarse unas contra otras y a depositarse en las paredes del reactor, lo cual disminuye la actividad global del catalizador.

**Figura 3.12:** Diagrama de Pareto para el efecto estandarizado sobre el rendimiento para la deshidratación del sorbitol con catalizador heterogéneo Lewatit®2624



La ecuación 3.6 corresponde al polinomio de segundo orden que representa la relación que existe entre el rendimiento y las variables de estudio. Este polinomio representa el 93.4% de los datos experimentales, con un error absoluto medio del experimento de 4.9%.

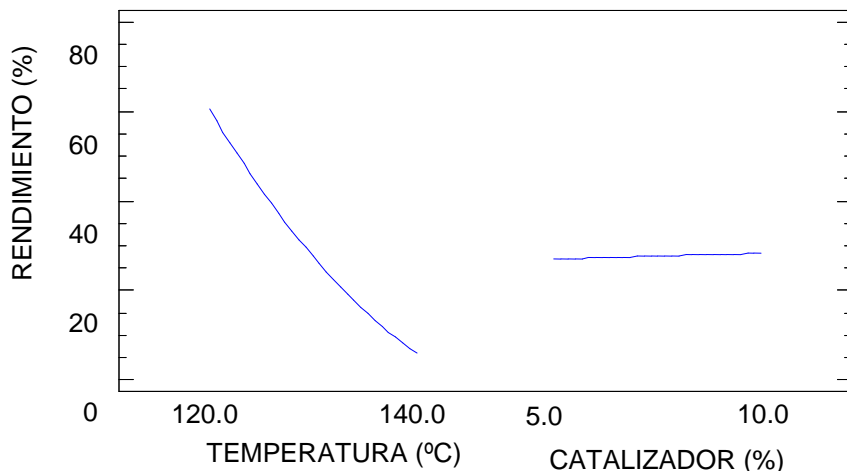
$$\text{Rendimiento}(\%) = 1317.03 - 17.1201 * T - 64.478 * \%Ch + 0.0554 * T^2 + 0.501 * T * \%Ch - 0.0678 * \%Ch^2$$

Ecuación 3.6

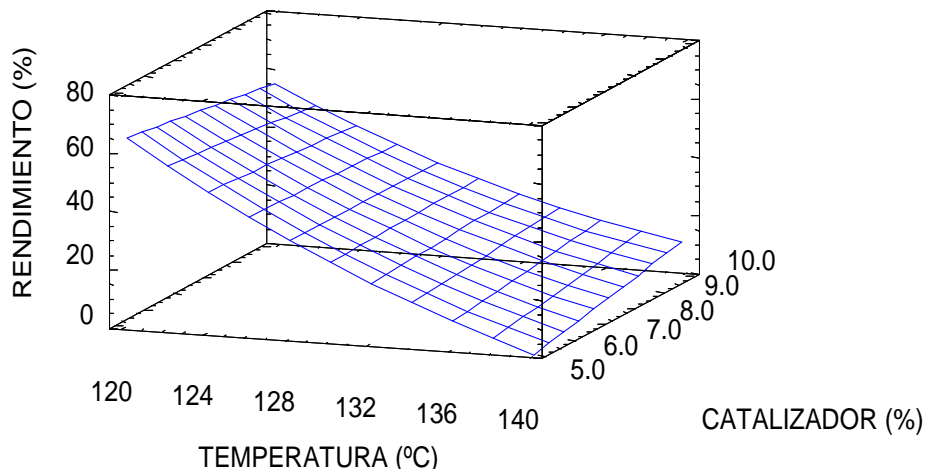
Donde: (T): es temperatura de reacción y (%Ch): porcentaje de catalizador.

En la figura 3.13. Se muestran los efectos de la temperatura y la cantidad de catalizador homogéneo sobre el rendimiento. se puede observar el efecto inverso de la temperatura de reacción en el rendimiento a isosorbida. A pesar de no ser estadísticamente significativo.

**Figura 3.13:** Efectos principales para el rendimiento de la deshidratación de sorbitol con catalizador heterogéneo Lewatit®2624.



**Figura 3.14:** Superficie de respuesta estimada para el rendimiento de la deshidratación de sorbitol a isosorbida con catalizador heterogéneo Lewatit®2624.



En la tabla 3.7 se observan los puntos donde se maximiza el rendimiento y la conversión para catalizador heterogéneo, Se observa que no son los mismos: en el punto de máxima conversión el rendimiento esperado es bueno, mientras que para el punto de máximo rendimiento, la conversión es cercana al 50%. En consecuencia, las condiciones

donde mayor contenido de isosorbida se logra por gramo de sorbitol cargado, son las de máxima conversión. A diferencia del proceso con catalizador homogéneo, en donde se logra el máximo rendimiento a isosorbida con las condiciones de máximo rendimiento. Para los dos catalizadores es necesario emplear la máxima cantidad de catalizador y la máxima temperatura evaluada para maximizar la cantidad de isosorbida.

**Tabla 3.7:** Condiciones óptimas para la deshidratación de sorbitol a isosorbida con catalizador heterogéneo.

Temperatura (°c)	Catalizador (%w/w)	Rendimiento a isosorbida	Conversión de sorbitol
144.0	11.03	92.0	70.7
142.3	8.2	99.6	53.8

Se realizó un ensayo a nivel laboratorio con las condiciones de maximizar la conversión, y los resultados se muestran en la tabla 3.8.

**Tabla 3.8:** Resultados de la reacción de deshidratación de sorbitol a isosorbida a las condiciones de optima conversión.

Tiempo (min)	Isosorbida (%)	Sorbitol (%)	Sorbitán (%)	Otros (%)	Conversión (%)	Rendimiento (%)
120	62.37	2.86	25.36	9.41	98.0	68

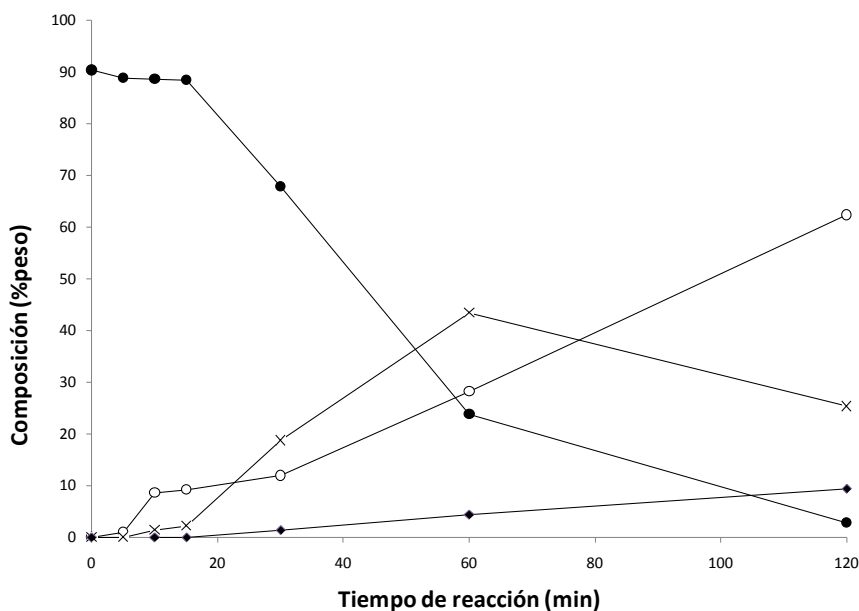
Se observa que la conversión lograda del 98%, es cercana a la máxima obtenida en los ensayos previos de 99.3%. De igual manera, la concentración de isosorbida es 62.4 %, menor que la máxima obtenida en los ensayos del diseño de experimento donde se llegó a 65.7%. El rendimiento logrado es menor al predicho por el modelo, sin embargo es el mayor obtenido en todos los ensayos.

En este ensayo, también se realizó el seguimiento de la concentración de la masa reactiva en función del tiempo y se empleó la misma metodología seguida para el catalizador homogéneo. Los resultados se muestran en la figura 3.15.

Se observa que para el caso del catalizador heterogéneo, la formación del intermedio ocurre a una velocidad similar a la de formación de la isosorbida, y se tiene una menor

velocidad de desaparición de sorbitol. Es probable que la transferencia de masa limite la velocidad de reacción para el sorbitol, por ser una molécula de mayor tamaño, pero una vez esta alcanza el sitio activo, ocurre la deshidratación de sorbitol a sorbitán. Se observa un contenido remanente de sorbitán de 25.4%, lo cual evidencia que 120 minutos no son suficientes para terminar la reacción, es decir, pueden lograrse mayores concentraciones de isosorbida y a mayor tiempo de reacción, mayores rendimientos que los obtenidos con el catalizador homogéneo.

**Figura 3.15:** Seguimiento de la reacción de deshidratación de Sorbitol a isosorbida en catalizador heterogéneo Lewatit®2624 al 11.03 % peso y 144°C. Donde (o) isosorbida, (●) sorbitol, (x) sorbitán, (▲) especie 1, (◆) Especie 2.

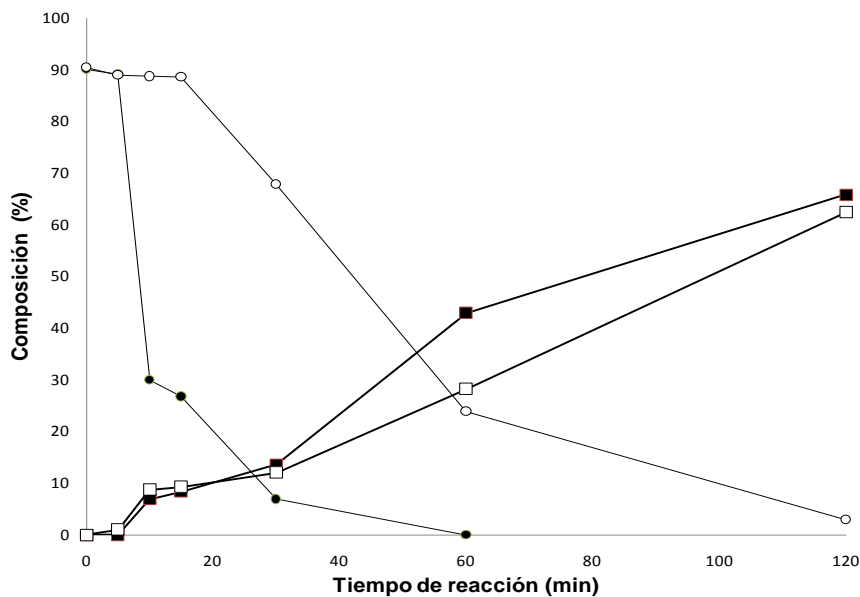


### 3.6.3 Comparación de resultados entre catálisis homogénea y heterogénea

Para hacer la comparación de los dos catalizadores se debe recordar que las dos reacciones tienen una similar cantidad de equivalentes ácidos ( $13 \times 10^{-3}$  y  $12.4 \times 10^{-3}$  Equivalentes ácidos por 100 gramos de sorbitol) por lo cual la diferencia en el comportamiento es debida al mecanismo de contacto.

La Figura 3.16 compara la velocidad de desaparición de sorbitol y la velocidad de aparición de isosorbida para el catalizador homogéneo y heterogéneo.

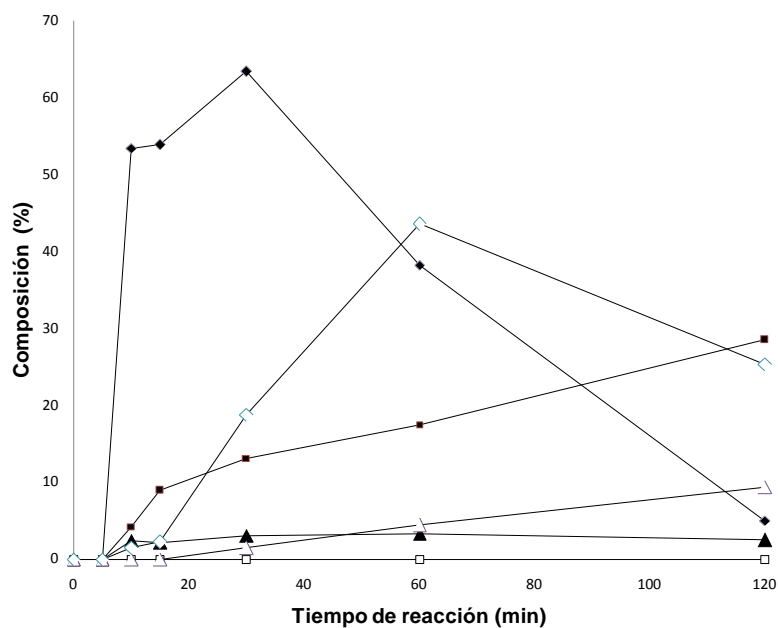
**Figura 3.16:** Comparación de la concentración de isosorbida y sorbitol en función del tiempo para la reacción de deshidratación de sorbitol con catalizador homogéneo AMS y heterogéneo Lewatit®2624. Temperatura de reacción a 144°C. Reacción con catalizador AMS al 1.7% donde: (●) sorbitol; (■) isosorbida. Reacción con catalizador Lewatit® 2624 al 11% donde: (○) sorbitol; (□) isosorbida.



La comparación de los resultados con catalizador heterogéneo y homogéneo, muestra que el comportamiento de la concentración de isosorbida en función del tiempo, es similar, y que las dos curvas están muy cerca la una de la otra, lo cual indica que la velocidad de reacción de formación de isosorbida es muy similar para los dos catalizadores evaluados, no así para la desaparición de sorbitol, que es mayor para el catalizador homogéneo. Esto confirma que la reacción de sorbitol a isosorbida es la que controla el proceso siendo el paso más lento y que modificar el tipo de catalizador no tiene una influencia significativa en la velocidad de reacción final.

La selectividad de los dos catalizadores es diferente, como se aprecia en la figura 3.17.

**Figura 3.17:** Comparación de la concentración de las especies intermedias y de subproductos en función del tiempo para la reacción de deshidratación de sorbitol con catalizador homogéneo AMS y heterogéneo Lewatit®2624, Temperatura de reacción a 144°C, Reacción con catalizador AMS al 1.7% donde: (◆) sorbitán; (■) especie 2; (▲) especie 3. Reacción con catalizador AMS al 11% donde (◇) sorbitán; (□) especie 2; (△) especie 3.

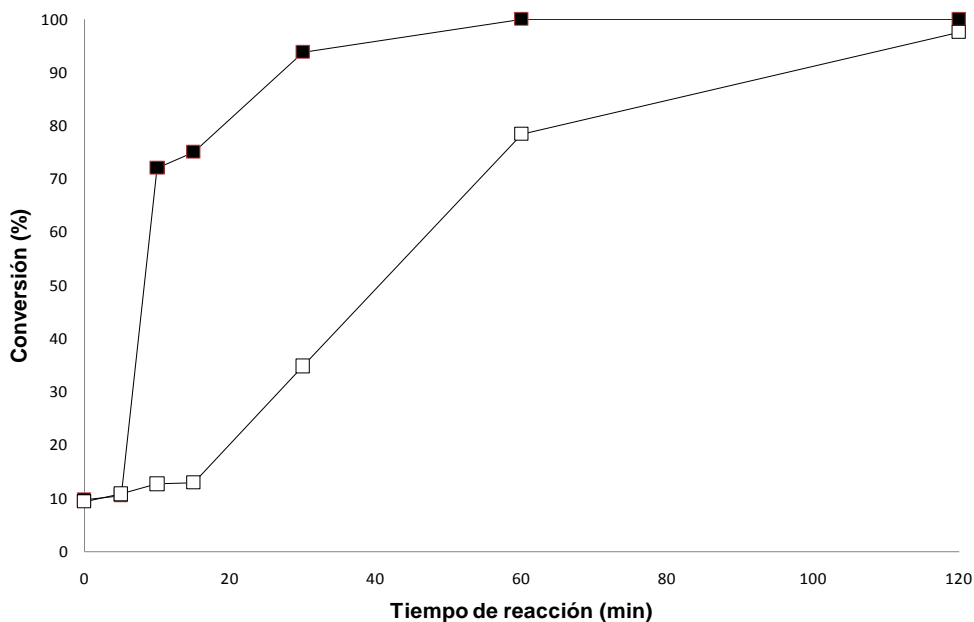


El proceso catalizado con AMS muestra una rápida aparición de sorbitán debido a la gran capacidad de deshidratación que tiene, pero así mismo, muestra también la aparición de una cantidad considerable de una especie 2, que en las cromatografías tuvo un tiempo de retención menor que la isosorbida, y mucho menor que el sorbitol, lo que puede implicar un mayor grado de deshidratación o degradación. Por el contrario el proceso catalizado con Lewatit® 2624 muestra una aparición lenta de sorbitán, y una concentración de la especie 2 cercana 0%. Como se mencionó anteriormente, esto puede deberse a la restricción impuesta por la transferencia de masa, que dificulta el contacto entre los sitios activos del catalizador y la resina. Si se tiene en cuenta que la

velocidad de aparición de isosorbida es similar para los dos catalizadores, se puede concluir que la transferencia de masa del catalizador homogéneo no es el paso controlante del proceso, sino la reacción de sorbitán a isosorbida.

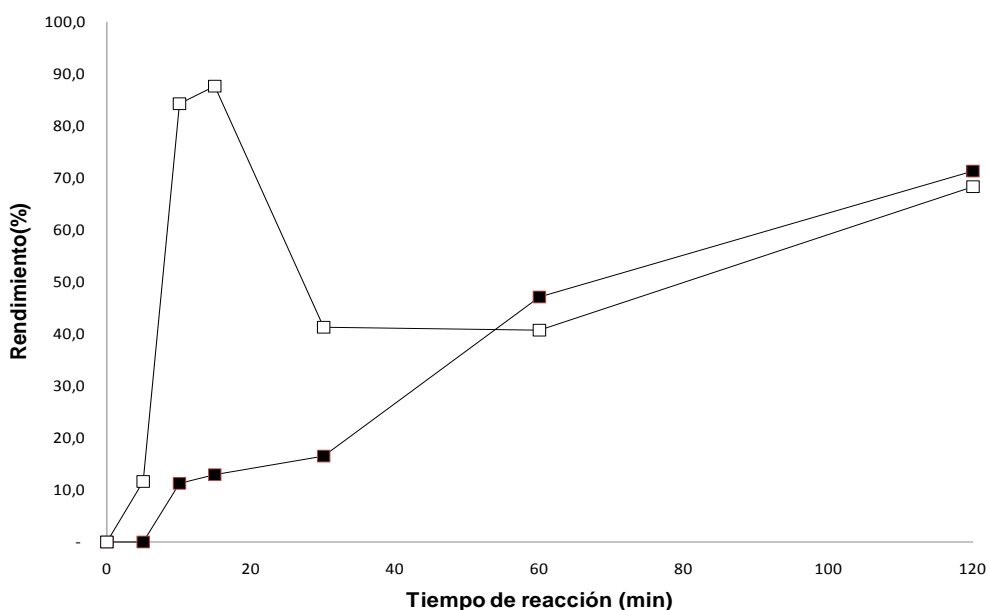
En la figura 3.18 a) se puede observar que la conversión es mayor para el catalizador homogéneo que para el catalizador heterogéneo en todo el intervalo de tiempo, pero muy cercanas entre sí hacia la parte final.

**Figura 3.18:** Comparación de la conversión de la reacción de deshidratación de sorbitol para el catalizador homogéneo AMS (■) y heterogéneo Lewatit®2624 (□), reacción a 144°C, 11% para catalizador heterogéneo y 1.7% para catalizador homogéneo



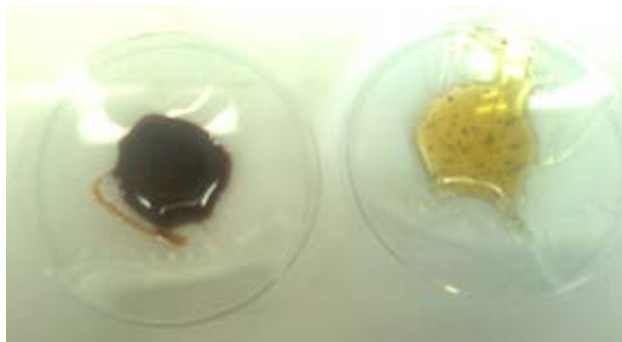
La figura 3.19 muestra una tendencia extraña para el rendimiento de la reacción de deshidratación de sorbitol con catalizador heterogéneo, en los primeros minutos se logra el máximo rendimiento, es decir la mayor parte de las moles de sorbitol que reaccionan se convierten a isosorbida después de los 30 minutos el comportamiento se torna similar al del catalizador homogéneo. Este comportamiento puede deberse a que los primeros 30 minutos la resina se encuentra limpia, pero a medida que pasa el tiempo comienza a depositarse material carbonizado en la superficie, y que puede inducir a la degradación de sorbitol.

**Figura 3.19:** Comparación de la rendimiento de la reacción de deshidratación de sorbitol para el catalizador homogéneo AMS (■) y heterogéneo Lewatit®2624 (□), reacción a 144°C, 11% para catalizador heterogéneo y 1.7% para catalizador homogéneo.



Al analizar la concentración de la masa de reacción a los 120 minutos, se encuentra que las concentraciones de isosorbida y sorbitol son similares para los dos catalizadores, lo mismo que la conversión y el rendimiento, como se muestra en las tablas 3.5, 3.7 y la figura 3.16, pero se observa una ventaja con el catalizador heterogéneo debido a la elevada concentración de sorbitán con tendencia decreciente, que todavía puede ser llevada a isosorbida, para el catalizador heterogéneo casi agotó la cantidad de sorbitán y se observa un alto contenido de una sustancia con tendencia creciente, probablemente un producto de la degradación del sorbitol, que difícilmente se convertirá en el producto de interés. Esto se confirma al observar el aspecto físico de la masa reactiva, mientras que para el catalizador heterogéneo se tiene un color transparente ligeramente amarillento, para el catalizador homogéneo se tiene una masa de color ámbar altamente coloreada que da muestras de degradación, como se observa en la figura 3.20.

**Figura 3.20:** Comparación física del producto de deshidratación de sorbitol a isosorbida a 130°C, empleando AMS como catalizador homogéneo (izquierda) y Lewatit(R) 2624 como catalizador heterogéneo (derecho).



Se caracterizaran los productos con los dos catalizadores en un colorímetro Lovivond comparator +2000 (Dortmund, Alemania) bajo la norma ASTM D1544. Para el catalizador heterogéneo se obtuvo un color de 8 Garner, mientras que para el catalizador homogéneo el color super la máxima escala de 18 Gardner.

### 3.6.4. Purificación y caracterización

El producto obtenido por cristalización tiene un color amarillo leve, y además se presentaron dificultades para solidificar después del secado, lo que puede indicar que aún hay impurezas presentes. La tabla 3.9 presenta los resultados de la purificación de la isosorbida por cristalización.

**Tabla 3.9:** Resultados del proceso de purificación de isosorbida por cristalización.

Isosorbida (g)	78.00
<b>Crecimiento cristalino</b>	
Masa cristales (g)	91.1
Perdida en lavado (%)	13.7
Masa final isosorbida (g)	46.8
Recuperación (%)	60.1
Pureza final (%)	97.0

La tabla 3.10 presenta los resultados de la purificación de la isosorbida por destilación. El producto obtenido por este procedimiento tuvo una pureza del 98.2% de pureza. La apariencia de este producto es bastante buena, el color es blanco mucho mejor en comparación con el producto obtenido por Cristalización.

**Tabla 3.10:** Resultados del proceso de purificación de isosorbida por destilación.

Producto de reacción (g)	193
Isosorbida (g)	125.5
Masa final isosorbida (g)	122.9
Recuperación (%)	98
Pureza (%)	98.2

Los dos métodos permitieron obtener un buen grado de purificación de la isosorbida. Sin embargo en la ruta por destilación el producto presenta mejores características. Los dos métodos mostraron porcentaje de recuperación muy cercana, En cuanto a tiempo de proceso, la vía por destilación presenta una ventaja muy amplia sobre la ruta por cristalización.

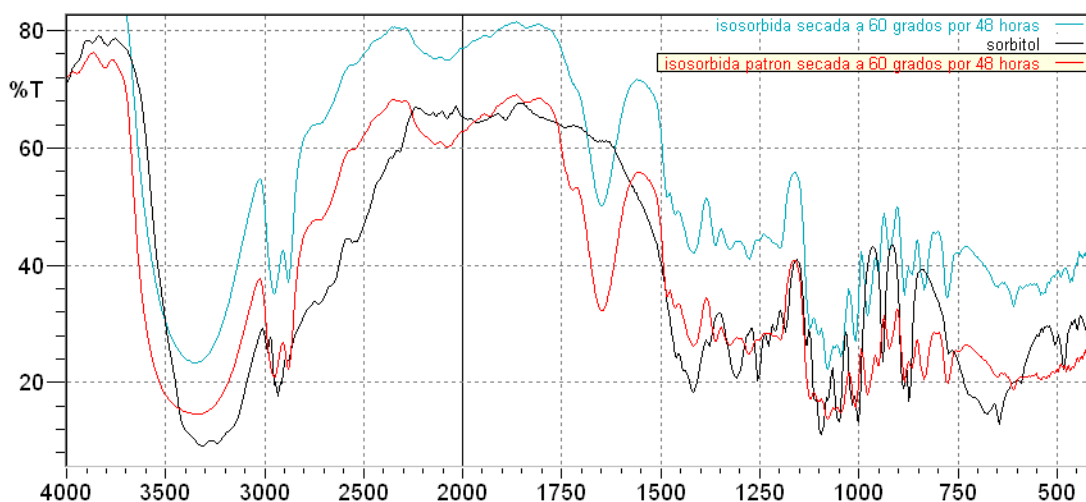
### 3.6.5 Caracterización del producto.

Se realizó la comparación de los espectros del sorbitol, de la isosorbida obtenida en el laboratorio y de la isosorbida patrón. El resultado se muestra en la figura 3.21.

La banda de absorción ancha e intensa presente en 3330  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a los enlaces OH presentes. El espectro IR de sorbitol presenta esta banda con una intensidad mayor que para los espectros correspondientes a isosorbida, esto debido al cambio de 6 a 2 grupos OH en la molécula.

Las bandas de absorción entre 2800 y 3000 son características de las vibraciones de los grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$ . La forma de tenedor en los espectros de isosorbida es característica de estos enlaces en las estructuras cíclicas, con estos resultados se hace evidente que ocurrió un proceso de deshidratación intramolecular en la reacción.

**Figura 3.21:** Comparación de los espectros infrarrojos del sorbitol (negro), isosorbida patrón (rojo), e isosorbida producida (azul).



Las bandas entre 1000 y 1100 son características de enlaces C-O de Alcoholes y éteres la diferencia entre los espectros de sorbitol e isosorbida en esta zona no son significativas debido a que el número de enlaces C-O en las dos moléculas es de seis.

Las propiedades fisicoquímicas de la isosorbida patrón y la isosorbida obtenida, tienen valores similares, como se presentan en la tabla 3.11. Las diferencias en el punto de fusión se deben a la dificultad de su determinación y al contenido de agua, El producto absorbe rápidamente agua del medio y pasa a estado líquido sin necesidad de calentamiento.

**Tabla 3.11:** Comparación de las propiedades físicas de la isosorbida obtenida contra el patrón.

	<b>Patrón</b>	<b>Obtenida</b>
Punto de Fusión (°C)	56-58	54-57
Apariencia	Sólido amarillento de aspecto cristalino	Sólido blanco de aspecto cristalino
Humedad (%)	2.63	3.02
Pureza (% peso)	98.4	99.0

Con los resultados de caracterización presentados se puede decir que se tiene una alta probabilidad de que el producto obtenido en la deshidratación de sorbitol sea isosorbida.



## 4. Producción de ésteres de isosorbida y evaluación del desempeño como plastificante del PVC

En este capítulo se presenta la selección y el desarrollo experimental para la producción de los cuatro ésteres de isosorbida, así como para su caracterización fisicoquímica y evaluación de su desempeño en películas con PVC.

### 4.1. Selección de los ácidos para la producción de los ésteres

Teniendo en cuenta la cantidad de ácidos orgánicos disponibles para la producción de ésteres de isosorbida y la posibilidad de producir tanto ésteres simples, aquellos en los que se emplea un solo ácido, como mixtos, aquellos en donde se emplean dos ácidos, se concluye que el número de ésteres a producir y evaluar como plastificantes del PVC es muy grande, y que, por lo tanto, es necesario hacer una selección de los compuestos a estudiar, para así limitar el trabajo experimental, enfocándose en aquellos que pueden tener el mejor desempeño.

**Tabla 4.1:** Ácidos orgánicos y sus ésteres de isosorbida con potencial de emplearse como plastificantes del PVC

Ácido	Número de carbonos	Peso molecular	Peso molecular del éster de isosorbida	Observaciones
Fórmico	1	46.03	202.18	Peso molecular bajo, volatilidad alta, baja probabilidad de un desempeño adecuado
Acético	2	60.05	230.22	Peso molecular bajo, volatilidad

Propiónico	3	74.08	258.28	alta, baja probabilidad de un desempeño adecuado Tiene potencial de producción biotecnológica
Butírico	4	88.11	286.34	Costo elevado, producción limitada, baja disponibilidad
Valérico	5	102.14	314.4	Costo elevado, producción limitada, baja disponibilidad
Hexanóico	6	116.17	342.46	La producción se limita a aplicaciones farmacéuticas
Caprílico	8	144.23	398.58	Existe disponibilidad y a precios bajos. El peso molecular es similar al del DEHP, y se espera baja volatilidad
Cáprico	10	172.29	454.7	Existe disponibilidad y a precios bajos. El peso molecular es mayor al del DEHP, y se espera baja volatilidad
Láurico	12	200.35	510.82	Existe disponibilidad y a precios bajos. El peso molecular es mayor al del DEHP, y se espera baja volatilidad
Mirístico	14	228.41	566.94	Existe disponibilidad y a precios bajos. El peso molecular es mayor al del DEHP, y se espera baja volatilidad
Palmítico	16	256.47	623.06	Existe disponibilidad y a precios bajos. El peso molecular es mayor al del DEHP, y se espera baja volatilidad
Esteárico	18	254.47	619.06	Existe disponibilidad y a precios bajos. El peso molecular es mayor al del DEHP, y se espera baja volatilidad
Oléico	18:_2	284.53	679.18	Existe disponibilidad y a precios bajos. El peso molecular es mayor al del DEHP, y se espera baja volatilidad

Inicialmente, el alcance de este trabajo se limitó a la producción y evaluación del desempeño de algunos ésteres simples, y para ser consecuentes con los objetivos del proyecto, se tuvieron en cuenta únicamente los ácidos mono carboxílicos biobasados, o que tengan potencial de ser obtenidos por una ruta biobasadas, que son los que muestra la tabla 4.1.

El primer criterio para la selección de los ácidos fue su disponibilidad a nivel industrial. Los ácidos de difícil consecución como el ácido hexanoico se descartaron. El segundo criterio a considerar fue el costo, y por ello ácidos como el butírico, valérico e iso valérico se descartaron, ya que el precio supera los 5 dólares por kilogramo. Además, sus características organolépticas (olor) pueden generar problemas tanto en la producción de los ésteres, como en la aplicación final (Martínez, 2010).

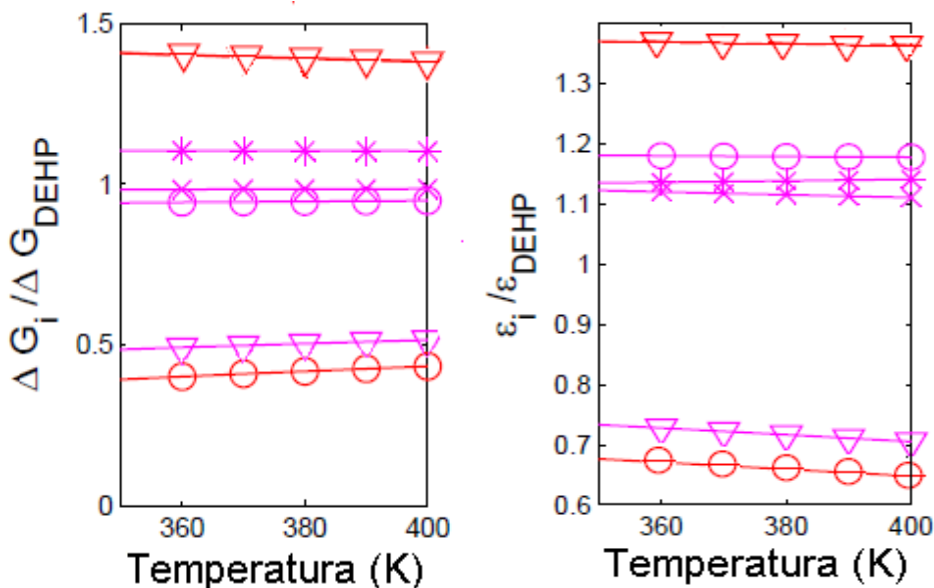
Por otra parte, se descartaron los ésteres de los ácidos fórmico y acético, por su peso molecular, que es demasiado bajo en comparación con los pesos moleculares de los plastificantes comerciales, y es probable que tengan una alta volatilidad a las temperaturas de procesamiento del PVC. Esta probabilidad se establece por analogía con ésteres similares, como los adipatos de metilo, etilo, propilo y butilo, el trietil citrato y el trisopropanoato de glicero y de diglicerilo, que en estudios previos mostraron esta característica, que los hace útiles en otras aplicaciones, especialmente como solventes. (Martínez, 2010 y Suárez, 2011)}

Para seleccionar, entre los restantes los ésteres a producir y a evaluar, se utilizó una metodología de simulación molecular desarrollada por el Grupo de Investigación de Procesos Químicos y Bioquímicos del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá (Suárez, 2011).

Con base en esta metodología, se realizó la simulación para los ésteres de isosorbida con los ácidos propiónico, hexanoico, caprílico y láurico, los resultados se normalizaron con respecto a las curvas respectivas del DEHP, y se presentan en la figura 4.12.

De acuerdo con las curvas de energía libre de Gibbs, los ésteres del ácido caprílico, hexanoico y propiónico se encuentran en la región cercana al DEHP y, por lo tanto, puede esperarse buena compatibilidad y formación de película, mientras que para el ácido láurico las curvas se ubican cerca a la frontera inferior de la zona de compatibilidad, lo cual puede significar problemas de compatibilidad, de desempeño, o la no formación de película.

**Figura 4.1:** a) Criterio de Energía libre de Gibbs donde se muestra la zona de compatibilidad b) Criterio de Energía donde se muestra la zona de plastificación. Dipropionato de Isosorbida DPI ( \* ), Di hexanoato de isosorbida DHI ( ◯ ), Dilaurato de isosorbida DLI ( ▽ ), dicaprilato de isosorbida DCS ( × ), Limite superior ( ◻ ). Ímite inferior ( ◯ ) adaptada de Suarez (2011).



La curva de interacción energética de los ésteres del ácido propiónico, hexanoico y caprílico se encuentran muy cerca a la curva del DEHP, por lo cual, según el modelo, se espera buen efecto plastificante. Para el éster del ácido láurico, la curva está en una zona en donde se espera un bajo desempeño.

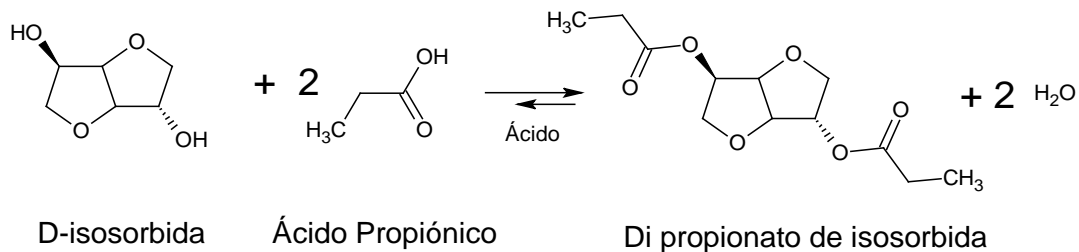
Así, los ácidos seleccionados para la producción y evaluación son el propiónico, el caprílico y el láurico, este último se produce para verificar la predicción del modelo. El cuarto éster seleccionado es el derivado del ácido 2 etil hexóico, debido a que es un ácido de muy bajo costo, muy empleado en la industria y que permite evaluar el efecto de la ramificación tanto en la producción, como en el desempeño como plastificante de los ésteres de isosorbida.

## 4.2. Química de producción de los ésteres de isosorbida.

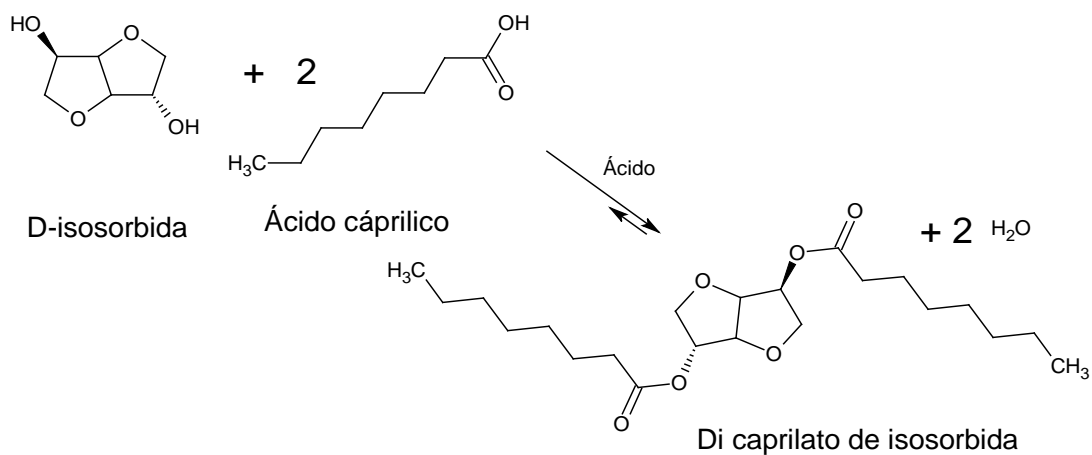
Las reacciones de obtención de los ésteres de isosorbida se muestra en la figura [45.2](#), en donde los dos grupos hidroxilo del la isosorbida reaccionan con los grupos ácidos para producir el éster y dos moléculas de agua, en presencia de un catalizador ácido.

El proceso seleccionado para la producción de los ésteres emplea un solvente para facilitar la salida de agua, disminuir la viscosidad del medio y proteger el color. La temperatura de reacción se fijó por encima de 120°C, y está determinada por la cantidad de solvente. La presión de trabajo es la atmosférica y se usó nitrógeno como medio de arrastre. El catalizador seleccionado fue ácido para-toluensulfónico (APTS) y se trabajó con exceso de ácido para mejorar la conversión. Estas son las condiciones típicas para ésteres plastificantes de bajo punto de ebullición, y se hace claridad en que el objetivo de esta etapa del proyecto es producirlos, y no hacer un estudio sobre la reacción.

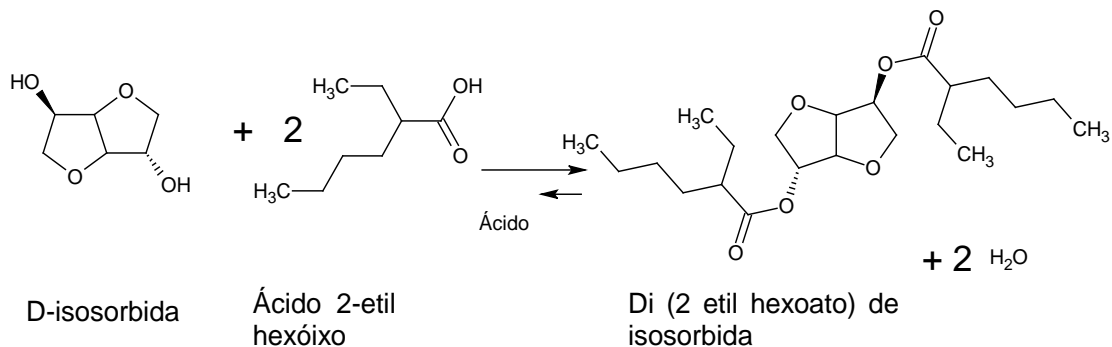
**Figura 4.2:** Reacciones para la formación de ésteres y di ésteres de isosorbida.



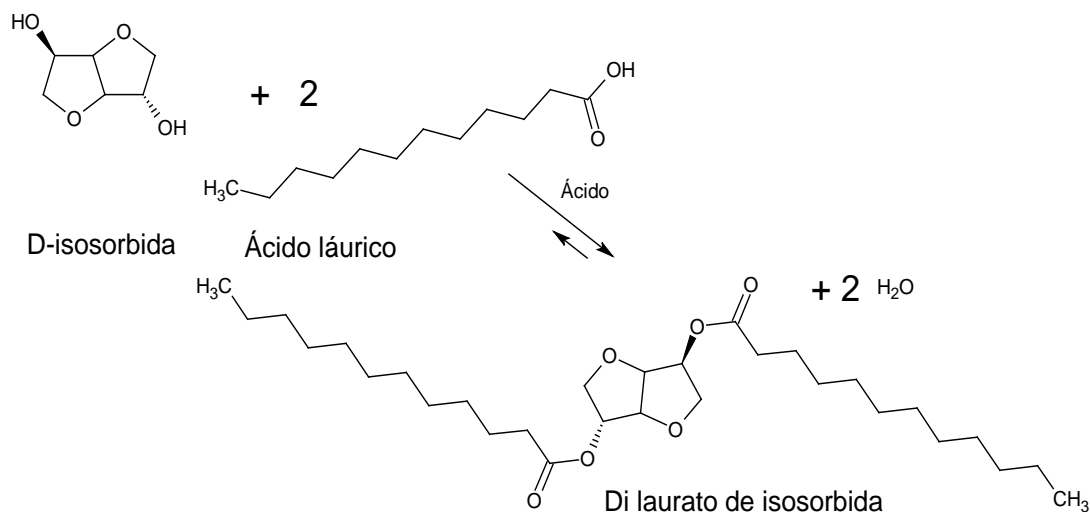
a) Reacción de formación de di propionato de isosorbida



b) Reacción de Formación de di caprilato de isosorbida



c) Reacción de formación de di 2 til hexanoato de isosorbida.



d) Reacción de formación de di laurato de isosorbida

## 4.2. Materiales

Para esta parte del trabajo se emplearon dos clases de isosorbida, la obtenida en la primera etapa del proyecto y una muestra comercial proveniente de Dayan (Shanghái, China).

Los reactivos, catalizadores y aditivos usados en la producción de los ésteres y la evaluación de desempeño fueron suministrados por Carboquímica S.A.S y se listan a continuación:

- Ácido dos etil hexanóico (98 %) grado industrial de BASF (Ludwigshafen, Alemania).
- Ácido Caprílico 98% grado industrial de Procter and Gambel (Cincinnati, EE.UU.)
- Ácido Propiónico 99% grado reactivo analítico de Merk ((Darmstadt, Alemania)
- Ácido láurico 98% grado industrial proveniente de Oleochem (Cincinnati, EE.UU.)
- Ácido P-toluensulfónico 90% grado industrial de Shinochem (Shanghái, China).

- Hidróxido de Sodio Grado reactivo analítico 99% marca Merck (Darmstadt, Alemania)
- Xilol grado industrial de Ecopetrol (Barrancabermeja, Colombia)
- Carbón Activado
- Cloruro de Polilivinilo factor K:60, grado industrial Mexichem resinas (Cartagena, Colombia)
- Estabilizante térmico Calcio –Zinc POLYSTAB ZC 618, Carboquímica S.A.S. (Bogotá, Colombia)
- DEHP grado Atóxico de Carboquímica S.A.S, (Bogotá, Colombia)
- ATBC grado industrial de Vertellus (Greensboro, EE.UU)

### 4.3. Equipos

Las reacciones de esterificación se llevaron a cabo en los mismos equipos descritos en la sección 3.4, y que se usaron para la deshidratación de sorbitol a isosorbida.

Pruebas de desempeño.

**Tabla 4.2:** Equipos empleados para la fabricación de películas plastificadas de PVC y la evaluación de desempeño.

<b>Producción/Pruebas resina plastificada</b>	<b>Equipo/Fabricante</b>
Producción de las películas	Molino de rodillos Scientifice Labtech (Bangkok, Tailandia)
Producción de prensados para la prueba de dureza	Prensa Polystat 200T Schwabenthan (Berlín, Alemania)
Extracción por químicos	Horno Thelco de 150 L (California, Estado Unidos)
Compatibilidad bajo condiciones de humedad.	Horno LDO-080N Labtech de 80 L (East Sussex, Reino Unido)
Prueba de estabilidad térmica estática.	Thermotester Mathis (Sao Paulo, Brasil)
Medición de dureza	Elcometer/Punta tipo A Elcometer (Manchester, Inglaterra)

Para la fabricación de las películas y la evaluación de los ésteres de isosorbida como plastificantes de PVC mediante pruebas estándar de desempeño, se emplearon los equipos que se muestran en la tabla 4.2.

## 4.4. Métodos

### Esterificación

Se cargó al reactor la isosorbida, el ácido el catalizador y el solvente de acuerdo con las condiciones que presenta la tabla 4.3. Se ajustó la velocidad de agitación en 600 rpm y se inició la alimentación de nitrógeno. Se calentó llevando lentamente la mezcla hasta la temperatura de reacción, a una velocidad de 10 °C cada 15 min. Se retiró el agua de reacción por adición constante de nitrógeno a un flujo de 1 SCFH. El seguimiento de la reacción se realizó por medio de la salida de agua y por valor ácido, que se midió siguiendo la norma ASTM 1045-95.

La conversión de la reacción de esterificación se determinó mediante el seguimiento de la desaparición del ácido y se calculó mediante la ecuación 4.1.

$$\text{Conversión(\%)} = \frac{\text{masa inicial} + \text{exceso} - \text{masa Final} - \text{masa trampa}}{\text{masa inicial}} * 100$$

Ecuación 4.1

Donde la masa de ácido final y la masa de ácido en la trampa se determinaron indirectamente a partir de la masa total, el valor ácido medido y el valor ácido teórico de la sustancia como se indica en la ecuación 4.2.

$$\text{Masa ácido} = \frac{\text{Valor ácido}_{\text{medido}}}{\text{Valor ácido}_{\text{Teórico}}} * \text{masa total}$$

Ecuación 4.2.

El porcentaje de conversión permite evaluar la facilidad de reacción a las condiciones propuestas. Además, permite establecer la dificultad de las etapas de purificación para obtener una pureza adecuada en los productos finales.

## Purificación del éster

Finalizada la reacción se destiló el 50% de solvente, se enfrió hasta 60°C y se neutralizó con soda al 20%, hasta valor ácido cero. Luego se realizó un lavado en caliente con agua para retirar el catalizador neutralizado y la isosorbida sin reaccionar. Los lavados se realizaron hasta que el agua separada alcanzó pH 7. Se procedió a decolorar adicionando 1% en peso de carbón activado y calentando a 60 °C por 2 horas. Se destiló al máximo vacío posible en el equipo, para retirar el solvente y, se continuó con una destilación por arrastre con vapor a 120°C por 30 minutos para retirar el agua, el solvente, el ácido y el monoéster remanentes. Finalmente se filtró el producto usando tierras diatomáceas.

Las condiciones para la producción de los ésteres se listan en la tabla 4.3.

**Tabla 4.3:** Condiciones de proceso empeladas en la producción de ésteres de isosorbida.

Exceso de Ácido Orgánico	10% de exceso con respecto al estequimétrico
Cantidad de Catalizador	1.5% en peso con respecto al ácido
Cantidad de Xileno	Relación 5 a 1 con respecto a la isosorbida
Temperatura de Reacción	120°C

## Caracterización fisicoquímica

Las pruebas de caracterización de los ésteres y los métodos empleados parecen en la tabla 4.4.

**Tabla 4.4:** Pruebas fisicoquímicas de evaluación para ésteres plastificantes:

Prueba	Norma
Valor ácido	
Contenido de éster	ASTM D1045
Gravedad específica	
Contenido de agua	ASTM E203
Cromatografía de Gases	Método desarrollado en este proyecto
Índice de Saponificación	ASTM D5558
Pérdida de peso por calentamiento	ASTM D2288

## Evaluación de los ésteres como plastificantes de PVC

Para la evaluación como plastificantes, se formularon películas de PVC plastificadas con el éster de isosorbida y se comparó el desempeño respecto a películas plastificadas con DEHP y de ATBC con la misma proporción, como se muestra en la tabla 4.5.

Luego de pesadas las cantidades correspondientes, se mezclaron durante 5 minutos y la masa resultante se llevó al molino. La temperatura de los rodillos fue 150°C y se utilizó un tiempo de 5 minutos para permitir la generación de la película y la adecuada mezcla de los aditivos.

**Tabla 4.5:** Formulaciones empleadas en la elaboración de películas de PVC para la evaluación de desempeño de los ésteres de isosorbida como plastificantes.

Componente	Partes por cien de resina (phr)		
	40	70	90
PVC	100	100	100
Plastificante	90	70	50
Estabilizante ZC 618	2	2	2

Cada película se evaluó de acuerdo con las pruebas que se describen a continuación:

**a. Dureza:** mide la eficiencia de la plastificación, permitiendo estudiar el efecto lubricante, el incremento del volumen libre del polímero y la formación de gel entre el polímero y el éster. La dureza se midió en una escala entre 0 y 100, de tal forma que a menor dureza mayor compatibilidad entre el plastificante y la resina. Esta prueba se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM D2240-05, y para ello se fabricaron doce probetas circulares de 6 mm de espesor y 6 cm de diámetro. Los círculos se ubicaron en un molde adecuado, precalentado a 150°C. Las probetas se fabricaron mediante el siguiente procedimiento: el molde se ubicó en una prensa y se permitió un tiempo de 3 minutos para que las películas llegaran a 150°C. Transcurrido este tiempo, se aumentó la presión lentamente hasta alcanzar 1.38 MPa, presión a la que se suspendió el calentamiento y se permitió el ingreso de agua de enfriamiento al equipo. Los prensados se retiraron una vez se alcanzaron 30°C.

**b. Extracción por agentes químicos:** mide la migración del plastificante cuando la película está en contacto con diferentes agentes químicos. La prueba se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma ASTM D1239-07, y se seleccionaron dos agentes para la extracción: aceite vegetal, para observar la migración en medio hidrofóbico, y agua jabonosa, para medir la migración en medio polar. El seguimiento de la prueba se hizo midiendo la pérdida de peso de las películas a las 24 horas. En el caso de la extracción en solución jabonosa se permitió un tiempo de secado de 24 horas para evitar la interferencia del agua absorbida por la película. La extracción se reporta en porcentaje de peso, y corresponde a la pérdida de éste durante la prueba.

c. Resistencia bajo condiciones de humedad: pretende simular las condiciones a las que estaría expuesta una película de PVC, en un ambiente muy húmedo, como cuando se usa en exteriores, baños, cocinas, entre otros. En esta prueba se determinó la pérdida de peso y el grado de exudación de las películas, y se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM D-2383. Se prepararon probetas cuadrados de 5cm de lado, que se pusieron en un recipiente con 200 ml agua, de forma tal que la película solo pueda estar en contacto con los vapores. El recipiente se mantuvo a 80°C durante 14 días, y se reportó regularmente su apariencia y la pérdida de peso. La apariencia de las películas se midió en una escala entre 1 y 4, donde cada valor está relacionado con la apariencia de las películas.

d. Pérdida de volátiles en los plásticos utilizando el método de carbón activado: pretende simular las condiciones a las que estaría expuesta una película de PVC, en un ambiente muy seco, y da un estimativo de la volatilidad del plastificante, en comparación con otros. Se acondicionaron la probetas de 5 cm de lado, se colocaron 40 gramos de carbón activado, en un recipiente de 200 ml, se colocó la muestra 1, y cubrió con otros 40 gramos, se colocó la muestra 3 y se cubrió con 40 gramos restantes de carbón, se colocó la cubierta que permite el venteo de volátiles y se llevó y a una estufa a 70 °C por 24 horas.

**Tabla 4.6:** Pruebas de desempeño para PVC plastificado

<b>Pruebas resina plastificada</b>	<b>Método</b>
Dureza shore A	ASTM D676
Fuerza tensil	ASTM D638
Extracción por químicos	ASTM D1239
Estabilidad térmica estática	ASTM D2115
Volatilidad en carbón activado	ASTM D 1203
Compatibilidad bajo condiciones de humedad	ASTM 2383

## 4.5. Resultados y discusión

### 4.5.1. Producción de ésteres e isosorbida

Los resultados de la producción de los ésteres de isosorbida a las condiciones de la tabla 4.3 se presentan en la tabla 4.7. En ella se observa que las mayores conversiones se lograron con el ácido caprílico y con el ácido láurico, ya que sus azeótropos con el agua tienen puntos de ebullición más altos y los ácidos permanecen más en el reactor en comparación con el ácido propiónico, donde la conversión fue del 90 %, y se observa que el valor ácido de la masa en la trampa es mayor en comparación a los otros ésteres, lo que representa una pérdida del 2.5% del ácido inicial

**Tabla 4.7:** Resultados de la reacción de formación de los di ésteres de isosorbida.

Di ésteres de isosorbida	Tiempo de reacción (min)	Masa inicial (g)	Valor ácido inicial (mgKOH/g)	Masa final (g)	Valor ácido final (mgKOH/g)	Solvente (g)	Valor ácido solvente (mgKOH/g)	Agua (g)	Valor ácido agua (mgKOH/g)
Propionato	120	351	50.5	229	13	121.6	27.4	10.6	84
Caprilato	220	237	59	192	15	37.3	1.3	3	2.7
2-etil	480	462	119	288	32	147	5.9	2	0.1
Hexanoato									
Laurato	280	245	85.7	181	17	70	0.6	5.6	3.3

El tiempo de reacción necesario para alcanzar un valor ácido constante, muestra una relación directa con la longitud de cadena del ácido: el ácido propiónico reacciona en un tiempo cercano a las dos horas mientras que para el ácido caprílico y láurico toma casi cuatro horas. Esto se debe principalmente a que una mayor longitud de cadena dificulta el contacto de los sitios activos, se presenta mayor impedimento estérico y, además, el ácido es más débil y con menor capacidad para donar su protón.

Se encontró una baja reactividad para el ácido 2- etil hexóico, que requirió hasta de 8 horas para alcanzar un valor ácido constante, aunque a pesar de ello la conversión fue baja. Se observa que el efecto de la ramificación es negativo para la velocidad de

reacción, puesto que en el ácido ramificado, el tiempo de reacción casi se duplica. Esto se explica en el hecho de que la ramificación se encuentra muy cercana al grupo ácido lo cual incrementa el impedimento estérico y dificulta el contacto ente el grupo ácido y el alcohol.

De los cuatro ésteres obtenidos, el dipropionato de isosorbida (DPI), el di caprilato de isosorbida (DCI) y el Di 2 etil hexanoato de isosorbida (DEHI), son líquidos amarillos claros de baja viscosidad, mientras el Di laurato de isosorbida (DLI) es un sólido

Los resultados de la caracterización físico química del producto, terminados los procesos de reacción y purificación de los ésteres, se muestran en la tabla 4.8.

Para conocer el grado de esterificación de los productos se determinó el índice de saponificación y con base en este, el porcentaje de éster. Para calcular el porcentaje de éster se supuso que el producto debería ser un diéster. Los productos obtenidos superan el 95% de contenido de éster, y para el caso del Di caprílato, su valor es muy cercano al 100%

La densidad de los ésteres obtenidos es mayor que la densidad de los plastificantes comerciales, lo cual tiene como ventaja que es posible obtener más metros de película plastificada, del mismo ancho y espesor, por cada kilogramo de éster. El índice de refracción es similar al índice de los ésteres comerciales.

**Tabla 4.8:** Propiedades de los ésteres de isosorbida.

Di éster de isosorbida.	Índice de saponificación (mg KOH/g).	Valor ácido (mg KOH/g).	Índice de refracción (d/21°C)	Densidad relativa 20°C (g/ml)	Humedad (%)	Contenido de éster (%)	Volátiles (%)
<b>Propionato</b>	433.	4.70	1.4621	1.180	0.557	98.6	10.19
<b>Caprilato.</b>	284.	1.34	1.462	1.174	0.505	103.	1.59
<b>2-Etil hexanoato.</b>	N.D. <sup>3</sup> .	0.97	1.3302	1.022	0.38	N.D.	1.84
<b>Laurato<sup>4</sup>.</b>	214.7	4.74	N.A.	N.A.	0.735	95.6	N.A
<b>DEHP.</b>		0.07	1.485	0.988	0.5	99.9	1.22
<b>ATBC.</b>		0.07	1.467	0,944	0.5	99.9	2.17

Los ésteres obtenidos tienen un porcentaje de ésteres alto y propiedades físicas similares. Sin embargo la posible presencia de grupos hidroxilo y la mayor acidez de los mismos, pueden tener un efecto negativo en el desempeño de los ésteres de isosorbida como plastificantes de PVC.

Para dar una idea de las posibles pérdidas de plastificante en el proceso de transformación de las películas, se determinó el porcentaje de pérdidas por calentamiento a 150°C por diez minutos, simulando las condiciones de transformación. Se encontró que el DPI es casi 10 veces más volátil que el referente DEHP, lo cual tienen como inconveniente que es necesario compensar en la dosificación la cantidad que se pierde en transformación. Además, que se hace necesario establecer sistemas de control para evitar que estos vapores se condensen en las máquinas, generando problemas de corrosión, de mala calidad en los productos y, lo más importante, evitar que los vapores afecten la salud de los trabajadores o sean emitidos al ambiente. Con este resultado se

<sup>3</sup> N.D: no fue posible determinar el índice de saponificación de esta muestra, los datos no fueron reproducibles. N.A: no aplica..

<sup>4</sup> El dilaurato de isosorbida es un sólido de punto de fusión de 49°C

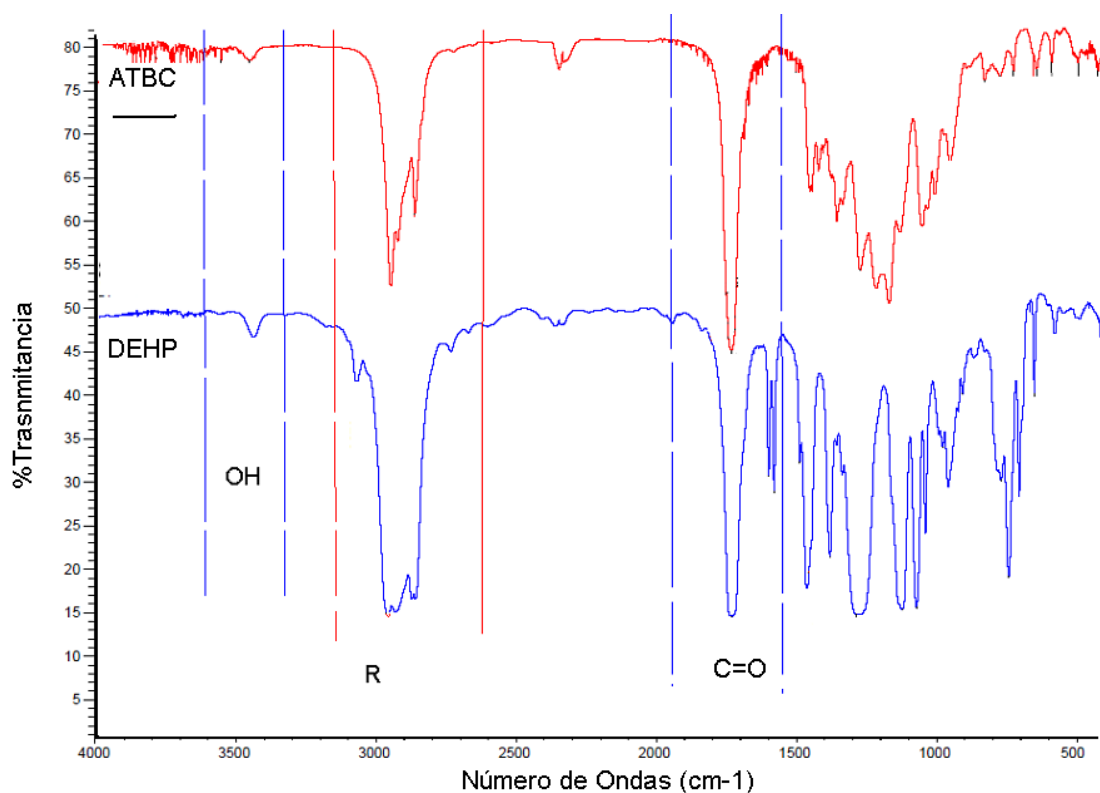
establece que la decisión tomada, de descartar los ésteres derivados del ácido fórmico y acético, por su alta volatilidad, fue acertada. Las pérdidas por calentamiento del DCI y de DEHI son similares a los productos comerciales.

Para confirmar la presencia de grupos funcionales esperados en los productos, se realizaron análisis infrarrojo y se compararon con los plastificantes comerciales ATBC y DEHP. En tabla 4.9 se muestran los grupos funcionales característicos que se presentan en los plastificantes usados en PVC, información que se usó para analizar los espectros infrarrojos.

**Tabla 4.9:** Grupos característicos en el análisis infrarrojo (Skoog, et al., 1990).

<b>Grupos</b>	<b>Grupo</b>	<b>Numero de onda cm-1</b>
<b>Alifático</b>	CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> y CH 2 or 3 bandas	2850-3000
<b>Aromático</b>	C-H (pueden ser muchas bandas) C=C (en anillo) (2 bandas) (3 si es conjugada)	3030 1600 y 1500
<b>Alcohol</b>	O-H (libre), usualmente pico agudo O-H (H-ligado), usualmente pico amplio C-O	3580-3650 3200-3550 970-1250
<b>Éster</b>	C=O(ésteres)	1735-1750
<b>Alifático</b>	CH <sub>2</sub> y CH <sub>3</sub> deformación CH <sub>3</sub> deformación CH <sub>2</sub> balanceo	1350-1470 1370-1390 720-725
<b>Aromático</b>	C-H flexión y doblamiento de anillo	690-900
<b>Alcohol</b>	O-H flexión (entrando al plano) O-H flexión (saliendo del plano)	1330-1430 650-770

**Figura 4.3:** Espectro infrarrojo para de los plastificantes patrones comerciales, Acetil tributil citrato (ATBC —); Di 2 etil hexil ftalato (DEHP —)- OH: grupos hidroxilo libre, R ramificaciones  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ;  $\text{C}=\text{O}$ : grupos carbonilo.



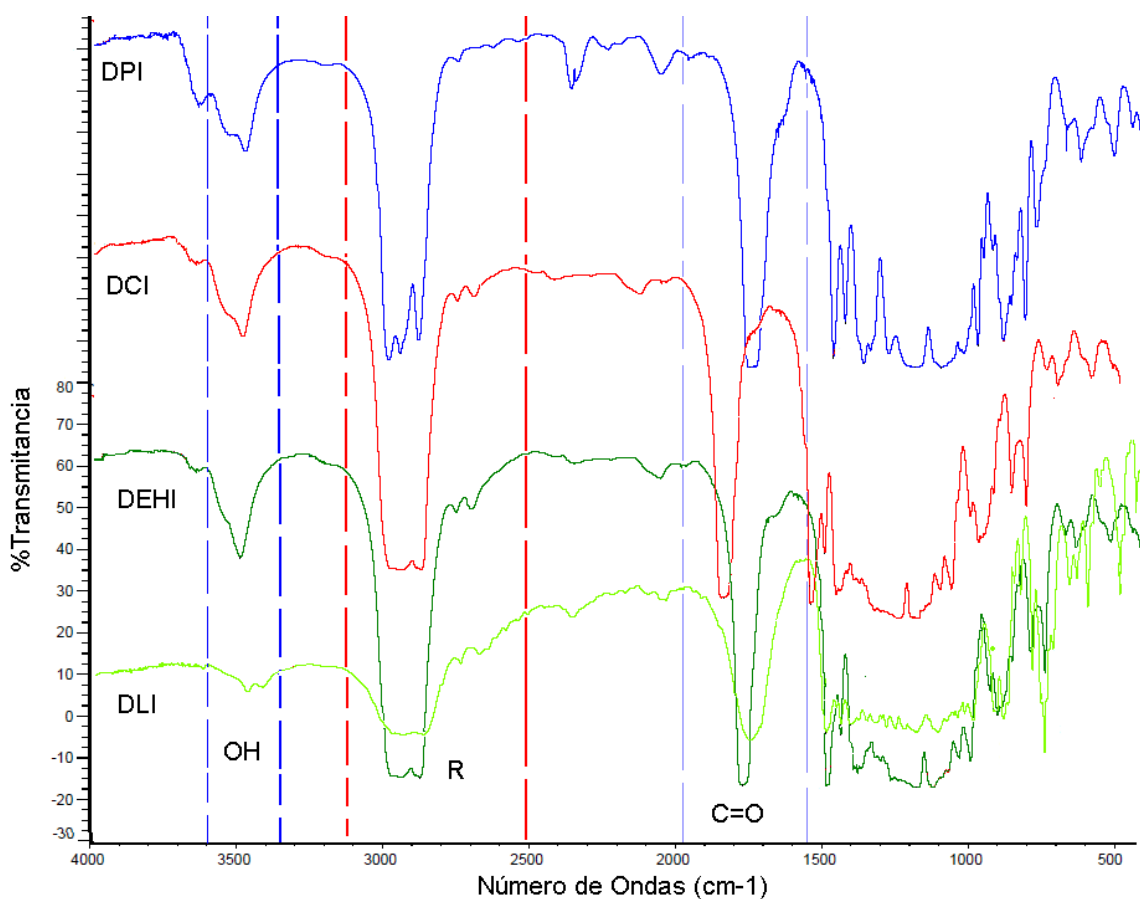
La figura 4.3 muestra los espectros infrarrojos de los plastificantes comerciales, los cuales tienen grupos que favorecen la asociación entre la resina y el plastificante. Estos grupos son el carbonilo de los ésteres, presente en una longitud de onda entre  $1375$  y  $1750 \text{ cm}^{-1}$ , las cadenas alifáticas entre  $2800$  y  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , y los grupos aromáticos. Adicionalmente se nota la presencia del grupo hidroxilo, una banda muy pequeña cercana a los  $3500 \text{ cm}^{-1}$ , que se debe a la presencia de alcohol remanente en el producto.

El proceso de purificación implementado para los ésteres, tenía como objetivo disminuir el contenido de grupos hidroxilo y de ácido. Con el lavado se remueve el contenido de isosorbida sin reaccionar, aprovechando su alta solubilidad en agua, con la neutralización se remueve el contenido de ácido y con la destilación por arrastre con vapor, se

pretendía retirar los monoésteres, pero es de esperar que algunos de ellos permanezcan en el producto debido al alto peso molecular.

En la figura 4.4 se muestran los espectros de los ésteres de isosorbida, En ellos se observa la presencia de grupos hidroxilo libres, en la banda cercana a los  $3500\text{ cm}^{-1}$ . La intensidad es similar entre DPI, DCI y DEH, y mayor que la presentada en el DEHP y ATBC, de tal forma que se puede esperar una menor compatibilidad con el PVC que la presentada por el estos.

**Figura 4.4:** Espectros infrarrojos de los ésteres de isosorbida. Di propionato (DPI —), Di caprilato (DCI —), Di 2 etil hexanoato (DEHI —), Di laurato (—); OH: grupos hidroxilo libre ,R ramificaciones,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  ;  $\text{C}=\text{O}$ : grupos carbonilo.



Los cuatro ésteres tienen un espectro muy similar, se distingue claramente el pico de la cadena alifática y el del grupo carbonilo, pero no es fácil distinguir los tres picos a  $2800\text{ cm}^{-1}$  característico de la estructura cíclica de la isosorbida.

## 4.5.2. Evaluación de ésteres de isosorbida como plastificantes

Se produjeron películas de PVC de 40, 70 y 90 phr, con los cuatro ésteres obtenidos a nivel de laboratorio y dos plastificantes comerciales. Los plastificantes comerciales fueron DEHP y ATBC, los resultados servirán como parámetro de comparación bajo condiciones de producción de película similares. Posteriormente se evaluó el desempeño de los ésteres que plastificaron el PVC, sometiendo las películas a las pruebas de dureza, estabilidad térmica, extracción por químicos, resistencia bajo condiciones de humedad y volatilidad en carbón activado.

La primera etapa de la evaluación consiste en determinar si hay o no formación de películas de PVC. Los ésteres de isosorbida con ácidos propiónico, caprílico y 2-etilhexanoico, formaron películas a 30, 70 y 90 phr, mientras que el éster del ácido láurico no la formó a ninguno de los tres niveles ensayados, y tampoco al incrementar la temperatura de formación a  $190^{\circ}\text{C}$ . En la tabla 4.10 se muestran los resultados de tiempo de formación de las películas y otras observaciones del proceso.

El modelo de simulación molecular empleado para la selección de los ésteres y cuyos resultados se presentaron en la figura 4.1, predecía la formación de película con los ésteres de propionato y de caprilato y de isosorbida, pero no con el ácido láurico. Los resultados obtenidos permiten confirmar la validez del modelo, y establecer que la metodología no solo es válida para ésteres derivados de la glicerina, sino que se puede extender a otras familias de sustancias.

**Tabla 4.10:** Resultados del proceso de producción de películas de PVC con ésteres de isosorbida

<b>Éster</b>	<b>Tiempo formación película (min)</b>	<b>Características</b>
Dipropionato de isosorbida.	1.1	Película transparente, seca con un fuerte olor a ácido prociónico y alta liberación de vapores en la formación.
Dicaprilato de isosorbida.	1.1	Película transparente, seca con olor a azúcar.
Di 2 etil hexanoato de isosorbida.	1.1	Película transparente, seca con olor a azúcar
Di laurato de isosorbida.	No	No forma película a ningún phr, ni siquiera al incrementar la temperatura de transformación hasta 190°C, pero la masa resultante es muy homogénea.
DHEP	1	Película transparente, seca con olor característico.
ATBC	1	Película transparente, seca con olor característico

Todas las películas obtenidas son transparentes, ligeramente coloreadas, similar al color del plastificante, se notan secas y no se presenta exudación a 40, 70 y 90 phr, lo cual es un indicio de buena compatibilidad. Además, los tiempos de formación de película son similares a los de ésteres comerciales, lo cual indica que la movilidad éster-resina es similar, manteniendo el tiempo de gelación, que para el transformador final de PVC significa que no tendrá que hacer modificaciones en el tiempo o en la temperatura de su proceso.

El dilaurato de isosorbida no formó película, pero es interesante que la mezcla parece una masa homogénea, no se presenta disgregación de PVC y del plastificante, lo cual puede indicar que hay cierta solubilidad entre los componentes, pero no la suficiente movilidad para dar plastificación. En el modelo de simulación, el ácido láurico se ubica en el límite de la zona de compatibilidad, lo cual es totalmente concordante con lo

encontrado experimentalmente, el éster no forma película, pero existe cierto grado de compatibilidad y no permite la disgregación de los materiales.

La naturaleza de las fuerzas que se producen entre un plastificante y una resina están relacionadas con la estructura molecular del éster que se use como plastificante. Así, un plastificante con presencia de grupos hidroxilo libres en su estructura tiene una baja compatibilidad con el PVC, mientras que compuestos como los citratos y, con un número de grupos carbonilo entre tres y cuatro en su estructura, son más compatibles con el PVC. Los plastificantes con anillo aromático forman películas compatibles con el PVC, ya que éste permite la interacción adecuada entre los grupos carbonilo del éster con los grupos polares del PVC, como lo indica el enfoque empírico de Moorsheed, (Wypych, 2004).

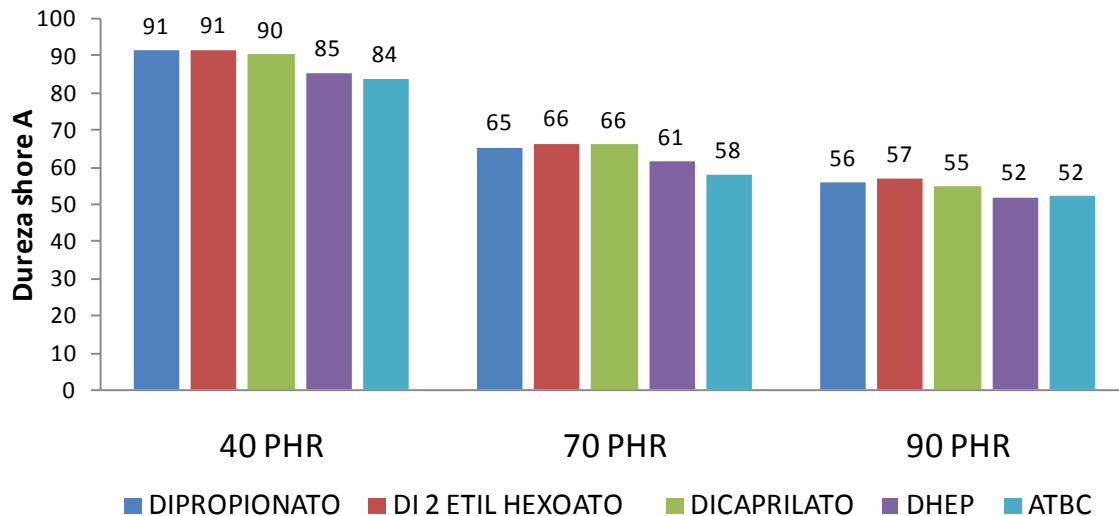
## Pruebas de Dureza

La dureza shore tipo A de las películas plastificadas con los ésteres de isosorbida se presenta en la figura 4.5. Valores altos de dureza implican menor flexibilidad de las películas, y por lo tanto baja plastificación del PVC. Por otra parte, las películas menos duras son producidas por los mejores plastificantes (Wypych, 2004).

En la figura 4.5 se observa que los ésteres comerciales tienen un desempeño similar, y que los ésteres de isosorbida están muy cercanos entre sí, en los tres niveles evaluados. Su dureza es muy similar a la presentada por los plastificantes comerciales, lo cual es un indicativo de la buena compatibilidad entre los ésteres y la resina. Se establece que los tres productos tienen buen desempeño como plastificantes del PVC.

El modelo de simulación molecular predijo que los ésteres del ácido propiónico y caprílico presentan una plastificación similar a la del DEHP, y con estos resultados se puede verificar la validez de la simulación y del criterio de plastificación.

**Figura 4.5:** Dureza shore A para a películas plastificadas con ésteres de isosorbida y ésteres comerciales.



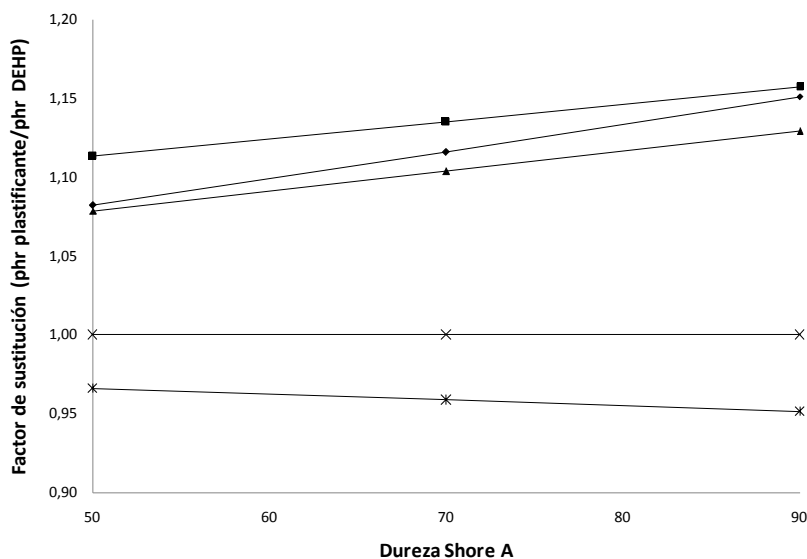
Al comparar el desempeño entre el di 2 etil hexanoato de isosorbida y el dicaprilato de isosorbida, la dureza es similar para los dos, lo cual muestra que no hay un efecto significativo de la ramificación, por lo cual se puede inferir que el incremento en el volumen que se esperaba por la presencia del radical ramificado, no es importante.

Cualitativamente, se notó que las películas elaboradas con DPI, presentaban mayor plastificación que las demás películas a los tres niveles evaluados, contradictorio con los resultados observados al realizar la evaluación. Esto se explica por la alta volatilidad del éster, ya que como se puede deducir a partir de la volatilidad reportada en la tabla 4.8 se generan muchos vapores de plastificante en la transformación, y seguramente parte del plastificante se perdió en la elaboración de las probetas, previa a la determinación de la dureza. Se puede observar que el porcentaje de volátiles del DPI es casi 10 veces mayor que el determinado para los otros ésteres plastificantes.

Una medida importante en el mundo de los plastificantes es el factor de sustitución en comparación con el DEHP. El factor de sustitución se calculó haciendo una regresión

exponencial de las phr de plastificante en función de la dureza, para cada uno de ellos y luego con base en la ecuación de regresión se determinó la cantidad necesaria para obtener la misma dureza si se empelara el DEHP. El resultado se muestra en la figura 4.6.

**Figura 4.6:** Factor de sustitución para los ésteres de isosorbida (■) DEHI; (◆) DPI, (▲) DCI; (×) DEHP, (⋈) ATBC.



En la figura 4.6 puede observarse que, en general, los plastificantes de isosorbida son menos eficientes que los comerciales. A altas phr son cerca de 15 % menos eficientes, lo que significa que si para una aplicación se requieren 80 phr, se requeriría 15% más plastificante en comparación con el DEHP. Se puede ver que a pesar de que los resultados de dureza son comparables entre sí, esa pequeña diferencia significa un incremento en el costo para el transformador final, aun si los dos productos tuvieran el mismo precio. Teniendo en cuenta que los productos evaluados todavía presentan grupos hidroxilos libres y algo de acidez, que afectan negativamente la plastificación, estos resultados son satisfactorios y permite concluir que estos ésteres tienen potencial como sustitutos de los plastificantes tipo ftalatos.

Se observa una relación casi lineal pero inversa entre la cantidad de plastificante y la dureza, y entre el peso molecular y la dureza. Esto se explica por medio de la teoría del volumen libre, en donde moléculas cortas no generan el espaciamiento suficiente entre las moléculas de la resina, para obtener los mismos niveles de plastificación que el DEHP, lo mismo ocurre al aumentar mayor cantidad de plastificante, se da mayor espaciamiento mejorando la plastificación (Wypych, 2004).

El anillo aromático ayuda a formar puentes entre las estructura de polímero y éster, como se explica en el enfoque empírico de Moorshead (Wypych, 2004). Estos puentes permiten separar las cadenas de resina y reducir la dureza, y al parecer el doble anillo de la isosorbida logra un efecto similar, y por ello con cadenas alifáticas de tamaño similar se logra similar plastificación.

### **Prueba de extracción por químicos**

Los resultados de la pruebas de extracción en aceite de soya y en agua jabonosa se presentan en la tabla 4.11. En ellas se observa un comportamiento similar a los plastificantes comerciales y en ninguno de los casos se obtuvo la máxima extracción...

**Tabla 4.11:** Resultados de las pruebas de extracción con agentes químicos.

Plastificante	Extracción en aceite de soya (%)			Extracción en agua Jabonosa (%)		
	40 phr	70 phr	90 phr	40 phr	70 phr	90 phr
DPI	0.07	1.26	5	-0.1	1.0	5.6
DCI	0.78	9.77	18	-0.2	0.6	0.4
DEHI	0.33	5.76	11	-0.2	0.4	0.6
DEHP	0.84	7.92	13	-0.1	-0.1	-0.2
ATBC	0.33	6.06	11	-0.2	-0.1	-0.3

#### Extracción en aceite de soya

Las interacciones resina-plastificante tienen relación con la estructura molecular del plastificante. Si estas interacciones son superadas por la interacción entre el solvente y el plastificante se puede dar la extracción del plastificante.

Los ésteres de isosorbida presentan en general resistencia a la extracción en aceite de soya, similar a la del DEHP y del ATBC. El DCI es el que mayor extracción presenta, para todas las phr. Su valor es mayor al 60% del valor presentado por el DEHI, y es probable que las ramificaciones presentes en la cadena alifática de este, dificulten su extracción, en comparación con las cadenas lineales del primero. El nivel de extracción del DEHI es menor que el DEHP, y que el ATBC y el DPI obtuvo el mejor desempeño en esta prueba. Su nivel de extracción a 90 phr es menor al 50% del valor para el DEHP, lo cual se explica por su corta longitud de cadena que le da un mayor carácter polar, y forma enlaces más fuertes con el polímero. Este tipo de plastificantes tiene gran potencial para aplicaciones especiales donde la resistencia a medios no polares es importante, como, es el caso de películas para contacto con alimentos grasos, y botas, etc.

Se nota una relación directa entre la extracción y las phr, lo cual se explica en el hecho de que a mayor cantidad de phr, hay mayor volumen libre en el compuesto, permitiendo mayor contacto entre plastificante y solvente, y se facilita la extracción.

#### Extracción en agua jabonosa

La extracción de los ésteres comerciales en solución jabonosa es muy baja y cercana cero, lo que hace difícil el análisis de la relación de esta propiedad con la estructura de la molécula. Los resultados de la extracción de los ésteres comerciales en agua jabonosa son, menores al 0.3% en los 3 niveles evaluados. Para los ésteres DCI y DEHI la extracción es menor a 0.6 %, que son valores aceptables, y el que mayor extracción presentó fue el DPI con 5.6% a 90 phr. Estos valores pueden estar influenciados por la presencia de grupos hidroxilo y la acidez presente en los plastificantes, y para el caso del DPI, su menor longitud de cadena y su mayor polaridad, lo hacen más preferente por el agua y menor resistencia a la extracción.

### Prueba de resistencia bajo condiciones de humedad

Para la prueba de compatibilidad en condiciones de humedad la apariencia de la película es muy importante, ya que permite observar de manera directa cuales son buenos o malos plastificantes y si la exudación genera deterioro de la resina. La tabla 4.12 muestra la apariencia de las películas en escala de 1 a 4 después de los 14 días de prueba. Se observa que los ésteres comerciales no presentan exudación significativa y los ésteres del DCI y DEHI se comportan de manera muy similar, aunque mostraron una exudación moderada. Las películas se mantienen suaves y 24 horas después de la exposición, recuperaron completamente la transparencia.

**Tabla 4.12:** Resultados de las pruebas de extracción con agentes químicos

PLASTIFICANTE	PHR	CALIFICACIÓN				Observaciones día 14
		Día 1	Día 3	Día 7	Día 14	
DPI	40	3	3	3	1	Blanca y dura
	70	2	2	2	2	Blanca y dura
	90	2	2	2	2	Blanca y dura
DCI	40	1	1	1	1	Ligeramente turbia y suave
	70	1	2	2	2	Ligeramente turbia y suave
	90	1	2	2	2	Trasparente y suave.
DEHI	40	1	1	1	1	Turbia y suave.
	70	1	2	2	2	Trasparente y suave.
	90	1	2	2	2	Trasparente y suave.
DEHP	40	1	1	1	1	Película suave ligeramente turbia.
	70	1	1	2	2	Trasparente y suave
	90	1	2	2	2	Trasparente y suave
ATBC	40	1	1	1	1	Ligeramente turbia y suave
	70	1	1	2	2	Trasparente y suave
	90	1	2	2	2	Trasparente y suave

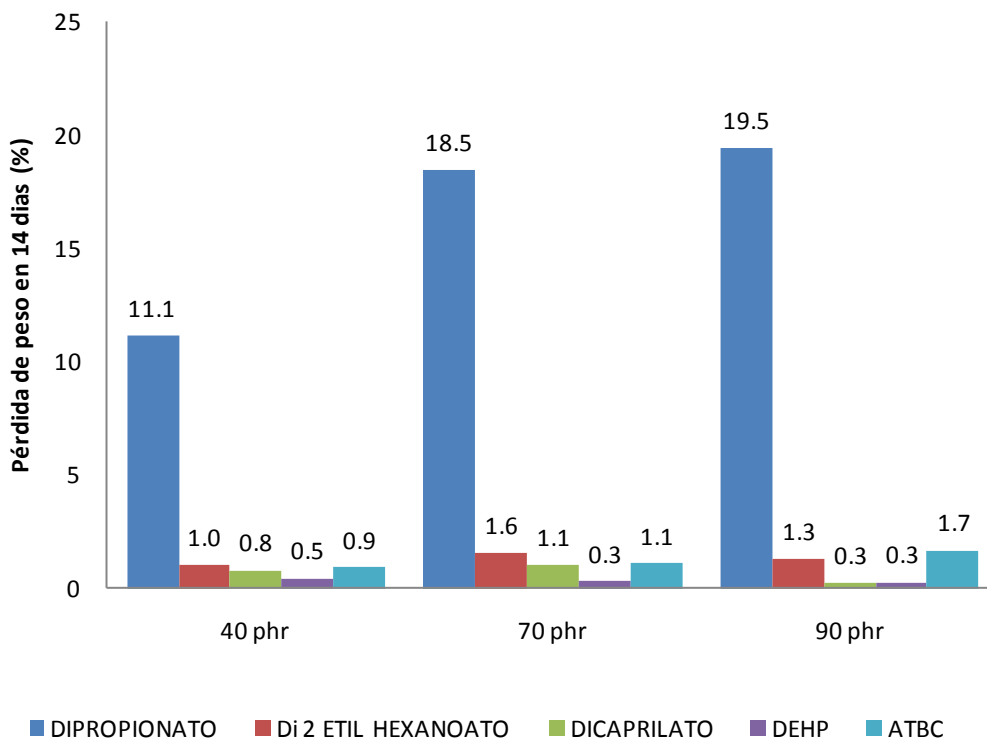
1 significa No hay exudación; 2 Exudación ligera y la película es pegajosa al contacto, 3: Película de apariencia grasosa; 4: Película con gotas de plastificante en la superficie.

El DPI presentó un comportamiento similar a la prueba de extracción de agua jabonosa, la película se tornó pegajosa en los primeros 7 días y evidenció exudación, pero a los 14

días se tornó dura como resultado de la pérdida de plastificante debido a su alta volatilidad, y se volvió totalmente opaca, lo cual es una consecuencia del ataque del agua (Wypych, 2004).

Teniendo en cuenta que la prueba de compatibilidad es subjetiva, la figura 4.7 presenta las pérdidas de peso en la prueba. En ellas se puede observar que el DPI pierde hasta un 19.5% en peso, equivalente al 45% del plastificante inicial, lo cual explica el endurecimiento de la película inicial, un resultado casi 10 veces mayor a los demás plastificantes. El DCI con unas pérdidas menores al 1%, tienen un mejor desempeño que el ATBC. Se nota que los resultados tienen una relación directa con la volatilidad de los plastificantes, presentada en la tabla 4.8. Los resultados son muy bajos y similares entre si, por lo cual no es posible hacer una relación de los resultados con la estructura.

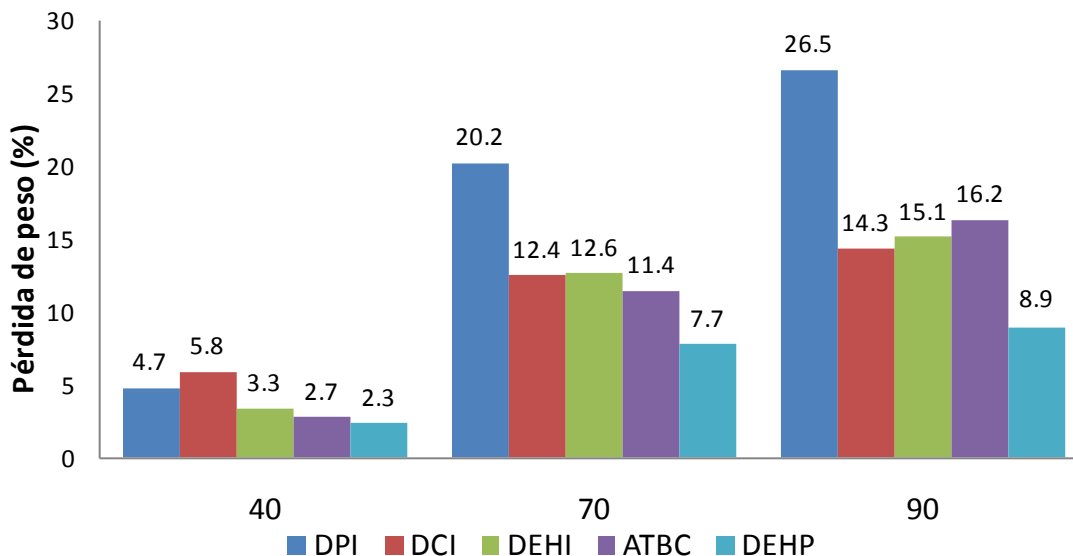
**Figura 4.7:** Pérdida de peso bajo condiciones de humedad para los ésteres de isosorbida, (80°C, 14 días)



Las tres pruebas de extracción presentadas son indicativos directos de la compatibilidad entre los plastificantes y el PVC, siendo la pérdida de peso en condiciones de humedad la más concluyente, pues en esta prueba la película no está sumergida en un solvente y la extracción del plastificante es debida a su baja atracción con el polímero. Sin embargo, ya que la prueba se hace a alta temperatura, la influencia de la volatilidad es evidente. Así, para tener el panorama completo de la compatibilidad deben analizarse en conjunto las tres pruebas de resistencia a extracción. Cuando la película se sumerge en un solvente la pérdida de peso está influenciada por la solubilidad del plastificante en el solvente y por la difusividad de éste último a través de la matriz plastificada, que entre diferentes ésteres, es menor si el plastificante es más compatible con el polímero y si tiene un mayor peso molecular.

**Prueba de pérdidas de volátiles por método de carbón activado:**

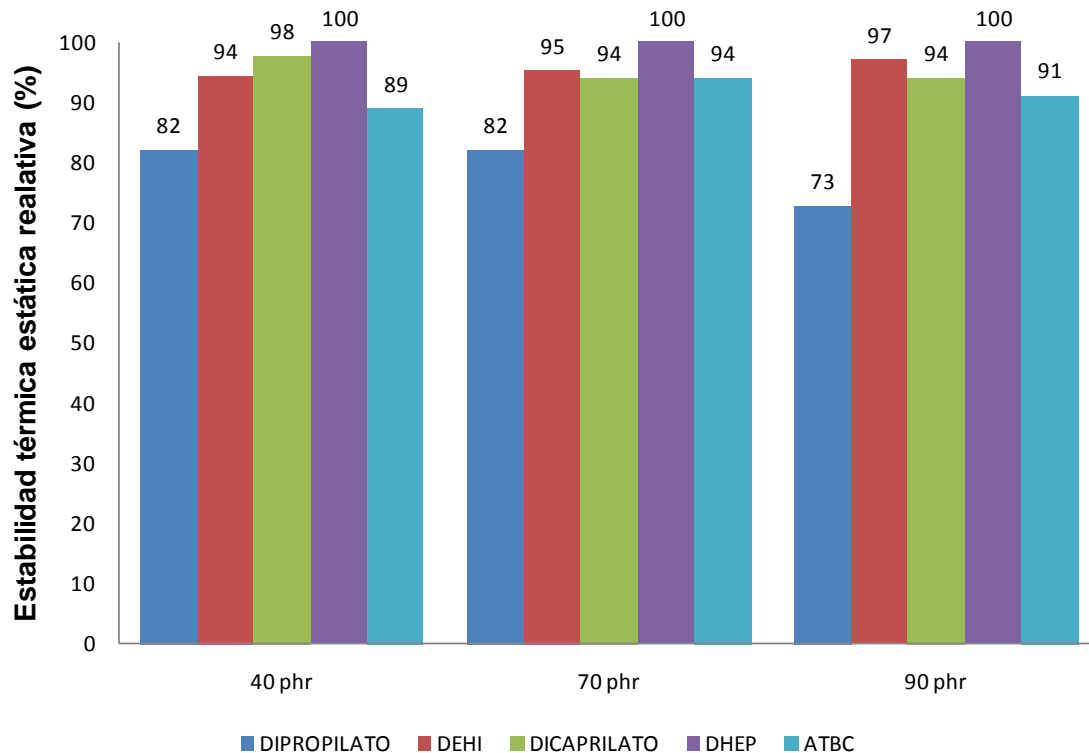
Los resultados de las pérdidas por calentamiento se muestran en la figura 4.8. El mejor desempeño lo logra el DHEP y el mejor éster de isosorbida es el DCI, muy similar a desempeño del ATBC, y se puede observar una relación directa entre los resultados de la prueba y las pérdidas por calentamiento de los plastificantes mostradas en la tabla 4.8, y presentan el mismo comportamiento de las pérdidas de peso en la prueba de compatibilidad en extrema humedad.

**Figura 4.8:** Pérdidas de volátiles por método de carbón activado.

### Prueba de estabilidad térmica estática

En la figura 4.9 se presentan los resultados de estabilidad para los ésteres de isosorbida en comparación a los ésteres comerciales. Para que las películas tengan una alta estabilidad térmica los plastificantes con los que se producen deben tener un bajo contenido de ácido y una alta pureza. Un buen plastificante, además de impartir las características deseadas en la resina, debe tener un efecto lubricante durante el proceso de transformación de PVC, lo que implica que una porción de materia no se incorpora a la resina como plastificante y actúe como lubricante entre la máquina y el polímero, impidiendo que se presente degradación del PVC.

**Figura 4.9:** Estabilidad térmica estática relativa al DEHP para los ésteres de isosorbida, a 180°C en termostater Mathis.



En los resultados se observa que el DCI y el DEHI tienen un tiempo de quemado mayor al ATBC y muy cercano al DEHP, con una estabilidad térmica mayor al 94%. El menor resultado se obtiene con el DPI, y se observa una relación inversa entre la dosificación y la estabilidad para este producto, lo cual se explica por el alto contenido de ácido libre (4.7%). La presencia de sustancias que donan protones incrementan la velocidad con que ocurre la degradación de la resina (Wypych, 2008)

En general, los resultados de la prueba para los ésteres de isosorbida están en niveles comparables para los tres plastificantes, y se puede esperar que las cosas mejoren si se implementan mejoras de proceso que lleven a tener productos con menor contenido de ácido libre.



## **5. Evaluación económica preliminar de la producción de isosorbida y sus ésteres**

Para determinar la conveniencia que la empresa emprenda un proyecto de inversión, se realizó un análisis económico preliminar, tomando como criterio de decisión que el valor de ganancias antes de intereses, impuestos, depreciación y amortización (EBITDA por sus iniciales en inglés), sea mayor o igual al 17 %, con un tiempo de depreciación de la inversión no mayor de 10 años. Para ello fue necesario formular un estado de resultados financieros, con base en los siguientes estimativos y valores, con el objetivo de determinar la inversión requerida para la ejecución del proyecto y el capital de trabajo necesario:

- Se estimó el mercado con base en la información y las perspectivas que tiene Carboquímica S.A.S.
- Se determinó el costo de la materia prima del producto mediante el estudio de la volatilidad de los precios de estas en los 2 últimos años.
- Se incluyeron las eficiencias del proceso.
- Se cuantificaron los gastos variables asociados a energía, empaque, transporte y los gastos fijos en mano de obra y administrativos.
- Se estableció un tamaño de planta tentativo, se seleccionaron y estimaron los costos de los equipos necesarios para llevar a cabo el proceso

### **5.1. Estimación del tamaño del mercado y volumen de ventas**

El volumen de ventas esperado de estos plastificantes, se estimó con base en las proyecciones que al Departamento Comercial de la empresa. Con una capacidad

instalada de 40 mil toneladas de plastificante año, se consideró que es posible sustitución del 10 % de la producción en los próximos 5 años, debido al buen desempeño que los plastificantes mostraron en este estudio. Además, se consideró el gran potencial que tienen la isosorbida como poliol, y se estimó que una meta moderada es la sustitución del 10 % etilenglicol, que se emplea para la producción de poliésteres. La tabla 5.1 presenta las proyecciones de la isosorbida y dos de sus ésteres.

**Tabla 5.1:** Proyecciones de ventas de isosorbida y los plastificantes dicaprilato de isosorbida y di 2 etil hexanoato de isosorbida

<b>Producto</b>	<b>Mercado nacional (t/año)</b>	<b>Mercado exportación (t/año)</b>
Di caprilato de Isosorbida	2,000	50
Di 2 etil hexanoato de isosorbida	2,000	50
Isosorbida	350	100
<b>Total</b>	<b>4,350</b>	<b>200</b>

El mercado de polioles en el se presenta en la tabla 5.2, en donde pueden apreciarse las estadísticas para 2010.

**Tabla 5.2:** Estadísticas de importaciones de glicoles en Colombia para el 2010 (Sicex, 2011)

<b>Alcoholes</b>	<b>Importaciones (t/año)</b>	<b>Precio CIF promedio (U\$/kg)</b>
Propilenglicol	7219	1.814
Etilenglicol	3134	963
Glicerina	4171	724
Butilenglicol	33	5.120
Sorbitol	868	0.62

## 5.2 Estimación de costos variables

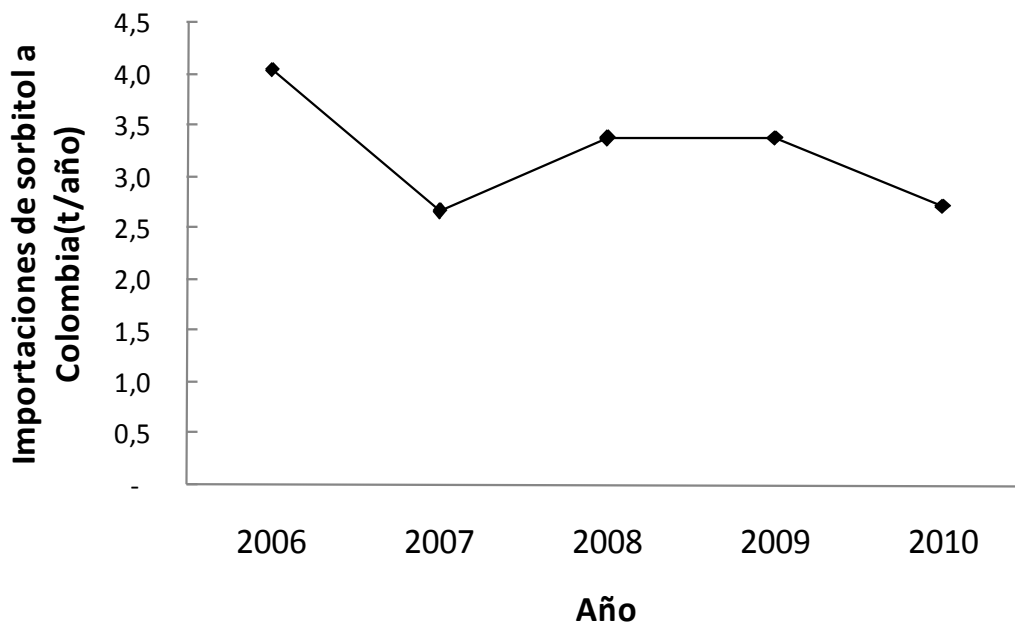
### 5.2.1. Costo de las materias primas

El sorbitol es la materia prima para la producción de isosorbida. De las 90 mil toneladas al año que se producen en el mundo, el 80 % se destina a la producción de vitamina C, el 39% de la capacidad instalada de producción se encuentra en China, en donde el

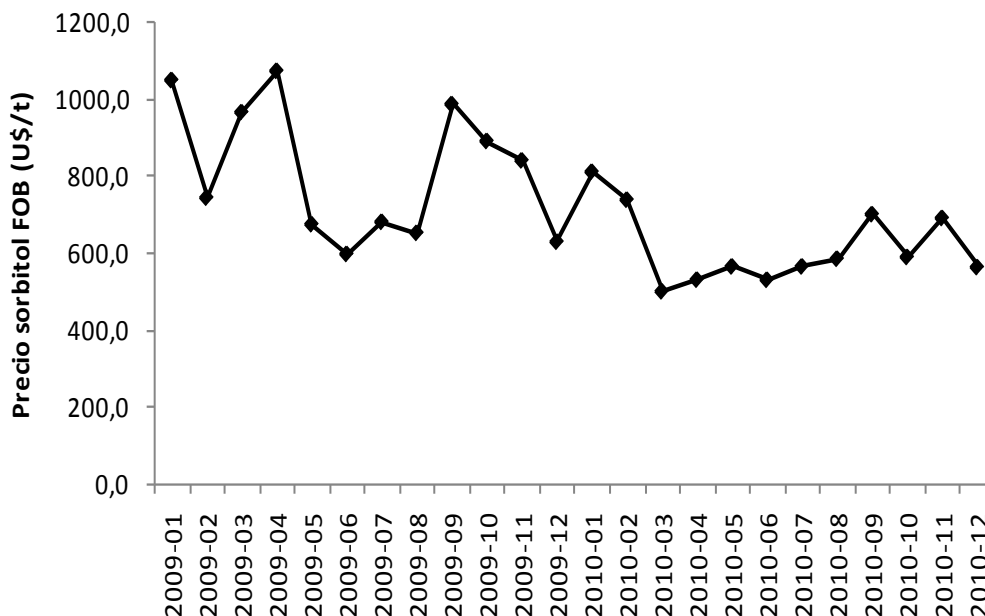
consumo crece a una tasa del 6% anual de sorbitol . El precio está presionado al alza por dos competidores que demandan glucosa: etanol carburante y los jarabes de glucosa concentrados para la industria alimenticia, pero en general el precio ha sufrido una fuerte disminución debido a que en muchas de sus aplicaciones han sido sustituido por la glicerina proveniente de la industria del biodiesel; se espera que entre 2011 y 2015 los precios se mantengan estables debido al comportamiento del costo de la materia prima (Janshekar, 2011).

El comportamiento de las importaciones a Colombia en los últimos 5 años se muestra en las figura 5.1 y 5.2. Con respecto a la cantidad, se observa un disminución de aproximadamente del 40%, efecto que puede ser consecuencia a la tendencia mundial de sustituir el sorbitol por glicerina. La disminución en el precio es de aproximadamente 45%.

**Figura 5.1:** Comportamiento de las importaciones de Sorbitol a Colombia.



**Figura 5.2:** Comportamiento del precio internacional del sorbitol (Free on board (FOB) en Rotherdam) (Sicex, 2011).



### 5.2.1. Costeo a materia prima de los productos

Del balance de materia de los ensayos realizados a nivel laboratorio tanto para la isosorbida como para sus ésteres, se calculó la cantidad de materia prima consumida por tonelada del producto. Los costos de las materias primas se obtuvieron del promedio de importaciones a Colombia en el año 2010 (Sicex, 2011), y se tomó base de cálculo 1 t de producto. En la tabla 5.3 se presenta el costeo para la isosorbida producida con los dos catalizadores evaluados.

El costo del producto por kilogramo con el catalizador heterogéneo es mayor que el costo con el AMS, pero como en este proyecto no se evaluó la reutilización del catalizador, el resultado final dependerá del número de ciclos del catalizador. Para que el costo sea atractivo, el número de ciclos debe ser mayor a 10, ya que es la relación de precios entre los dos catalizadores.

**Tabla 5.3:** Balance de materia y costos para el procesamiento de 1 t de isosorbida al 98%

Nombre	Masa (t)	Relación masa de materia prima por masa de producto con catalizador homogéneo	Relación masa de materia prima por masa de producto con catalizador homogéneo	Costo U\$/ t
Sorbitol 70%	0.285	2.61	2.350	615
AMS 70%	$3.4 \times 10^{-3}$	0.02	0.00	316
Lewatit® 2624	$22 \times 10^{-3}$	0.04	0.11	5000
Carbón activado.	$2 \times 10^{-3}$	0.01	0.01	270
<b>Costo total U\$/ t</b>		<b>1.615</b>	<b>2.007</b>	

Para el resto del análisis económico preliminar, se selecciona el precio base el obtenido con el AMS. Con este precio de isosorbida se realizó el costeo de los dos plastificantes con mejor desempeño: Di caprilato de isosorbida y di (2 etil hexanoato) de isosorbida.

**Tabla 5.4:** Balance de materia y costos para la producción de 1 t de plastificante.

Nombre	Relación masa de materia prima por masa de producto DCI	Relación masa de materia prima por masa de producto DEHI	Costo U\$/t
Isosorbida	0.38	0.39	1.62
Ácido caprílico	0.81		3.000
Ácido 2 etil hexóico		0.11	2.800
APTS	0.01		213
Carbón activado.	0.01	0.01	270
<b>Costo total USD/ ton</b>	<b>3,036</b>	<b>2,867</b>	

### 5.2.2. Otros costos

En las tablas 5.5 y 5.6 se presentan los costos asociados al empaque y al transporte del producto.

**Tabla 5.5:** Costos de empaque

<b>Empaque propuesto</b>	<b>Costo (U\$/ t)</b>
Tambor lacado	28
Estiba	10
<b>Precio por t de producto</b>	<b>0.2</b>

**Tabla 5.6:** Costos de transporte.

Flete promedio entrega nacional (U\$/t)	83
Flete promedio entrega exterior (FOB) (U\$/t)	167

### 5.3. Precio de venta de los productos

Establecer un precio de venta para los productos no es sencillo. Este debe ser competitivo con las alternativas en el mercado y debe satisfacer las expectativas de utilidad de la compañía. Se tomó de referencia el costo de venta de los productos libres de ftalatos con aplicaciones especiales, como Hexamol DINCH<sup>5</sup> o el DOA<sup>6</sup>, que se venden a un precio entre 4.000 y 4.200 U\$/t<sup>7</sup>. Debe tenerse en cuenta que los nuevos plastificantes son biobasados y se puede sacar provecho de esta ventaja para venderlos a un mejor precio.

---

<sup>5</sup> Ciclohexano-1,2-ácido dicarboxílico diisononil éster, marca registrada de BASF

<sup>6</sup> Dioctil adipato

<sup>7</sup> Precio tomado del promedio de venta entre Dioctil ftalato y Hexamol dinch para al año 2010 por Carboquímica S.A.S.

La isosorbida es una sustancia nueva en la industria de los polímeros, que dadas sus propiedades como diol biobasado comienza a comercializarse desde China a precios que oscilan entre 25.000 y 35.000 U\$/t<sup>8</sup>, lo cual la hace inviable su aplicación en polímeros comerciales como el PET, que se consigue en el mercado entre 1200 y 1400 U\$/t.

**Tabla 5.7:** Precio de venta probable y margen a materia prima de la isosorbida, y sus ésteres derivados plastificantes.

	Isosorbida	DCI	DEHI
Precio de venta (U\$/t)	3,000	4,220	4,000
Precio materia prima (U\$/t)	1,600	3,036	2,868
Margen a materia prima	1,400	1,186	1,132
Porcentaje del margen con respecto al costo de la materia prima (%)	86	39	39
Porcentaje del costo de las materias primas en el precio de venta (%)	54	72	72

El costo de la materia prima es del orden de 70% del precio del producto para los plastificantes, un valor típico de un producto poco especializado que debe moverse en grandes cantidades.

El costo de los servicios como electricidad, vapor de agua y agua se tomó como 80.3 U\$ por tonelada de producto, valor típico de la planta de producción de plastificantes de Carboquímica S.A.S.<sup>9</sup>

<sup>8</sup> El precio por tonelada cotizada por Dayan Chemical Shanghai es de 25 usd/ kg para FOB Shanghai, para volumen de compra en entre 5 y 10 toneladas

<sup>9</sup> El proceso actual purifica anhídrido ftálico por destilación y luego la esterificación, muy similar a las nuevas necesidades.

## 5.4 Estimación de costos fijos

La tabla 5.8 muestra la distribución de costos fijos, incluyendo los costos de operación con la suposición de que solo el 10% del tiempo total de operación de la planta se dedicará a la atención de la nueva producción y venta. El costo del personal se fijó estimando el número de trabajadores y el salario de cada uno de ellos. Este valor se multiplicó por 1.8 y por 12 meses

**Tabla 5.8:** Costos fijos para la operación de una planta de producción de isosorbida y ésteres de isosorbida

<b>Personal directo</b>	<b>Número</b>	<b>Salario (Miles de U\$)</b>
Director técnico	0.1	5,000
Analistas de laboratorio	0.3	1,000
Ingeniero de planta	0.4	1,500
Operarios de planta	4.0	800
Total	4.8	900
Costos por personal directo	Costo (Miles de U\$)	
Director técnico		900
Analistas de laboratorio		540
Ingeniero de planta		1,080
Operarios de planta		5,760
Total		8,280
<b>Personal de Mercadeo</b>	<b>Número</b>	<b>Salario (Miles de U\$)</b>
Analista	0.3	500.0
Ventas	0.3	1,000.0
Total	-	450.0
Costos por personal de mercadeo	Costo (Miles de U\$)	
Analista		270.0
Ventas nacional		540.0
Total		810.0

El impuesto de industria y comercio (ICA) se calcula como el 1.2% del valor de las ventas nacionales.

## 5.5. Estimación de la inversión y capital de trabajo

Con base en el mercado objetivo y las formulaciones en las que pueden aplicarse los productos, se establece que se necesita una planta de producción de isosorbida de 1850 toneladas año y de 4000 toneladas año de plastificantes. La planta opera por lotes, con un tiempo por lote de 20 horas, laborando 25 días al mes durante 12 meses al año. Con base en este estimativo se realizó el dimensionamiento conceptual de las principales unidades de proceso y se estableció su precio de compra. Debe tenerse en cuenta que por tratarse de sustitución de productos con una química de formación similar, solo es necesario hacer una ingeniería para la adecuación de los equipos ya existentes.

**Tabla 5.9:** Resumen de la inversión para la producción de Isosorbida, y ésteres plastificantes derivados.

Equipos	Capacidad	Costo (Miles deU\$)
Tanque de almacenamiento de sorbitol	100 m <sup>3</sup>	20
Reactor de deshidratación	10 m <sup>3</sup>	200
Sistema de destilación	10 ton/día	200
Tanque almacenamiento de isosorbida	10 m <sup>3</sup>	50
Equipos bombeo		30
<b>Total equipos</b>		<b>700</b>
Tuberías 10%		105
Laboratorio		280
Obra civil		1,000
<b>Total inversión</b>		<b>2,085</b>

El costo del mantenimiento de la infraestructura se supuso como el 2% anual de la inversión. La depreciación y la amortización de los activos fijos se establecieron teniendo en cuenta el valor de salvamento de la inversión de 10% en un tiempo de vida estimado de 10 años.

El capital de trabajo se estimó con base en la cantidad de materia prima y los costos fijos para 3 meses de operación, como muestra en la tabla 5.10.

**Tabla 5.10:** Capital de trabajo para la operación de una planta de producción de isosorbida y ésteres de isosorbida (miles de U\$).

Detalle	Valor (Miles usd)
Inventario de materia prima	3,207
Costos fijos	27
Inversión equipos	2,085
<b>Capital de trabajo inicial</b>	<b>5,320</b>

## 5.6. Estado de resultados financieros

Se determinó el estado de resultados para tres escenarios posibles diferentes. Los resultados se presentan en la tabla 5.11. En el escenario uno se evaluó el modelo empleando las expectativas de venta presentadas en la Tabla 5.1 y los precios de venta esperados presentados en la tabla 5.7. En el escenario dos, se mantuvieron fijos los precios de venta de los productos y se determinó el mercado mínimo para tener una utilidad operacional cero, que se considera el punto mínimo de operación. Para el tercer escenario se mantuvo fijo el mercado y se determinó el porcentaje máximo en la caída de los precios de venta para lograr una utilidad operacional en cero.

Una vez evaluados los escenarios, se encuentra que para el primer caso, un escenario conservador, la utilidad operacional es de 5 millones de dólares al año y una relación de EBITDA sobre las ventas brutas de 25.42. El tiempo de retorno de la inversión es de 5 meses, lo cual hace que el negocio sea atractivo.

En el escenario 2, se encuentra que manteniendo el precio de venta de los productos la planta tiene un punto de equilibrio con 6 % de la capacidad instalada, equivalente a 208 toneladas año, lo cual muestra que el proyecto tiene gran flexibilidad en la operación y que puede resistir una gran disminución en la demanda.

Finalmente, en el escenario 3, se obtuvo que los precios pueden estar a la baja hasta 25% y se estaría aún trabajando sobre una utilidad operacional de cero, con precio de venta de los plastificantes entre 3,140 y 2,980 U\$/t y 2,235 U\$/t para la isosorbida. Estos resultados muestran que el intervalo del precio de venta es amplio y permite soportar una caída en los precios, influenciado principalmente por la gran oferta de los productos provenientes de Asia.

**Tabla 5.11:** Estado de resultados para la plata de producción de isosorbida y sus ésteres derivados.en (miles de dólares)

	<b>Escenario 1</b>	<b>%</b>	<b>Escenario 2</b>	<b>%</b>	<b>Escenario 3</b>	<b>%</b>
<b>Ventas Nacionales</b>	<b>17,494</b>	<b>87.4</b>	<b>971</b>	<b>87.4</b>	<b>13,431</b>	<b>90.1</b>
Caprilato de Isosorbida	8,444	42.2	469	42.2	6,483	43.5
Di 2 etil hexanoato de isosorbida	8,000	40.0	444	40.0	6,142	41.2
Isosorbida	1,050	5.2	58	5.2	806	5.4
Ventas Exportación	2,511	12.6	139	12.6	1,480	9.9
Caprilato de Isosorbida	211	1.1	12	1.1	124	0.8
Di 2 etil hexanoato de isosorbida	2,000	10.0	111	10.0	1,179	7.9
Isosorbida	300	1.5	17	1.5	177	1.2
Total Ventas Brutas	20,006	100.	1,111	100.	14,911	100.
<b>TOTAL VENTAS NETAS</b>	<b>20,006</b>	<b>100.</b>	<b>1,111</b>	<b>100.</b>	<b>14,911</b>	<b>100.</b>
Materia Prima y Empaque	13,680	68.4	760	68.4	13,680	91.7
Materia Prima	12,829	64.1	712	64.1	12,829	86.0
Caprilato de Isosorbida	6,224	31.1	346	31.1	6,224	41.7
Di 2 etil hexanoato de isosorbida	5,879	29.4	326	29.4	5,879	39.4
Isosorbida	727	3.6	40	3.6	727	4.9
Empaque	851	4.3	47	4.3	851	5.7
Energía, gas y Agua	379	1.9	21	1.9	379	2.5
Gastos de Entrega y Comisiones	396	2.0	22	2.0	396	2.7
Gastos de Entrega nacional	363	1.8	20	1.8	363	2.4
Gastos de Entrega Exterior	33	0.2	2	0.2	33	0.2
Impuesto Ica	206	1.0	11	1.0	158	1.1
<b>TOTAL COSTO VARIABLE</b>	<b>14,662</b>	<b>73.3</b>	<b>814</b>	<b>73.3</b>	<b>14,614</b>	<b>98.0</b>
Margen de Contribución	5,344	26.7	297	26.7	297	2.0
Gastos de Fabricación	99	0.5	99	8.9	99	0.7
Gastos de Mercadeo y ventas	10	0.0	10	0.9	10	0.1
Gastos de Administración	-	-	-	-	-	-
Gastos de Mantenimiento	42	0.2	42	3.8	42	0.3
<b>TOTAL GASTOS FIJOS</b>	<b>109</b>	<b>0.5</b>	<b>109</b>	<b>9.8</b>	<b>109</b>	<b>0.7</b>
EBITDA	5,235	26.2	188	16.9	188	1.3
<i>Inversión Inicial</i>	2,085	10.4	2,085	187.7	2,085	14.0
<i>tiempo años</i>	10	0.0	10	0.9	10	0.1
Depreciaciones y Amortización	188	0.9	188	16.9	188	1.3
<b>UTILIDAD OPERACIONAL</b>	<b>5,047</b>	<b>25.2</b>	<b>0</b>	<b>0.0</b>	<b>-</b>	<b>0.0</b>

## 6. Conclusiones

En este trabajo se estudió la reacción de deshidratación de sorbitol para producir isosorbida y el proceso de purificación del producto. Se produjeron cuatro ésteres de isosorbida, que de acuerdo con el modelo de simulación molecular, tienen potencial como plastificante del PVC. Para los ésteres que formaron película, se evaluó el desempeño y se realizó una evaluación económica preliminar para dos de ellos. A continuación se presentan las conclusiones de este trabajo:

La determinación del contenido de sorbitol e isosorbida por medio de cromatografía de gases puede realizarse luego de la derivatización con agentes sililantes (BSTFA). La técnica estandarizada permite hacer el seguimiento de la reacción de deshidratación de sorbitol con un error menor al 3%, pero tienen como limitante que no determina de manera precisa la cantidad de sorbitán y los otros subproductos.

En la reacción de deshidratación de sorbitol con catalizador homogéneo AMS, el efecto de la temperatura en el intervalo de 120 y 140°C no es estadísticamente significativo con el 95% de nivel de confianza ( $p < 0.05$ ) sobre la conversión, mientras que el efecto del porcentaje de catalizador es muy importante sobre estas variables. Las mayores conversiones de sorbitol y rendimientos a isosorbida se obtienen en los límites superiores de las variables en el intervalo estudiado, es decir 1.7% en peso de catalizador con respecto al sorbitol y 144 °C.

Los resultados obtenidos para el catalizador heterogéneo, Lewatit® 2624, permiten concluir que tanto el porcentaje de catalizador, como la temperatura no tienen un efecto

estadísticamente significativo con el 95% de nivel de confianza ( $p < 0.05$ ) sobre la conversión y el rendimiento de sorbitol, pero si tienen un efecto positivo en la concentración de otros componentes y la conversión de sorbitol. Los mejores resultados se obtienen con 11% en peso de la resina con respecto al sorbitol y 144°C.

El seguimiento de la concentración de las especies en función del tiempo a las condiciones óptimas de temperatura y catalizador obtenidas por medio de los modelos de segundo orden que representan los datos del estudio de la reacción, permitió establecer que el paso de sorbitán a isosorbida es el que controla la velocidad global de reacción. Además se encontró que 120 minutos de reacción no son suficientes para completar la reacción de deshidratación con el catalizador homogéneo (Lewatit® 2624), mientras que para el catalizador homogéneo (AMS), sí.

La comparación entre los dos catalizadores evaluados a la misma temperatura, concentración de equivalentes ácidos y tiempo de reacción, permite concluir que la velocidad de reacción de sorbitol a sorbitán es mayor en el proceso catalizado con AMS, pero los dos tienen velocidades de aparición de isosorbida, conversiones y rendimientos similares. Sin embargo, el catalizador heterogéneo tiene ventajas técnicas, ya que reduce la descomposición del sorbitol y esto le da el potencial de lograr un mayor rendimiento y una mayor cantidad de isosorbida por kilogramo de sorbitol.

Los resultados de purificación de isosorbida, permiten establecer que con el proceso de destilación se obtiene un producto de mayor pureza, con mayor porcentaje de recuperación y mejor apariencia que el obtenido por cristalización.

Los resultados obtenidos de la selección, producción y evaluación de desempeño de los ésteres como plastificantes del PVC, confirman la validez del modelo de simulación desarrollado por Suárez (2011). Se establece la pertinencia del criterio de energía libre de Gibbs para predecir la formación de película y el de interacción energética para la plastificación. Se concluye que la metodología empleada no solo es válida para ésteres derivados de la glicerina, sino que puede extenderse a otras familias de sustancias

El proceso seleccionado para la producción de los ésteres empleando solvente y las técnicas de purificación por medio de neutralización, lavado y arrastre con vapor, permiten obtener ésteres de isosorbida con conversiones mayores al 90%, valor ácido menor a 2% y contenido de éster mayor a 95%, que los hace adecuados para hacer una evaluación inicial como plastificantes del PVC. Además, a través del análisis funcional por medio de espectrofotometría infrarroja se identificaron los grupos necesarios para dar plastificación en los productos obtenidos.

El di propionato de isosorbida formó película a los tres phr evaluados y tiene un buen desempeño como plastificante. Los resultados indican que su potencial está en el mercado de los plastificantes especiales para medios no polares y si se usa en mezcla con ésteres menos volátiles.

El éster con el ácido láurico no formó películas del PVC en las condiciones y formulaciones utilizadas en este trabajo.

Los resultados obtenidos para el di caprilato de isosorbida y el di 2 etil hexanoato de isosorbida muestran que su desempeño como plastificante del PVC es comparable al obtenido con ATBC y DHEP en cuanto a dureza, resistencia a la extracción por solventes, volatilidad, y compatibilidad a condiciones de extrema humedad,

Los ésteres de isosorbida pueden usarse como plastificantes biobasados de PVC, como sustituto de los tradicionales ftalatos, pero debe hacerse un análisis riguroso de las necesidades del producto en función del desempeño, ya que son similares al del DEHP en algunas pruebas y pero inferior en otras.

A partir de los resultados de la evaluación preliminar se concluye que el proyecto es conveniente para la empresa y que se puede continuar invirtiendo en el desarrollo y ejecución del mismo.



## 7. Recomendaciones.

Se recomienda mejorar la técnica cromatográfica de seguimiento. Se puede ajustar de manera tal que disminuya la cantidad de reactivos a emplear. Además se puede complementar calibrando para sorbitán, y así facilitar el seguimiento. Se puede emplear una técnica de cromatografía acoplada a masas, para determinar los pesos moleculares de las sustancias, o emplear técnicas como la cromatografía preparativa en placas, o columnas de sílica gel para separar las sustancias, y emplear técnicas complementarias y poder hacer su completa caracterización.

Se recomienda realizar un estudio complementario que involucre el tiempo, y la temperatura de reacción y su influencia en la formación de otras especies, ya que los resultados obtenidos permiten suponer que trabajar a más bajas temperaturas y mayores tiempos de reacción, puede minimizar la cantidad de subproductos, aunque debe establecerse un balance entre tiempo de reacción y rendimiento.

Es necesario realizar un estudio complementario para determinar el número de ciclos de reutilización de la resina, y determinar la viabilidad económica real de emplearla como catalizador a nivel industrial.

La adecuada recuperación del producto de la masa final de reacción es muy importante, y por ello es importante continuar investigado las condiciones más adecuadas para la separación por destilación y o la alternativa de tener un proceso combinado de reacción-destilación donde se retire del reactor la isosorbida generada, para así disminuir el riesgo de su degradación. Además se debe encontrar alternativas para la disposición, y manejo de los subproductos.

Se debe complementar la caracterización del producto obtenido para confirmar con contundencia que se trata de isosorbida, con miras a ser empleada en procesos más exigentes de polimerización.

Las principales recomendaciones están orientadas a la caracterización más profunda de las películas de PVC y las relaciones entre la resina y el plastificante, con el objeto de observar comportamientos y propiedades que permitan explicar de una manera más detallada y con evidencias científicas más sólidamente demostradas el comportamiento de los ésteres de isosorbida como plastificantes de PVC.

Se debe realizar una caracterización más exhaustiva de las propiedades de los ésteres de isosorbida como plastificantes de PVC. De este conocimiento va depender que se puede proyectar su uso a aplicaciones mas especializadas como lo son los plastisoles, las telas vinílicas, las aplicaciones a baja temperatura y cables.

Se debe realizar un estudio a fondo del proceso de producción de cada uno de los ésters y de las etapas de purificación, eliminando el uso de solvente, y teniendo en cuenta variables como la temperatura, la neutralización, la cantidad de agua (masa y frecuencia) usada en la extracción de las sales resultantes de la neutralización.

Aspectos como la biodegradabilidad e inocuidad de productos elaborados con los ésteres de isosorbida, y el efecto que su extracción genere sobre la salud, deben ser evaluados para establecer si presentan ventajas comparados con los plastificantes comerciales, por que el solo hecho de tratarse de productos biobasados, es importante pero no suficiente para garantizar la seguridad a las personas y al medio ambiente.





# Anexo.A. Hojas técnica de las materias primas.

## A.1. Ácido metano sulfónico de Arkema

<b>Propiedad</b>	<b>Especificación</b>
Ácido Metano sulfónico	69-75
Color APHA	<40
CLARIDAD	Claro libre de sólidos.
Sulfatos como SO <sub>4</sub> , ppm	<20
Oxidables, ppm	<20
Metil metasulfonato	<.1
Peso molecular calculado	96.1
Gravedad específica @ 20°C	1,345-1.360
hierro, ppm	< 1
Punto de congelamiento, °C	-60

## A2. Resina Lewatit® K2624 de Lanxess

<b>Propiedad</b>	<b>Especificación</b>
Ion H <sup>+</sup> /Pd <sup>2+</sup> gPd/L	1.0
Tamaño efectivo, mm	57-63
Área superficial BET, m <sup>2</sup> /g	40
Volumen de poro, cm <sup>3</sup> /g	0.6
Diámetro de poro, nm	65
Finos, %	< 5%
Capacidad total, eq/l	1.4
Rango de estabilidad térmica, °C	-20 – 140°C

### A.3. Isosorbida de Alfa Aesar

<b>Propiedad</b>	<b>Especificación</b>
Apariencia	Sólido pálido cristalino
Punto de fusión, °C.	58.1 – 61.3
Contenido de isosorbida, %	98.4
Contenido de Agua, %	0.46

### A.4. Sorbitol Analítico de Chem Service

<b>Propiedad</b>	<b>Especificación</b>
Contenido, %	98.

### A.5. BSTFA analítica de Alfa Aesar

<b>Propiedad</b>	<b>Especificación</b>
Índice de refracción @ 20°C	1.3831
Pureza (GC), %	99.1

### A.6. Ácido 2 etil hexánoico de BASF

<b>Propiedad</b>	<b>Especificación</b>
Pureza, %	>99.5
Agua, %	<0.1
Color APHA	7
Gravedad específica @ 20°C	0.903
Punto de Ebullición, °C	228°C
Solubilidad agua,	Baja
Valor Ácido, mgKOH/g	389.0

**A.7. Ácido Caprílico de P&G.**

<b>Propiedad</b>	<b>Especificación</b>
Punto de fusión, °C	3
Agua, %	<0.1
Color APHA	20
Gravedad específica @ 20°C	0.90
Punto de Ebullición ,°C	>232
Solubilidad agua,	Baja
Valor Ácido, mgKOH/g	154.

**A.8. Ácido propiónico de BASF**

<b>Propiedad</b>	<b>Especificación</b>
Pureza,%	>99.9
Agua, %	<0.1
Color APHA	7
Gravedad específica @ 20°C	0.990
Punto de Ebullición ,°C	140.85°C
Solubilidad agua,	Elevada
Valor Ácido, mgKOH/g	757

**A.9. Ácido Láurico de Emery.**

<b>Propiedad</b>	<b>Especificación</b>
Apariencia	Sólido granular
Pureza,%	>98
Valor Ácido, mgKOH/g	278 -282
Valor de Iodo, gI <sub>2</sub> /100g	<0.3
Gravedad específica @ 20°C	0.88
Punto de fusión ,°C	43.4

**A.10. APTS de Shinochem**

<b>Propiedad</b>	<b>Especificación</b>
Contenido de Activos,%	>95
Color APHA (40% en IPK)	<100
Contenido de ácido sulfúrico libre, %	<2.45
Punto de Ebullición ,°C	140.85°C
Solubilidad agua,	Elevada
Índice de acidez Ácido	280-320

**A.11. DEHP de Carboquímica S.A.S.**

<b>Propiedad</b>	<b>Especificación</b>
Aspecto	liquido
Color	incoloro
Olor	Imperceptible
Viscosidad dinámica, mpa 20°C	44-60 20°C
Gravedad especifica @ 25°C	0,980 – 0,988
Color APHA	máximo 35
Índice de refracción nd25°C	1,484-1,486
Valor ácido, mg KOH/g	< 0,07
Contenido de éster	>99,5
Contenido de agua	< 0,1%
Punto de ebullición	378-386°C

**A.11. ATBC de Carboquímica S.A.S.**

<b>Propiedad</b>	<b>Especificación</b>
Aspecto	liquido
Color	incoloro
Olor	Imperceptible
Viscosidad dinámica, mpa 20°C	35
Gravedad especifica @ 25°C	1.135 – 1.139
Color APHA	máximo 50
Índice de refracción nd25°C	1,440-1,442
Valor ácido, mg KOH/g	< 0,2
Contenido de éster	>99,5
Contenido de agua	< 0,1%





# **Anexo B. Determinación de sorbitol e isosorbida por cromatografía de gases**

La determinación cuantitativa de sorbitol e isosorbida es de gran importancia para el estudio de la reacción de deshidratación. El presente trabajo presenta un método para esta determinación por cromatografía de gases. La técnica incluye la preparación de trimetilsilil derivados de sorbitol e isosorbida usando como agente derivatizante bis, trimetilsilil tri-fluoro acetamida (BSTFA).

## **1. Introducción**

La isosorbida es un azúcar heterocíclico derivado de la glucosa por lo que se considera una materia prima de base biológica. Debido a su rígida estructura molecular y centros quirales tiene diversas aplicaciones que van desde los productos farmacéuticos y aditivos para alimentos hasta surfactantes, polímeros plastificantes y materiales cosméticos.

El producto de la deshidratación de sorbitol es una mezcla compleja que contiene isosorbida, el sorbitol que no reaccionó y varios productos intermedios de los cuales los más representativos son el 1,4 sorbitán y el 2,5 manitan. Para estudiar esta reacción es muy importante contar con técnicas que permitan realizar el seguimiento de la reacción para determinar el rendimiento y la conversión de esta. A pesar de esta evidente necesidad, no son muchas las publicaciones acerca del tema. Las técnicas de seguimiento que se conocen para este fin son: el análisis por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y el análisis por cromatografía de gases (GC), siendo la primera la más común, debido a que los compuestos a determinar tienen baja volatilidad lo que representa dificultades para el análisis por cromatografía gaseosa. El análisis por índice de hidroxilo es conocido y existen variedad de métodos para realizarlo. Sin embargo, a pesar de que este método puede brindar una buena aproximación del número de grupos OH presentes en la mezcla, tiene una gran incertidumbre debido a la gran cantidad de

compuestos que pueden estar presentes en la mezcla analizada, por lo que generalmente debe ir acompañado de otra técnica. Además el tiempo de análisis es prolongado, es muy sensible a pequeños cambios en la metodología e implica el uso de sustancias altamente tóxicas como la piridina.

Para la determinación exitosa de sustancias poco volátiles por cromatografía de gases es necesaria la preparación de derivados más volátiles por medio del uso de agentes que bloquean los grupos funcionales, entre estos los más utilizados son los agentes sililantes de los cuales los más comunes son los llamados agentes Trimetil Sililantes (TMS).

En este documento se presenta una técnica para el seguimiento de la reacción de deshidratación de sorbitol por cromatografía de gases, por medio de la determinación de los derivados trimetilsilil de sorbitol e isosorbida, Se presenta una técnica para la preparación de los derivados y su posterior análisis por cromatografía de gases.

## **2. Equipos, material, y reactivos**

### **2.1. Equipos**

Se usaron los siguientes equipos: Cromatografo Shimatzu 2014 (Tokyo, Japon) con auto muestreador AOC201, inyector Split spitless, detector de ionización de llama (FID), columna ZB-5MSi, espesor de película 0.25  $\mu\text{m}$ , longitud 30.0 m, diámetro 0.25 mm y una balanza analítica de resolución 0,1 mg. (Columbia,USA).

### **2.2. Reactivos**

Se emplearon los siguientes estándares y reactivos: isosorbida 98% grado reactivo y BSTFA 98% grado reactivo marca Alfa Aesar (Heysham, Inglaterra), sorbitol 99.% grado analítico marca Chemservice (West Chester,EEUU), dimetil formamida 99% grado analítico de Panreac (Barcelona, España) y dimetil 2 pirrolidona(GC), pureza 99.5%, proveniente de Merk (Darmstadt, Alemania).

### **3. Metodología.**

El punto de partida para el desarrollo de la técnica se basó en las condiciones reportadas por Marinkovic (1996), quien estudió la aparición de isosorbida por la descomposición de 5- mononitrato de isosorbida, sustancia empleada como agente activo en medicamentos vasodilatadores coronarios. La metodología general empleada para el desarrollo del método cromatográfico consistió de las siguientes etapas: ajuste de las condiciones de derivatización de las muestras, ajuste de los parámetros del equipo, selección del estándar interno, determinación de los tiempos de retención y de las curvas de calibración de las sustancias patrón, y la determinación del error del método.

#### **3.1. Determinación de las condiciones de derivatización:**

Se realizó una serie de experimentos que permitieron definir la temperatura, el tiempo y el exceso de agente sililante apropiados para la reacción de formación de los derivados. Se realizaron análisis cromatográficos sucesivos a distintos tiempos de reacción y cantidades de agente hasta obtener como respuesta picos de área constante, simétrico para las dos sustancias analizadas.

#### **3.2. Ajuste de los parámetros de la técnica**

Se probaron diferentes relaciones de división de flujo en el inyector y diferentes perfiles de temperatura y velocidad de calentamiento, hasta encontrar aquellas que permitieron obtener una buena señal de respuesta y una buena resolución de los picos a un tiempo moderado de análisis, que no supero los 15 minutos por cada ensayo.

#### **3.3. Selección del estándar interno**

Se decidió realizar el análisis cromatográfico por el método del estándar interno, con el fin de corregir el error asociado con el volumen inyectado y la fluctuación del detector. La sustancia seleccionada fue 2 dimetil pirrolidona, que tiene como ventajas: no reaccionar con el agente sililante, tener una respuesta cromatográfica similar a las sustancias a

analizar, buena resolución y menor tiempo de retención, en comparación con otros estándares internos evaluados, como dioctil ftalato, ácido benzoico y fenol.

### **3.4. Determinación de los tiempos de retención:**

Una vez seleccionadas las condiciones de preparación de las muestras, y ajustados los parámetros del equipo, se realizaron cromatografías con los patrones y se determinó el tiempo a la cual presenta la señal.

### **3.5. Determinación de la curva de calibración**

Para la realización de la curva de calibración se prepararon tres soluciones variando la concentración de sorbitol e isosorbida. La tabla 1

Tabla B.1. Cantidades requeridas para preparación de curva de calibración.

<b>NIVEL</b>	<b>SORBITOL (mg)</b>	<b>ISOSORBIDA (mg)</b>	<b>BSTFA (mg)</b>
1	5	50	87.41
2	25	25	93.23
3	50	5	169.58

### **3.6. Determinación de la repetibilidad y del error.**

Cada una de las determinaciones se realizó por duplicado y se realizó un análisis estadístico de varianza:

## 4. Resultados:

### 4.1. Preparación de muestras para análisis

Solución Estándar interno: Pesar 300mg de EI (Dimetil 2 Pirrolidona) y aforar a 50 ml con DMF.

La metodología para la preparación de muestras problemas se presenta a continuación:

- Pesar en balanza analítica alrededor de 25 mg en un matraz aforado de 10 ml.
- Agregar con pipeta aforada 2 ml de solución de Estándar interno.
- Aforar solución a 10 ml con DMF.
- Llevar 1.5 ml aprox. de cada una de las soluciones preparadas a un vial.
- Agregar aproximadamente 85 mg de BSTFA al vial.
- Dejar reaccionar por 20 min a 100°C.
- Analizar muestras por cromatografía gaseosa según condiciones expuestas en la tabla2.

La preparación de las muestras para análisis se hace de manera similar a los puntos de la curva de calibración, la cantidad de muestra se definió de tal manera que se minimice el error y se garantice que los resultados estén en el rango de elaboración de la curva. La cantidad de BSTFA se calculó para un porcentaje de 100% de sorbitol con una relación 2:1 con respecto a la estequiométrica.

### 4.2. Técnica cromatográfica

Las condiciones utilizadas para en el cromatografo para el análisis se presentan en la tabla B.2.

Tabla B.2. Condiciones del método de cromatografía.

Parámetros de inyección	
Auto inyector	AOC201
Volumen inyección (µl)	0.2
Modo	Split
Temperatura de Inyector(°C)	175
Parámetros del horno	
Columna	ZB-5MSi
Gas de Arrastre	N2/Air

Flujo de Columna		31.3 mL/min
Relación de Split		0.4
Temperatura (°C)	Rampa (°C/min)	Mantiene (min)
60	****	2
300	30	5

Continuación Tabla B.2.

### 4.3. Curvas de calibración.

El cromatograma comparativo de las tres soluciones se presenta en la Figura 1. Se observan claramente tres picos, el primero a 6.49 minutos, que corresponde al estándar interno, el segundo a 8,96 minutos que corresponde a la isosorbida y el tercero a los 10.77 minutos, al sorbitol.

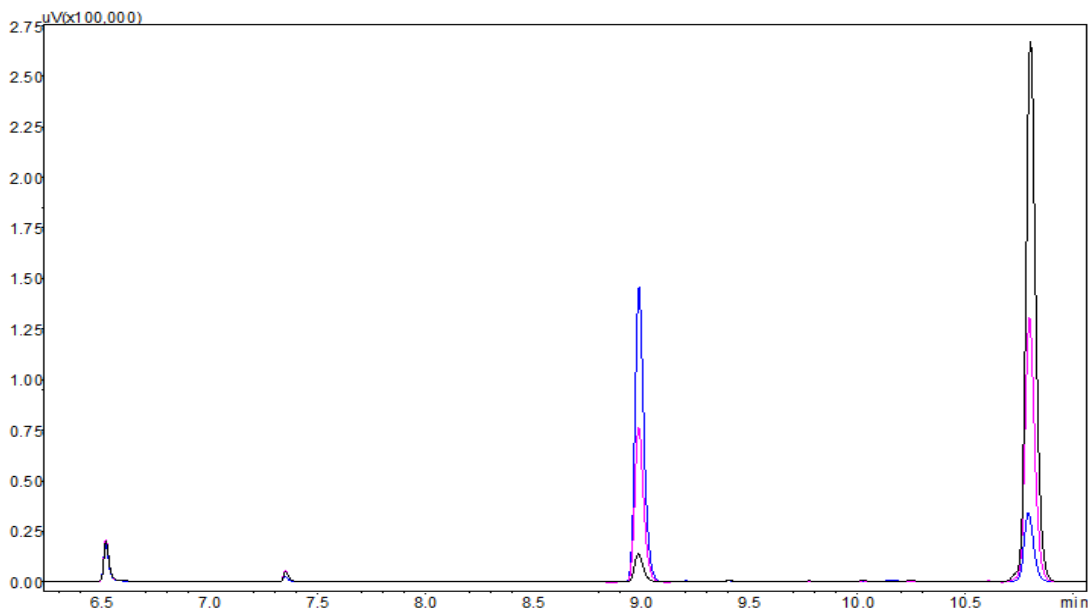


Figura B.1. Cromatograma del Estándar interno (Dimetil 2 Pirrolidona ,6.49 min), Derivado TMS de isosorbida (8.96min) y derivado TMS de sorbitol.(10.77 min). Las tres curvas corresponden a los niveles 1 2 y 3 respectivamente de la curva de calibración según la tabla 1.

Con los datos obtenidos de la integración de los picos se realizaron curvas de la relación de la relación de áreas de sustancia al área de estándar interno en función de la relación masa de sustancia a la masa de estándar interno. Para las dos sustancias los datos se ajustaron a una función lineal y en la figura 2 se presentan las curvas correspondientes con un coeficiente de correlación  $R^2$  de 0.998.

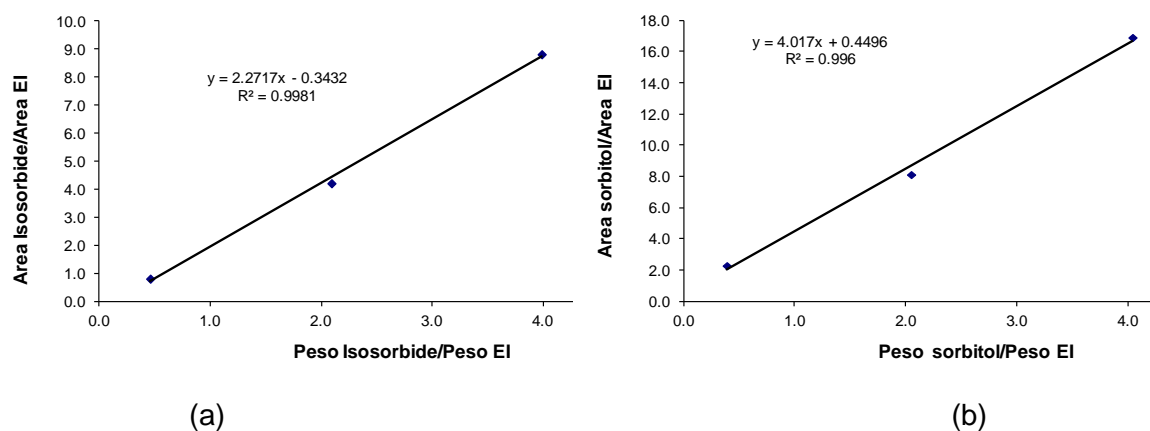


Figura B.2. Curvas de calibración para la determinación de la composición por cromatografía de gases de isosorbida (a) y sorbitol. (b) por el método del estándar interno (EI).

#### 4.4 Metodología para la obtención, cálculo y expresión de resultados

Una vez realizado el análisis, se usan las ecuaciones 1 y 2 para calcular la masa de cada componente de la mezcla de reacción.

$$\frac{A_i}{A_{ei}} = 2.147 \left( \frac{M_i}{M_{ei}} \right) - 0.2 \quad \text{Ecuación 1}$$

$$\frac{A_s}{A_{ei}} = 4.017 \left( \frac{M_s}{M_{ei}} \right) + 0.449 \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde  $A_i$ ,  $A_s$  y  $A_e$  son las Áreas de respuesta para la isosorbida sorbitol y estándar interno respectivamente,  $Me_i$ , es la cantidad de estándar interno, que es un dato registrado al inicio de la preparación de la muestra.

Una vez obtenidas las masas de sorbitol e isosorbida se procede a calcular el porcentaje en peso del sorbitol, la isosorbida y de los componentes no identificados ni estandarizados, con ayuda de las la ecuaciones 3, 4 y 5

$$C_s = 100 \left( \frac{M_s}{M_m} \right) \quad \text{Ecuación 3}$$

$$C_{is} = 100 \left( \frac{M_{is}}{M_m} \right) \quad \text{Ecuación 4}$$

$$C_{otros} = 100 - C_s - C_{is} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde  $C_s$ ,  $C_{is}$  y  $C_{otros}$  son las composiciones másicas de sorbitol, isosorbida y de los otros componentes,  $M_m$  es la masa de la muestra inicial, registrado al inicio de la preparación de la muestra.

#### 4.4. Repetibilidad y error del método.

Todo el procedimiento para la elaboración de la curva se realizó por duplicado y en la tabla B.3 se muestran los valores de concentración de isosorbida y sorbitol reales calculados a partir de las cantidades adicionadas a cada muestra y se compara contra las cantidades de isosorbida y sorbitol calculadas por medio de la metodología desarrollada.

Tabla B.3. Concentraciones de isosorbida y sorbitol reales y calculadas por medio de la técnica de cromatografía de gases.

Nivel	Sorbitol real (%)	Isosorbida real (%)	Sorbitol Calculado (%)	Isosorbida calculado (%)	Error Sorbitol (%)	Error isosorbida (%)
1	8.92	91.08	9.2	92.84	3.7	1.9
2	49.50	50.50	50.9	49.56	2.9	1.8
3	89.84	10.16	98.3	10.39	9.4	2.2
3	91.15	8.85	90.4	9.25	0.8	4.5
2	49.12	50.88	51.1	48.78	4.1	4.1
1	9.45	90.55	9.7	91.46	3.5	1.0
<b>Error promedio</b>					<b>4.09</b>	<b>2.62</b>

Se puede observar que el error promedio del sorbitol es (4.09%) mayor que el de la isosorbida que es solo de 2.62%, y que en las cantidades a evaluar las muestras de 25 mg de isosorbida el error es el menor

La repetitividad de la curva de calibración se calculó por medio de un análisis de varianza (Anova) y con ayuda de la metodología descrita por Senar (Senar, 2010) (1999), Los resultados para este análisis se presentan en la tabla 4 para el sorbitol y 5 para isosorbida.

Tabla B.4. Análisis de varianza para el cálculo de la respetabilidad y error de la medida del sorbitol.

Fuente de variación	Suma de cuadrados de la variación	Grados de libertad	Media de cuadrados	F
Entre tratamientos	7200.14	2	3600.0	341.39
intra tratamientos	31.635	3	10.545	
<b>Total</b>	<b>7231.77</b>	<b>5</b>	<b>1446.3</b>	
<b>Repetibilidad</b>	<b>0.995</b>			
<b>Error de medida</b>	<b>0.0043</b>			

Tabla B.5. Análisis de varianza para el cálculo de la respetabilidad y error de la medida de la isosorbida.

<b>Fuente de variación</b>	<b>Suma de cuadrados de la variación</b>	<b>Grados de libertad</b>	<b>Media de cuadrados</b>	<b>F</b>
Entre tratamientos	6986.2	2.0	3493.1	1043.28
Intra tratamientos	10.0	3.0	3.3	
<b>Total</b>	<b>6996.2</b>	<b>5.0</b>	<b>1399.2</b>	
<b>Repetibilidad</b>	<b>0.999</b>			
<b>Error medio</b>	<b>0.0014</b>			

La respetabilidad para el sorbitol y de la isosorbida es muy cercana a 1 (0.995 y 0.999) lo cual es un indicativo de que la medida es repetible y el error de medida es bajo.

## 5. Conclusiones

Es posible cuantificar sorbitol e isosorbida con una alta confiabilidad por cromatografía de gases por medio del análisis de los derivados TMS, usando como agente derivatizante BSTFA.

Los datos se ajustaron con coeficientes de correlación de  $R^2 = 0.998$  para las 2 sustancias, indicando la linealidad para un intervalo de trabajo entre 5 y 50 mg.

El método ofrece una buena repetibilidad de los resultados para muestras en el intervalo de análisis y un bajo error de medida.

---

## 8. Bibliografía

- [1] BATHIA K.. Recovery and purification of anhydrosugar alcohols from a vapor stream [Patente] : 6,867,296 B2. - Estados Unidos, 15 de Marzo de 2005.
- [2] BATHIA K. Simultaneous reaction and separation process for the manufacture of dianhydro sugar alcohols [Patente] : 6,818,781 B2. - Estados Unidos, 16 de Noviembre de 2004.
- [3] BELL, Carr, Krantz. Hexitol Anhydrides.1 The Structure of Isosorbide, a Crystalline Dianhydrosorbitol [Journal] // Journal of the American Chemical Society. - junio 1946. - 44. - p. 862.
- [4] BOCCHI G. J. "The U.S. Vinyl Market and The Impact of Political Toxicology on Plastics Producers" [Conferencia] // Fourth Andean Conference – PVC and Sustainability . - Bogotá : [s.n.], 2010.
- [5] BRAUN D. Poly(vinyl chloride) on the way from the 19th century to the 21st century. [Journal] // J. Polym. Sc.i Part A Polym. Chem.. - 2004. - 42. - págs. 578-86.
- [6] BROWN K. R. Monoesters of Inner Ethers of Hexahidric Alcohols [Patent] : 2,322,820. - Estados Unidos, 1943.
- [7] BROWN K. R. Partial Esters of ethers of polyhydroxylic compounds [Patent] : 2,322,821. - Estados Unidos, 1943.
- [8] CALVIN E. "Plasticizer Market Update" [Conferencia] // 22nd Annual Vinyl Compounding Conference. - [s.l.] : BASF corporation, 2011.
- [9] CARBOQUÍMICA S.A.S. CarboQuímica S.A. [En línea]. - 8 de Febrero de 2010. - 8 de Febrero de 2010. - <http://carboquimica.com.co/Productos/plastificantes.asp#>.
- [10] CENTI Gabriele. Catalytic Applications in the production of next generation biofuels and bio-based chemicals [Archivo PDF]. - Trieste : ICS-UNIDO, 2009.

- 
- [11] Centro de Información de Medicamentos de la Universidad Nacional de Colombia. Ftalatos y soluciones parenterales atemperadas en Microondas [Archivo PDF]. - Bogotá : Universidad Nacional de Colombia, 2008.
- [12] CERESTAR B. Phthalate replacing plasticisers based on sugar polyols [Archivo PDF]. - [s.l.] : Cerestar Public Report, 2004.
- [13] CHIellini, et. al. Biorelated Polymers, Sustainable Polymer Science and Technology [Book] / ed. Chiellini Emo [et al.]. - New York : Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2001.
- [14] CORMA A., Iborra S., Vely A. Chemical routes for the transformation of Biomass into chemicals [Journal] // Chem. Rev.. - 2007. - 107. - pp. 2411-2502.
- [15] CORSARO Antonino, et al. Microwave-assisted Chemistry of Carbohydrates [] // Current Organic Chemistry. - 2004. - 8. - págs. 511-538.
- [16] FEIGAL D. W. Jr. FDA Public Health Notification: PVC Devices Containing the Plasticizer DEHP [En línea]. - U.S. Food and Drug Administration, Julio 12, 2002. - Febrero 8, 2010. - [http://www.fda.gov/MedicalDevices/Safety/AlertsandNotices/PublicHealth Notifications/ ucm062182.htm](http://www.fda.gov/MedicalDevices/Safety/AlertsandNotices/PublicHealthNotifications/ucm062182.htm).
- [17] FENOUILLOT F., et al. Polymers from renewable 1,4:3,6-dianhydrohexitols (isosorbide, isomannide and isoidide): A review [Journal]. - Paris : Progress in Polymer Science, 2010. - 35.
- [18] FLECHE G., et al. Method for purifying at least one internal dehydration product of a hydrogenated sugar [Patente] 7.122.661 B2. - USA, octubre 17, 2006.
- [19] FUERTES P., Wyart H. Method for preparing dianhydrohexitol diester compositions. [Patente] : WO 2006/103338 A1. - Internacional, 5 de Octubre de 2006.
- [20] GALLEZOT P. Alternative Value Chains for Biomass Conversion to Chemicals [Publicación periódica]. - [s.l.] : Top catal, 2010. - 1209-1213 : Vol. 53.
- [21] GALLEZOT P. Catalytic routes from renewables to fine chemicals [Journal] // Catal. Today. - 2007. - 121. - pp. 76-91.
- [22] GIACOMETTI J., Milin C., Wolf N. Monitoring the esterification of sorbitol and fatty acids by gas chromatography [Journal]. - Zagreb, Croatia : Journal of chromatography A, 1995. - 704.
- [23] GREENFACTS. Consejo Científico sobre los Ftalatos [En línea]. - Greenfacts, 2005. - 8 de Febrero de 2010. - <http://www.greenfacts.org/es/dinp-didp/dinp-didp-greenfacts.pdf>

- 
- [24] GREENTECH. Platform Bio-based Bussines, Roquette: New Industrial production of Isosorbide [Archivo PDF] = GreenTech Newsletter. - [s.l.] : Greentech, 2007. - 10. - Vol. 4.
- [25] GURGEL M., et al. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review [Journal]. - Campiñas Brasil : European Polymer Journal, 2010. - 254-263 : Vol. 47.
- [26] HAAS T., et al. Process for the production of five-membered or six-membered cyclic ethers, in particular of anhydropolyols [Patente] : 6,013,812. - Estados Unidos, 11 de Junio de 2000.
- [27] HARTMANN L.A. Purification of Isosorbide [Patente] : 3,160,641. - Estados Unidos, 8 de Diciembre de 1964.
- [28] HOCKETT R.C., et al. Hexitol Anhydrides. The Structure of Isosorbide, a crystalline Dianhydrosorbitol. [Journal] // J. Am. Che. Soc.. - Junio 1946. - Vol. 68. - pp. 927-930.
- [29] HOLLADAY J. E., et al. Two-stage dehydration of sugars [Patent] : 7,615,652 B2. - Estados Unidos, Noviembre 10, 2009.
- [30] KAMM B., Gruber P. and Kamm M. Biorefineries: Industrial Processes and Products [libro]: WILEY, 2006.
- [31] KUNZ M., Kowalczyk. [Patente] : 10486538. - Estados Unidos, 2004.
- [32] LIMOUSIN C., et al. Synthesis of Benzoil and Dodecanoyl derivatives from protected carbohydrates under focused microwave Irradiation. [Journal] // Tetrahedron. - 1998. - 54. - pp. 13567-13578.
- [33] LIU A., Lockett C. Sorbitol Conversion Process [Patente] : 2008/0249323 : Aplicación. - Estados Unidos, 9 de Octubre de 2008.
- [34] LUITJES H., Jansen J. Bicyclooctane derivatives as plasticizers [Patente] : 6,395,810 B1. - Estados Unidos, 28 de Mayo de 2002.
- [35] MALHOTRA S.V., et al. Applications of Corn-Based Chemistry [Journal] // The Bridge. - [s.l.] : National Academy of Engineering, 2007. - 4 : Vol. 37.
- [36] MARINKOVIC V., et al. Gas chromatography-mass spectrometry study of isosorbide 5-mononitrate stability [Journal]// Journal of Chromatography. - Belgrado, Yugooslavia : [s.n.], 1996. - pp. 286-288.
- [37] MARTÍNEZ Dario. Producción de ésteres de poliglicerol y evaluación de diferentes formulaciones como plastificante de PVC [Libro]. - Bogotá : Tesis para optar por el título de Magister en ingeniería Química. Universidad Nacional De Colombia., 2010.

- [38] MEJÍA A. "Perspectivas del mercado del PVC" [Conferencia] // IV Conferencia Andina "PVC y Sustentabilidad". - Bogotá : Mexichen Resinas, 2010.
- [39] MOORE K., et al. Process for the producción of anhydro sugar Alcohols [Patente].6,849,748 – Estados Unidos , noviembre 14, 2008.
- [40] NOORDOVER B., et al. Biobased step-growth polymers in powder coating applications [Journal] // Progress in Organic Coatings. - 2009. - 65. - pp. 187-196..
- [41] Parlamento Europeo DIRECTIVA 2005/84/CE Del Parlamento Europeo Y Del Consejo [Journal] // Diario Oficial de la Unión Europea. - 2005. - pág. 344.
- [42] PETIT S., Fouquay S., Bernard D. Phosphoric esters of alkyl or acyl dianhydro-1,4:3,6-D-Glucitol. Preparation process and uses thereof. [Patente] : 5,837,669. - Estados Unidos, 17 de Noviembre de 1998.
- [43] Primary Information Services Primary Information Services [En línea]. - 5 de octubre de 2010. - <http://www.primaryinfo.com/projects/sorbitol.htm>.
- [44] RAHMAN M., Brazel C. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges [Journal]. - Tuscaloosa, USA. : Preogress in Polymer Science., 2004. - 1223-1248 : Vol. 29.
- [45] RAQUEZ J.M., Deleglise, Lacrampe. Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: a critical review [Journal]. - [s.l.]: Progress in Polymer Science, 2008. - Vol. 2010.01.20.
- [46] RUPP-DAHLEM. The BioHub Program [Archivo PDF]. - [s.l.] : Roquette, 2007.
- [47] SCHERECK D. and McKinley M. Dianhydrosugar Production [Patent] : 12421514. - Estados Unidos, 2009.
- [48] Senar J. La medición de la repetibilidad y el error en la medida [Journal] // Museu de Zoologia. - 2010. - p. 593.
- [49] SHAY F., Skilling s. and W. Stafford. Identification of Polyhydric Alcohols in Polymeric Esters [Journal]. - [s.l.] : Anaytical Chemistry, 1954. - Vol. 26.
- [50] Sicex sicex trade intelligence sistem [En línea]. - 20 de 11 de 2010. - <http://www.sicex.com/sisduan/>
- [51] Sigma-Aldrich catalogo de productos [Libro]. - 2010.
- [52] SILVA E. Producción de poliglicerol [Libro]. - bogotá : Tesis de Pregrado para obter por el título de ingeniero Químico Universidad Nacional de Colombia, 2008.

- 
- [53] SKOOG D., West D. Análisis Instrumental 2 edición [Book]. - [s.l.] : McGraw-Hill, 1990.
- [54] SOLTZBERG S. Hexide Diesters [Patente] : 2,387,842. - USA, 30 de Octubre 30 de 1945.
- [55] STEENWIJK J., et al. Long-term heat stabilization by (natural) polyols in heavy metal- and zinc-free poly(vynil chloride) [Journal] // Polymer Degradation and Stability. - 2006. - 91.
- [56] STOSS P., Hemmer R. 1,4:3,6-Dianhydrohexitols [Journal] // Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry. - [s.l.] : ed. Horton Derek. - Illertissen : Academic Press, 1991. - Vol. 49
- [57] SUÁREZ O. Producción y Modelamiento de gliceril esterres como plastificantes para PVC. [Libro]. - Bogotá :tesis para optar por el título de doctor en ingeniería - ingeniería química Universidad Nacional de Colombia., 2011.
- [58] Tate&lyle. Pagina de productos Tyte and lyle [En línea]. - 10 de octubre de 2010. - [www.tate-lyle.co.uk/NR/rdonlyres/.../Espanol\\_Sorbitol.pdf](http://www.tate-lyle.co.uk/NR/rdonlyres/.../Espanol_Sorbitol.pdf) .
- [59] VAN ES, Frissen A., Luitjes H. Synthesis of anhydroglycitol esters of improved colour. [Patente] : 6,693,209 B2. - USA., Febrero 17, 2004.
- [60] VAN HAVEREN J., et al. Resins and additives for powder coatings and alkyd paints, based on renewable resources [Journal] // J. Coat. Technol. Res.. - 2007. - 2 : Vol. 4. - pp. 177-186.
- [61] VAN RHIJN Wim M. [et al.] Sulfonic acid functionalised ordered mesoporous materials as catalysts for condensation and esterification reactions. [Publicación periódica]. -
- [62] WERP T., T. Werpy G. Petersen, A. Aden, J. Bozell, J. Holl Top Value Added Chemicals from Biomass, vol. 1 [Book]. - Oak Ridge, TN, : U.S. Department of, 2004. - Vol. 1.
- [63] WYPYCH G. HANDBOOK OF Plasticizers [Libro]. - Toronto : ChemTec Publishing, 2004.
- [64] ZHANG X., et al. Sorbitol Conversion Over Solid Acid Catalysts [Journal]. - Richland, USA. : Pacific Northwest National Laboratory, 2003.