

Generación de un modelo para la determinación del Tiempo de Estabilidad Térmica en mezclas de PVC que incluyan estabilizantes térmicos biobasados

Juan David Valdiri Palacios, Ingeniero Químico

Informe técnico presentando para optar al título de Magister en Ingeniería de Procesos y Sistemas Industriales

Directora:

Nubia Yineth Piñeros Castro, Ingeniería Química, MSc, PhD, Profesora Titular  
Universidad Jorge Tadeo Lozano

Maestría en Ingeniería de Procesos y Sistemas Industriales

Facultad de Ciencias Naturales e Ingeniería

Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano

2023

## Contenido

1. RESUMEN.....	iv
2. INTRODUCCIÓN.....	iv
3. OBJETIVOS .....	vii
3.1. Objetivo Principal:.....	vii
3.2. Objetivos Específicos:.....	vii
4. DESARROLLO METODOLOGÍA.....	vii
5. RESULTADOS.....	xiii
6. CONCLUSIONES.....	xix
7. RECOMENDACIONES.....	xx
8. AGRADECIMIENTOS.....	xx
9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	xx

Lista de Tablas:

Tabla 1. Resultados búsqueda bibliográfica estabilizante biobasados para PVC. ....	vii
Tabla 2. Formulación mezclas RSO / ERSO .....	ix
Tabla 3. Condiciones de análisis de estabilidad térmica RSO / ERSO .....	ix
Tabla 4. Condiciones generación de Films RSO / ERSO .....	ix
Tabla 5. Formulación mezclas Mirceno y derivados.....	ix
Tabla 6. Condiciones Estabilidad Mirceno y derivados.....	x
Tabla 7. Matriz de análisis de comportamiento de estabilizantes derivados de RSO.....	xii
Tabla 8. Matriz de análisis de comportamiento de estabilizantes derivados de Mirceno. ....	xii
Tabla 9. Resumen de ajuste de datos RSO.....	xiv
Tabla 10. ANOVA para modelo Lineal RSO. ....	xiv
Tabla 11. Ecuación Tiempo de Estabilidad para estabilizantes derivados de RSO. ....	xv
Tabla 12. Resumen de ajuste de datos RSO para Tiempo de inducción. ....	xvi
Tabla 13. Resumen de ajuste de datos para Tiempo de inducción para estabilizantes derivados de Mirceno.....	xvi
Tabla 14. ANOVA para modelo Cuadrático Tiempo de estabilidad en mezclas con Mirceno. ....	xvii
Tabla 15. Ecuación cuadrática Tiempo de Estabilidad para estabilizantes derivados de Mirceno. ....	xvii

Lista de Figuras:

Figura 1. Aplicaciones de PVC en EU. ....	v
Figura 2. Estructura molecular del PVC en el proceso de polimerización. ....	vi
Figura 3. Superficie 3D Modelo Lineal RSO Tiempo de Estabilidad .....	xv
Figura 4. Superficie 3D Modelo Cuadrático Tiempo de Estabilidad - 1 .....	xviii
Figura 5. Superficie 3D Modelo Cuadrático Mirceno Tiempo de Estabilidad.....	xix

## 1. RESUMEN

El presente informe técnico aborda la importancia de la estabilidad térmica en el policloruro de vinilo (PVC) y la creciente necesidad de optimizar la eficacia de los estabilizantes térmicos, especialmente en el contexto de la creciente conciencia ambiental. Se destaca la versatilidad del PVC en una amplia gama de aplicaciones, impulsando la demanda global y, simultáneamente, los desafíos ambientales asociados.

El objetivo principal es presentar un modelo para determinar el comportamiento de la estabilidad térmica de mezclas de PVC ante la inclusión de estabilizantes térmicos biobasados, considerando variables como la parte orgánica, el metal estabilizante y la temperatura. Se enfatiza la importancia de establecer relaciones claras entre la dosis de estabilizante y el tiempo de vida estimado de los productos de PVC, abordando tanto la eficacia técnica como los impactos ambientales.

La construcción de los modelos se basó en información teórica y datos experimentales reportados, esta integración contribuyó a una representación más precisa de la estabilidad térmica de mezclas de PVC con estabilizantes térmicos biobasados, según la información encontrada, se generaron modelos para el análisis del comportamiento de estabilizantes derivados de Mirceno y de Aceitre de Semilla Caucho (RSO).

Los modelos desarrollados proporcionan una base para futuras investigaciones y aplicaciones prácticas en la mejora de la estabilidad térmica en productos de PVC que involucren estabilizantes biobasados, se debe tener en cuenta que para utilizar de manera correcta estas herramientas de formulación se debe determinar el tipo de parte orgánica y metal que formen el complejo estabilizante, ya que, dependiendo de ello, los valores establecidos en el modelo deberán variar.

## 2. INTRODUCCIÓN

El uso generalizado del policloruro de vinilo (PVC) en una variedad de aplicaciones industriales y de consumo ha sido un motor significativo para el desarrollo económico y la innovación en todo el mundo. Sin embargo, la estabilidad térmica del PVC es un aspecto crítico que determina su tiempo de vida útil y rendimiento en diversas condiciones de aplicación. Para abordar este desafío, se ha avanzado hacia el desarrollo de estabilizantes térmicos bio-basados como alternativas sostenibles y ambientalmente amigables a los estabilizantes convencionales.

Este informe técnico se centra en la generación de un modelo para la determinación del tiempo de estabilidad en mezclas de PVC que contengan estabilizantes biobasados en su matriz. A medida que la conciencia ambiental y las regulaciones se intensifican, existe una creciente necesidad de entender y optimizar la eficacia de estos nuevos estabilizantes, considerando tanto la estabilidad térmica del PVC como los impactos ambientales asociados.

El PVC se encuentra entre los polímeros más utilizados en el mundo, el uso global del PVC como resina para producción supera los 40 millones de toneladas al año, cantidad que continúa en crecimiento (cerca al 3% anualmente) especialmente en países en vías de desarrollo (European Council of Vinyl Manufacturers, 2022). Su versatilidad se debe, en parte, a la capacidad de modificar sus propiedades mediante la adición de estabilizantes térmicos que mejoran su resistencia a la degradación causada por el calor y la luz.

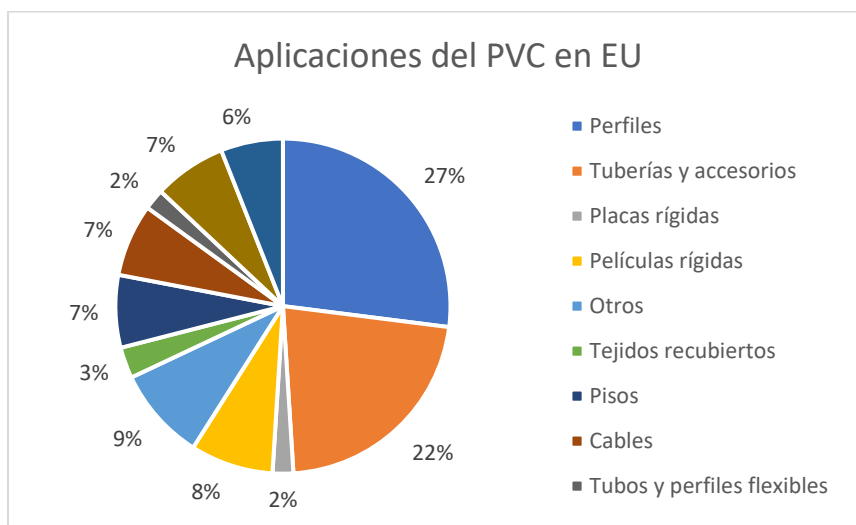


Figura 1. Aplicaciones de PVC en EU.

Tomado de Consejo Europeo de Productores de Vinilo, <https://pvc.org/pvc-applications/>

Con el aumento de la demanda global de productos con PVC, es fundamental comprender y mejorar la eficiencia de los estabilizantes térmicos utilizados para prolongar la vida útil del PVC y reducir los impactos ambientales asociados con su producción, uso y disposición final.

Datos recientes indican que el PVC se encuentra en una amplia gama de productos, desde tuberías y perfiles hasta revestimientos y productos de consumo. A medida que la producción y el consumo de productos con PVC aumentan, también lo hacen los desafíos ambientales asociados con la gestión de residuos y la necesidad de mejorar la sostenibilidad del ciclo de vida.

En el procesamiento de PVC, también llamado polimerización, el polímero se ve sometido a cambios de temperatura, dichos cambios causan inestabilidad en el polímero, afectando la linealidad de las cadenas, una cadena lineal, formada correctamente se puede observar en la Figura 2.

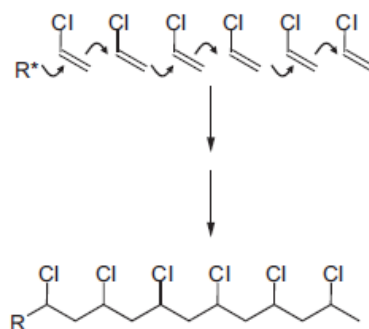


Figura 2. Estructura molecular del PVC en el proceso de polimerización.

Tomado de PVC Stabilizers. por M. Schiller, 2015, Carl Hanser Verlag GmbH & Co

En el proceso de polimerización por radicales libres pueden ocurrir distintos eventos que afectan la estabilidad del PVC lo que genera degradación, una de ellas la degradación térmica del PVC también llamada deshidrocloración, que se produce por la formación de ácido clorhídrico (HCl), el cual se libera en el proceso de calentamiento y transformación del PVC, este proceso genera que la cadena presentada en la Figura 2 no se mantenga lineal y en cambio, se presenten enlaces libres o reacciones con otras moléculas presentes en el medio o cadena. Sin la intervención de un estabilizante térmico, ocurre la formación de HCl y de cadenas de polieno de forma espontánea; esta reacción produce que el PVC presente diferentes defectos, como lo son puntos negros o un amarillamiento superficial que a medida que la cantidad de HCl se libera pasaría a un tono rojo y finalmente negro, donde ocurriría un quemado del PVC (Schiller, 2015).

En este contexto, los estabilizantes térmicos bio-basados emergen como una alternativa prometedora para abordar estos desafíos, ofreciendo la posibilidad de mantener el rendimiento del PVC mientras se reduce la dependencia de compuestos químicos tradicionales con impactos ambientales significativos.

El objetivo principal de este informe técnico es presentar un modelo que permita determinar el comportamiento de la estabilidad térmica (tiempo de estabilidad) ante la inclusión de estabilizantes térmicos bio-basados en mezclas de PVC y el comportamiento general del tiempo de estabilidad térmica ante cambios de partes orgánicas y/o metales estabilizantes. Este modelo se basa en una evaluación rigurosa de la estabilidad térmica del PVC y busca establecer relaciones claras entre la dosis de estabilizante, el tipo y el tiempo de vida estimado de los productos de PVC.

A través de este análisis, se espera proporcionar a la industria y a los formuladores de PVC una herramienta valiosa para optimizar el rendimiento y la sostenibilidad de productos basados en PVC, contribuyendo así a la promoción de prácticas más respetuosas con el medio ambiente en la producción y uso de estos materiales.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivo Principal:

- Generar un modelo que represente la estabilidad térmica en mezclas de PVC, considerando variables de proceso dentro de las cuales se encuentra la dosis de estabilizante biobasado.

#### 3.2. Objetivos Específicos:

- Documentar distintas investigaciones reportadas acerca de aditivos bio-basados (estabilizantes térmicos) con el fin de determinar variables de proceso y de respuesta, a considerar en el modelo.
- Establecer el modelo de la estabilidad térmica en mezclas de PVC, utilizando variables reportadas en la literatura y utilizando como insumo datos experimentales reportados.

### 4. DESARROLLO METODOLOGÍA

#### 4.1. Documentación y generación de Matriz de datos:

En la primera etapa del desarrollo se realizó la búsqueda de distintas investigaciones reportadas acerca de aditivos bio-basados (estabilizantes térmicos) con el fin de determinar variables de proceso y de respuesta, a considerar en el modelo de optimización, esto, se realizó de la siguiente manera:

##### 4.1.1. Búsqueda bibliográfica de artículos en bases de datos:

Mediante el empleo de diferentes motores de búsqueda y bases de datos se realizó la búsqueda y recopilación de información acerca de estabilizantes térmicos biobasados para mezclas de PVC, algunas de las referencias encontradas se presentan a continuación:

Tabla 1. Resultados búsqueda bibliográfica estabilizante biobasados para PVC.

Artículo	Autor	Tipo de Estabilizante	Dosificación
Preparation and characterization of zinc-mannitol complexes as PVC thermal stabilizers with high efficiency	(Zhu et al., 2016)	Complejo Zinc - Manitol en 5 diferentes proporciones	4 phr
Enhanced thermal stabilization and reduced color formation of plasticized Poly(vinyl chloride) using zinc and calcium salts of 11-maleimideoundecanoic acid	(Mohammed et al., 2015)	Estearato de Calcio Estearato de Zinc Ácido maleimidaoundecanoico	5 phr

The Epoxidized Vietnam Rubber Seed Oil as a Secondary Plasticizer/Thermal Stabilizer in PVC Processing	(Thuy et al., 2021)	Aceite de semillas de caucho (Plasticante / Estabilizante)	10 phr
Studies in the Utilization of Biobased Additives as Thermal Stabilizer for Plasticized PVC	(Okieimen et al., 2009)	Sales metálicas (Bario, Cadmio, Calcio, Zinc) / Aceite de semillas de caucho	3 phr
Stabilizing Effect of Biobased Additives on the Thermal Degradation of PVC	(Egbuchunam et al., 2010)	Sales metálicas (Bario, Cadmio) / Aceite de semillas de caucho	3 phr
Effect of zinc soaps of rubber seed oil (RSO) and/or epoxidised rubber seed oil (ERSO) on the thermal stability of PVC plastigels	(Egbuchunam et al., 2007)	Sales metálicas de Zinc y Aceite de semillas de caucho	3 phr
Optimal design, characterization, and thermal stability of bio-based Ca/Na/Zn composite stabilizer derived from myrcene for poly(vinyl chloride)	(Li et al., 2017)	Sales metálicas derivadas de Mirceno	3 phr
Preparation and thermal stability of bio-based Na/Zn composite liquid stabilizers for poly(vinyl chloride)	(Li et al., 2022)	Sales metálicas de aceite de tung	3 phr
A novel liquid Ca/Zn thermal stabilizer synthesized from tung-maleic anhydride and its effects on thermal stability and mechanical properties of PVC	(Wang et al., 2016)	Sales metálicas de aceite de tung + ácido maleico	3 phr

#### 4.1.2. Determinación de variables de proceso y respuestas:

Tras analizar la información obtenida en la revisión bibliográfica, se identificaron las principales variables de proceso que afectan la estabilidad térmica del PVC.

#### 4.1.2.1. Variables de Proceso:

- Variables de proceso aditivos biobasados de RSO (Rubber Seed Oil) y ERSO (Epoxidized Rubber Seed Oil).

Con el fin de establecer un modelo confiable y con datos comparables entre sí, se seleccionaron artículos donde se emplearan las mismas condiciones de alistamiento de muestras y condiciones de análisis de las mismas, las cuales se presentan a continuación:

Tabla 2. Formulación mezclas RSO / ERSO

Formulación	
Componente	PHR (Partes por cada 100 de Resina)
DOP	80
Estabilizante	3

Tabla 3. Condiciones de análisis de estabilidad térmica RSO / ERSO

Temperatura Análisis Estabilidad	Toma de muestra
140 °C / 160°C	cada 5 minutos

Tabla 4. Condiciones generación de Films RSO / ERSO

Condiciones generación de Films	
Films	90 micras
	15 min
	140°C

- Variables de proceso aditivos biobasados de Mirceno, con diferentes bases metálicas (Anhídrido maleico, Aceite de tung, melanina).

Al igual que para el caso de los estabilizantes derivados de RSO / ERSO, para generar condiciones confiables de análisis se seleccionaron artículos en donde la formulación, condiciones de generación de films y condiciones de proceso fueran constantes, para el este caso en particular, la principal variable fue la concentración de Zinc, adicional de las diferentes partes orgánicas y metales estudiados, las condiciones de evaluación se muestran a continuación:

Tabla 5. Formulación mezclas Mirceno y derivados.

Formulación	
Componente	PHR (Partes por cada 100 de Resina)
DOTP	50
Estabilizante	3

Tabla 6. Condiciones Estabilidad Mirceno y derivados.

Temperatura Análisis Estabilidad	Toma de muestra
180°C	Cada 5 min

- Parte Orgánica:

Se determinó como parte orgánica a la fracción orgánica que presenta el estabilizante térmico, dicha fracción orgánica está directamente relacionado con el componente biobasado del estabilizante térmico.

Para el caso del análisis de base RSO / ERSO se contaba con las siguientes bases orgánicas:

1. RSO
2. ERSO
3. Ácido Linoleico.
4. Ácido Oleico

Por otra parte, para los derivados del Mirceno, se documentaron las siguientes bases orgánicas:

1. AMMA (Anhídrido maleico + mirceno)
2. AMMA-1 (Anhídrido maleico + mirceno + Calcio)
3. AMMA-2 (Anhídrido maleico + mirceno + Zinc)
4. HHTT (Melanina + Formaldehído)
5. HTMA-1 (Aceite de tung + 2 grupos éster)
6. HTMA-2 (Aceite de tung + 4 grupos éster)
7. LABTMA (Ácido maleámico de Tung)

- Metal Estabilizante:

Los complejos de estabilidad térmica son un conjunto entre una parte orgánica (componente biobasado) y un metal que otorga propiedades fisicoquímicas como retención de color, estabilidad a la luz o calor.

Dentro de las investigaciones reportadas del estudio de estabilizantes de RSO / ERSO, se centraron en los siguientes metales y complejos metálicos:

1. Bario.
2. Cadmio.
3. Calcio.
4. Zinc.
5. Plomo.
6. Zn-1 (Zinc concentrado a partir de Hidróxido de Zinc).
7. Zn-2 (Zinc de baja concentración a partir de Hidróxido de Zinc).
8. Bario / Cadmio.
9. Calcio / Zinc.
10. Zn-1 / Zn-2.

Por otra parte, para los derivados del Mirceno, se documentaron los siguientes metales y complejos metálicos:

1. Calcio.
2. Zinc.
3. Calcio / Zinc.
4. Sodio / Zinc.
5. Sodio.

Para el caso de los estabilizantes derivados de mirceno, adicionalmente se incluyó la concentración de Zinc como factor adicional de análisis, esto ya que era un factor común dentro de todas las formulaciones de estabilizantes, y podría soportar más el modelo, caracterizando mejor el comportamiento de la estabilidad térmica.

#### 4.1.2.2. Variables de Respuesta:

- Tiempo de inducción (únicamente para estabilizantes derivados de RSO / ERSO):

Corresponde al tiempo en donde no se presenta ningún tipo de cambio en la conductividad del espécimen, por ende, no se presenta ningún cambio en su estabilidad (Okieimen et al., 2009).

- Tiempo de estabilidad (para estabilizantes derivados de Mirceno, RSO y ERSO):

La degradación térmica es un proceso por el que la acción del calor o temperatura elevada sobre un material, producto o producto o conjunto provoca una pérdida de mecánicas o eléctricas (Folarin & Sadiku, 2011), para las investigaciones en particular, el tiempo de estabilidad indica el momento en el que el polímero se degrada totalmente.

#### 4.1.2.3. Construcción Matrices:

Tras el análisis de las variables de proceso y de las variables de respuesta encontrada para ambos casos, se procedió con la construcción dos matrices, la primera, enfocada en el análisis del comportamiento de estabilizante derivados del Aceite de Semilla de Caucho, y otra con los estabilizantes derivados del mirceno, ambas matrices se encuentran como ANEXO 1 y ANEXO 2, respectivamente.

#### 4.2. Modelo de Estabilidad térmica en mezclas de PVC.

Con los datos obtenidos en la Etapa 1, se busca establecer un modelo de comportamiento de la estabilidad térmica de las mezclas de PVC + diferentes estabilizantes biobasados, utilizando variables reportadas en la literatura y utilizando como insumo datos experimentales reportados.

Para ello, se organizan las diferentes matrices de manera compacta, eliminando información incompleta que genere ruido, y adicionalmente categorizando las diferentes partes orgánicas y metales estabilizantes, dicha categorización se realizó otorgando un valor numérico a cada uno de las partes orgánicas y metales estabilizantes, Ejemplo: Metal 1 = Calcio, 2 = Zinc, parte orgánica AMMA-1 = 1, AMMA-2 = 2.

Tras la depuración de datos y agrupación de categorías, las matrices generadas fueron las siguientes:

Tabla 7. Matriz de análisis de comportamiento de estabilizantes derivados de RSO.

Temperatura (°C)	Base Orgánica	Metal	Tiempo de inducción (h)	Tiempo de Estabilidad (h)
140	0	0	5.06	16.13
140	1	2	27	31.33
140	1	3	15.2	17.92
140	1	4	12	16.69
140	2	0	7	8.66
140	1	1	2.73	5.08
140	1	8	1.87	2.82
140	1	8	2.64	4.31
140	1	8	2.5	4.06
140	1	2	3.07	4.18
140	1	3	2.44	4.41
140	1	9	3.12	4.51
140	1	9	1.88	1.96
140	1	9	0.62	0.68
140	1	4	1.02	1.08
160	2	0	1.71	5.06
160	2	1	8	9.35
160	2	2	4.30	5.51
160	0	0	0.74	3.37
160	0	0	0.65	3.56
160	2	0	3.5	3.75
160	0	6	1.02	1.08
160	2	6	1.57	1.63
160	0	7	3.22	3.87
160	2	7	1.14	1.28
140	0	0	4	16.6
140	2	0	8.2	21.9
140	2	6	6.6	6.8
140	2	7	8.7	8.9
140	2	6	7	8.6
140	2	7	8.5	24.2

Tabla 8. Matriz de análisis de comportamiento de estabilizantes derivados de Mirceno.

Temperatura	Parte Orgánica	Metal Estabilizante	Concentración de Zn	Tiempo de Estabilidad (min)
180	1	5	0,0	15
180	1	4	0,2	20
180	1	4	0,4	30
180	1	4	0,5	20
180	1	4	0,6	15
180	1	4	0,8	10
180	1	2	1,0	15
180	2	1	0,0	20
180	2	3	0,0	30
180	2	3	0,1	25
180	3	0	0,0	25
180	2	3	0,0	20
180	0	3	0,8	40
180	0	3	0,2	21,5
180	4	3	0,2	45,15
180	4	3	0,2	53,55
180	4	3	0,2	67,78
180	5	3	0,2	71,15
180	6	3	0,2	80,5
180	5	3	0,2	49,75
180	6	3	0,2	40,87
180	5	3	0,2	57,07
180	6	3	0,2	51,87
180	7	3	0,2	71
180	8	3	0,2	50
180	0	3	0,2	21

## 5. RESULTADOS

Una vez generadas las matrices se procedió a realizar el modelado del comportamiento de la estabilidad térmica mediante el uso del software Stat-Ease 360 ® / Design Expert.

El análisis y modelado se realizó para los dos conjuntos de datos seleccionados, en el caso del paquete de estabilizantes derivados del RSO y ERSO, se evaluó el comportamiento del tiempo de estabilidad y el tiempo de inducción, en el caso del conjunto de estabilizantes derivados del Mirceno el análisis solo se realizó para el tiempo de estabilidad.

### 5.1. Estabilizantes derivados de RSO.

### 5.1.1. Análisis de Tiempo de Estabilidad.

El modelo obtenido tras el análisis de los datos se presenta de la siguiente manera:

El resumen de ajuste de datos indica un nivel de significancia alto para un modelo lineal, este, presenta un valor de ajuste de datos no muy alto, cerca del 55%, pese a esto, se decide proceder con el análisis.

Tabla 9. Resumen de ajuste de datos RSO.

Fuente	p-value Modelo	Falta de ajuste p-value	R <sup>2</sup> Ajustado	R <sup>2</sup> Predecido	
Modelo de Diseño	0,2693	0,5995	0,0369	-0,1074	
Lineal	0,0124	0,913	0,5524	0,4766	Sugerido
2FI	0,65	0,8832	0,2135	0,0932	

Dado que el modelo Lineal es la única alternativa con resultados significativos (valor-p menor a 0.05) se decide continuar con el análisis del modelo generado, más a detalle el ANOVA del modelo Lineal se muestra a continuación:

Tabla 10. ANOVA para modelo Lineal RSO.

Fuente	Suma de cuadrados	df	Promedio Cuadrados	F-value	p-value	
Modelo	584,15	3	194,72	4,38	0,0124	Significativo
A- Temperatura	395,99	1	395,99	8,9	0,006	
B-Base Orgánica	19,35	1	19,35	0,4349	0,5152	
C-Metal	314,01	1	314,01	7,06	0,0131	Significativo
Residual	1201,43	27	44,5			
Falta de Ajuste	403,6	14	28,83	0,4697	0,913	No Significativo
Error Total	797,83	13	61,37			

El modelo general con un valor-p de 0.0124 indica que el modelo en general es estadísticamente significativo, esto, indica que al menos uno de los factores presenta un efecto significativo en la variable de respuesta.

Individualmente los factores analizados presentan comportamientos diferentes entre sí, la Base Orgánica con un valor-p inferior a 0.05 no tiene influencia en el comportamiento de la estabilidad térmica, mientras que tanto el tipo de metal y la temperatura tienen efectos

significativos dentro del tiempo de estabilidad térmica, siendo la Temperatura, una variable de mayor incidencia en el modelo.

La Falta de ajuste al ser un valor-p alto (0.91) representa que el modelo se ajusta de buena manera a los datos.

Siendo así, la ecuación generada para el modelo Lineal que permitirá determinar el Tiempo de estabilidad de mezclas con estabilizantes biobasados derivados del RSO, e presenta en la siguiente tabla:

Tabla 11. Ecuación Tiempo de Estabilidad para estabilizantes derivados de RSO.

<b>Tiempo de Estabilidad</b>	<b>=</b>
68,43889	
-0,393656	Temperatura
1,07443	Base Orgánica
-0,99905	Metal

El modelo generado se muestra a continuación, se puede confirmar que el comportamiento de la estabilidad térmica disminuirá conforme la temperatura aumenta, por otra parte, la base orgánica a temperaturas bajas generará tiempos de estabilidad altos, y dependiendo de la naturaleza variará el tiempo de estabilidad, siendo la base orgánica 2 (ERSO) la que presenta mayor potencial de estabilidad.

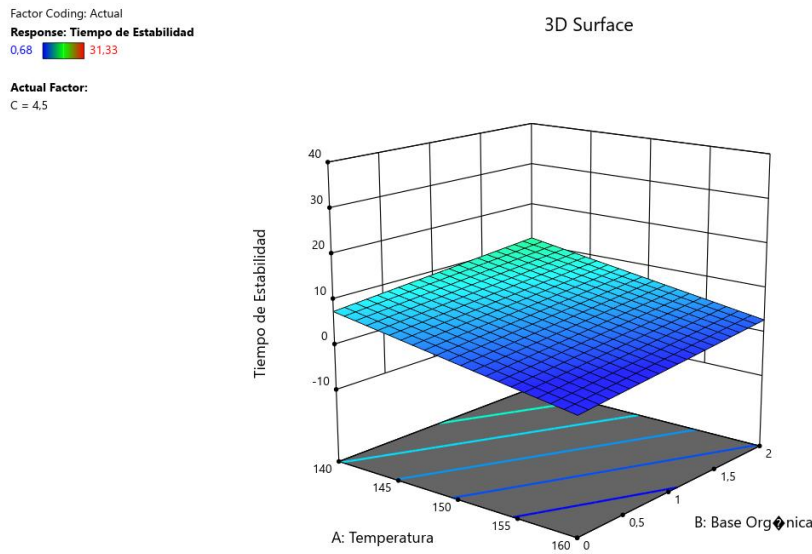


Figura 3. Superficie 3D Modelo Linear RSO Tiempo de Estabilidad

### 5.1.2. Análisis de Tiempo de inducción

Para el caso del modelamiento del Tiempo de inducción (Tiempo en que la muestra no presenta afectación en su conductividad) el resumen de ajuste de datos, indica que, según el valor-p se presenta una significancia alta en un Modelo Lineal (0.09, cercano a 0.05), sin embargo, no presenta un ajuste igualmente de significativo frente a los datos, por lo cual se desestima el modelo, y así mismo, se deduce que con los datos obtenidos en la bibliografía no se puede generar un modelamiento del comportamiento del tiempo de inducción.

Tabla 12. Resumen de ajuste de datos RSO para Tiempo de inducción.

Fuente	p-value Modelo	Falta de ajuste p-value	R <sup>2</sup> Ajustado	R <sup>2</sup> Predecido
Lineal	0,0941	0,8571	0,1194	0,0552
2FI	0,8306	0,7685	0,0442	0,0185
Cuadrático	0,2851	0,8206	0,0698	-0,0067

## 5.2. Estabilizantes derivados de Mirceno.

### 5.2.1. Análisis de Tiempo de Estabilidad.

El análisis de datos generado a partir del análisis bibliográfico relacionado con estabilizantes biobasados derivados de Mirceno determinó que 2 tipos de modelos pueden describir el comportamiento del Tiempo de Estabilidad térmica, un modelo lineal y un modelo cuadrático.

En ambos casos se presenta un valor-p inferior a 0.05, indicando que hay un nivel de significancia t de ajuste del modelo frente al comportamiento de la variable de respuesta.

Tabla 13. Resumen de ajuste de datos para Tiempo de inducción para estabilizantes derivados de Mirceno

Fuente	p-value Modelo	Falta de ajuste p-value	R <sup>2</sup> Ajustado	R <sup>2</sup> Predecido	
Lineal	< 0.0001	0,6108	0,5921	0,4737	Sugerido
2FI	0,4153	0,6061	0,5919	-1,8459	
Cuadrático	0,0336	0,9212	0,7143	-2,2497	Sugerido
Cúbico	0,7449	0,8619	0,6659		

Sin embargo, el modelo cuadrático presenta un valor de ajuste superior (0.71) frente al modelo lineal (0.59) por lo cual, el análisis se enfocará únicamente en este tipo de modelo.

#### - Modelo cuadrático:

Al igual que el modelo lineal, la alternativa cuadrática presenta un valor-p bajo, indicando un nivel de significancia alta, es decir, representaría una aproximación cercana al comportamiento de la variable de respuesta.

Tabla 14. ANOVA para modelo Cuadrático Tiempo de estabilidad en mezclas con Mirceno.

Fuente	Suma de cuadrados	df	Promedio Cuadrados	F-value	p-value	
Modelo	8743,46	9	971,5	7,94	0,0002	Significativo
A-Parte Orgánica	156,46	1	156,46	1,28	0,2747	
B-Metal Estabilizante	1,27	1	1,27	0,0104	0,92	
C-Concentración Zn	534,39	1	534,39	4,37	0,0529	
AB	25,17	1	25,17	0,2058	0,6561	
AC	575,27	1	575,27	4,7	0,0455	Significativo
BC	435,52	1	435,52	3,56	0,0774	
A <sup>2</sup>	433,29	1	433,29	3,54	0,0781	
B <sup>2</sup>	9,21	1	9,21	0,0753	0,7873	
C <sup>2</sup>	836,54	1	836,54	6,84	0,0187	Significativo
Residual	1956,78	16	122,3			
Lack of Fit	621,26	9	69,03	0,3618	0,9212	
Pure Error	1335,52	7	190,79			

Individualmente ninguno de los factores representa un efecto estadístico significativo en la variable de respuesta, esto debido a que sus valores-p son mayores a 0.05, sin embargo, se tomará que la Concentración de Zinc afecta el comportamiento del tiempo de estabilidad teniendo en cuenta que su valor-p no supera en gran manera lo establecido en la bibliografía como valores-p “aceptables”.

Pese a esto, se observa que una de las interacciones entre factores si genera un efecto significativo dentro del modelo, la interacción AC (Parte orgánica + Concentración de Zn), esto, muestra que de una u otra manera la variación dentro de la concentración de Zinc, acompañada de determinadas partes orgánicas puede afectar el tiempo de estabilidad de las mezclas de PVC.

La ecuación generada a partir del modelo se muestra a continuación:

Tabla 15. Ecuación cuadrática Tiempo de Estabilidad para estabilizantes derivados de Mirceno.

<b>Tiempo de Estabilidad</b>	=
14,99302	
6,09787	Parte Orgánica

-14,85822	Metal Estabilizante
264,32778	Concentración Zn
5,49704	Parte Orgánica * Metal Estabilizante
-48,04341	Parte Orgánica * Concentración Zn
-23,90531	Metal Estabilizante * Concentración Zn
-0,95788	Parte Orgánica <sup>2</sup>
1,50979	Metal Estabilizante <sup>2</sup>
-157,99818	Concentración Zn <sup>2</sup>

Se debe tener en cuenta que para el buen funcionamiento del modelo anteriormente planteado se debe determinar de forma correcta la naturaleza de la parte orgánica y el metal del complejo estabilizante, esto, debido a que se le debe asignar un valor numérico que se asemeje a los determinados en el desarrollo del presente informe técnico, ejemplo: Parte Orgánica derivada de Mirceno + Melanina = 2, metal estabilizante Zinc = 2, si se toman valores aleatorios para determinar un tiempo de estabilidad, los modelos podrán generar resultados que no representen un comportamiento real.

A continuación, en las Figuras 4 y 5, se muestra el modelo generado para una concentración de referencia de 0.5 Zn, los valores de estabilidad más altos según el modelo, se lograrían empleando partes orgánicas: AMMA (2), AMMA-2 (3), HHTT (4), con los siguientes metales: Calcio (1), Zinc (2), o el complejo Calcio/Zinc (3).

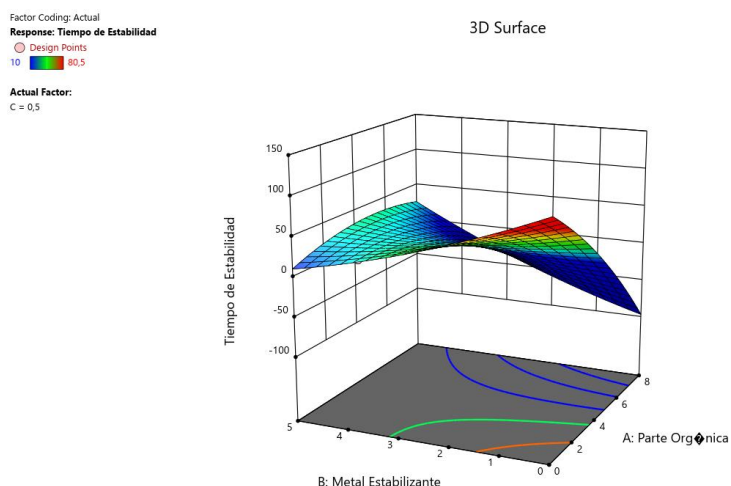


Figura 4. Superficie 3D Modelo Cuadrático Tiempo de Estabilidad - 1

Factor Coding: Actual  
Response: Tiempo de Estabilidad  
Design Points  
10  
Actual Factor:  
C = 0,5

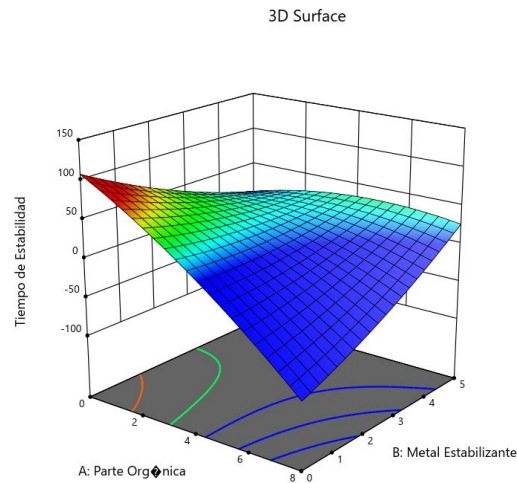


Figura 5. Superficie 3D Modelo Cuadrático Mirceno Tiempo de Estabilidad

## 6. CONCLUSIONES

- Se revisaron y analizaron diversas fuentes bibliográficas, con las cuales se logró identificar variables de proceso y de respuesta clave, los cuales permitieron sentar bases para la generación de los distintos modelos.
- Los modelos generados no se limitaron únicamente al análisis de la estabilidad térmica (tiempo de estabilidad) teniendo en cuenta la dosis de estabilizante, la incorporación de variables como el tipo de parte orgánica, metal estabilizante y temperatura permitió un análisis más completo de los factores que influyen en la estabilidad térmica de mezclas de PVC.
- Los diferentes modelos de estabilidad térmica se construyeron a partir de literatura existente y de datos experimentales reportados. Este enfoque combinado de información teórica y práctica fortaleció la validez del modelo, asegurando que esté respaldado por observaciones empíricas. La integración de datos experimentales contribuyó a la representación más precisa y aplicable de la estabilidad térmica en mezclas de PVC.
- Los modelos desarrollados proporcionan una base para futuras investigaciones y aplicaciones prácticas en la mejor de la estabilidad térmica en productos de PVC que involucren estabilizantes biobasados, se debe tener en cuenta que para utilizar de manera correcta estas herramientas de formulación se debe determinar el tipo de parte orgánica y metal que formen el complejo estabilizante, ya que, dependiendo de ello, los valores establecidos en el modelo deberán variar.
- Un modelo generado a partir de datos netamente experimentales puede generar una mejora aproximación del comportamiento de la estabilidad térmica, al contar únicamente con datos reportados en bases de datos se presenta dificultad para la agrupación de datos, ya que, en su gran mayoría, los estabilizantes no se analizan ni evalúan de una manera genérica.

## 7. RECOMENDACIONES

- Realizar un análisis más profundo acerca de los diferentes aspectos económicos y ambientales relacionados a la inclusión de estabilizantes biobasados en mezclas de PVC. Evaluar costos de producción, comparar estos frente a estabilizantes convencionales y determinar el ciclo de vida para comprender en su totalidad los posibles impactos ambientales sería de utilidad para futuras investigaciones.
- Expandir el conjunto de datos evaluados para la generación de los modelos, con el fin de establecer sets con mayor robustez y confiabilidad.
- Explorar nuevas alternativas de simulación, como el modelamiento molecular; la aplicación de herramientas de simulación a nivel atómico puede proporcionar información detallada acerca de las interacciones de los componentes de la mezcla y los estabilizantes biobasados.

## 8. AGRADECIMIENTOS

Agradezco el apoyo recibido por parte de mi familia a lo largo de este proceso, en especial a mis padres, mi hermano y mi tía, su apoyo y comprensión a lo largo de este proceso es algo que llevaré siempre en mi corazón, esto es por y para ustedes.

A mis amigos, por estar pendientes y siempre apoyando para sacar este sueño adelante, sus comentarios positivos me ayudaron a llegar a este punto.

A la profesora Yineth Piñeros PhD, por su apoyo y paciencia a lo largo del desarrollo de este informe técnico, gracias por el conocimiento y ayuda brindada.

A mis compañeros y maestros, que hicieron de este camino algo totalmente enriquecedor, todo el conocimiento adquirido me ha permitido y permitirá desempeñarme como un mejor trabajador y persona.

## 9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Egbuchunam, T. O., Balköse, D., & Okieimen, F. E. (2007). Effect of zinc soaps of rubber seed oil (RSO) and/or epoxidised rubber seed oil (ERSO) on the thermal stability of PVC plastigels. *Polymer Degradation and Stability*, 92(8), 1572–1582. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.05.002>

Egbuchunam, T. O., Okieimen, F. E., & Balköse, D. (2010). Stabilizing effect of biobased additives on the thermal degradation of PVC. *International Journal of Engineering Research in Africa*, 1, 47–56. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JERA.1.47>

European Council of Vinyl Manufacturers. (2022). *PVC Applications*. <https://pvc.org/pvc-applications/>

- Folarin, O. M., & Sadiku, E. R. (2011). Thermal stabilizers for poly(vinyl chloride): A review. *International Journal of the Physical Sciences*, 6(18), 4323–4330. <https://doi.org/10.5897/IJPS11.654>
- Li, M., Deng, T., Ding, H., Yao, N., Xu, L., Yang, X., Xia, J., & Li, S. (2022). Preparation and thermal stability of bio-based Na/Zn composite liquid stabilizers for poly(vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability*, 201, 109998. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2022.109998>
- Li, M., Xia, J., Ding, H., Ding, C., Wang, M., & Li, S. (2017). Optimal design, characterization, and thermal stability of bio-based Ca/Na/Zn composite stabilizer derived from myrcene for poly(vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability*, 139, 117–129. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2017.03.020>
- Mohammed, F. S., Conley, M., Rumble, A. C., Saunders, S. R., Switzer, J., Urena-Benavides, E., Jha, R., Cogen, J. M., Chaudhary, B. I., Pollet, P., Eckert, C. A., & Liotta, C. L. (2015). Enhanced thermal stabilization and reduced color formation of plasticized Poly(vinyl chloride) using zinc and calcium salts of 11-maleimideundecanoic acid. *Polymer Degradation and Stability*, 111, 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.10.021>
- Okieimen, F. E., Egbuchunam, T. O., & Balköse, D. (2009). Studies in the utilization of biobased additives as thermal stabilizer for plasticized PVC. *Advanced Materials Research*, 62–64, 335–344. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.62-64.335>
- Thuy, N. T., Duc, V. M., & Liem, N. T. (2021). The Epoxidized Vietnam Rubber Seed Oil as a Secondary Plasticizer/Thermal Stabilizer in PVC Processing. *International Journal of Polymer Science*, 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/5525547>
- Wang, M., Xia, J., Jiang, J., Li, S., Huang, K., Mao, W., & Li, M. (2016). A novel liquid Ca/Zn thermal stabilizer synthesized from tung-maleic anhydride and its effects on thermal stability and mechanical properties of PVC. *Polymer Degradation and Stability*, 133, 136–143. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2016.08.010>
- Zhu, L., Wu, Y., Shentu, B., & Weng, Z. (2016). Preparation and characterization of zinc-mannitol complexes as PVC thermal stabilizers with high efficiency. *Polymer Degradation and Stability*, 133, 399–403. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.09.024>

## 10. ANEXOS.

Anexo. 1. Matriz inicial estabilizantes derivados de Mirceno.

Temperatura	Ca-AMMA	Na-AMMA	Zn-AMMA	Ca/Na/Zn-AMMA	CaSt2/ZnSt2	CaSt2	ZnSt2	HHT	HTMA-1	HTMA-2	Zn-HTMA-1	Zn-HTMA-2	Ca-HTMA-1	Ca-HTMA-2	Ca-LABTMA	Zn-LABTMA	Ca-C36DA	Zn-C36DA	Tiempo de Estabilidad (min)
180	0	3	0	0	0														15
180	0	2,4	0,6	0	0														20
180	0	1,8	1,2	0	0														30
180	0	1,5	1,5	0	0														20
180	0	1,2	1,8	0	0														15
180	0	0,6	2,4	0	0														10
180	0	0	3	0	0														15
180	3	0	0	0	0														20
180	2,7	0,18	0,12	0	0														30
180	2,4	0,36	0,24	0	0														25
180	0	0	0	0	0														25
180	0	0	0	3	0														20
180	0	0	0	0	3														40
180						2,4	0,6												21,5
180						2,4	0,6	0,2											45,15
180						2,4	0,6	0,6											53,55
180						2,4	0,6	1											67,78
180						2,4	0,6		1										71,15
180						2,4	0,6			1									80,5
180											0,6		2,4						49,75
180												0,6		2,4					40,87

180						2,4					0,6								57,07
180						2,4						0,6							51,87
180						2,4					0,6	1							66,17
180						2,4						1							89,28
180														7,27	1,82				71
180																2,4	0,6		50
180						2,4	0,6												21

Anexo. 2. Matriz inicial estabilizantes derivados de RSO.

Temperatura (°C)	Ba-RSO	Cd-RSO	Ca-RSO	Zn-RSO	Pb-RSO	ERSO	Zn-1	Zn-2	Ba-AcOleico	Cd-AcOleico	Pb-AcOleico	Ba-AcLinoleico	Cd-AcLinoleico	Pb-AcLinoleico	Tiempo de inducción (h)	Tiempo de Estabilidad (h)
140															5.06	16.13
140		1													27	31.33
140			1												15.2	17.92
140				1											12	16.69
140						1									7	8.66
140	1														2.73	5.08
140	0.9	0.1													1.87	2.82
140	0.5	0.5													2.64	4.31
140	0.1	0.9													2.5	4.06
140		1													3.07	4.18
140			1												2.44	4.41
140			0.9	0.1											3.12	4.51
140			0.5	0.5											1.88	1.96

140			0.1	0.9												0.62	0.68
140				1												1.02	1.08
160						1										1.71	5.06
160	0.5					0.5										8	9.35
160		0.5				0.5										4.30	5.51
160																0.74	3.37
160																0.65	3.56
160						1										3.5	3.75
160							1									1.02	1.08
160						0.5	0.5									1.57	1.63
160								1								3.22	3.87
160						0.5		0.5								1.14	1.28
140																4	16.6
140						1										8.2	21.9
140							1									6.6	6.8
140						0.5	0.5									8.7	8.9
140								1								7	8.6
140						0.5		0.5								8.5	24.2
180																	0.92
190																	0.58
180	1																1.87
190	1																1
180		1															1.93
190		1															1.05
180					1												1.88

