

**DESARROLLO DE UN GRUPO DE TENSOACTIVOS ANIÓNICOS  
ESPECIALES A ESCALA DE LABORATORIO PARA SER UTILIZADOS EN  
PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN EN LA EMPRESA AMTEX S.A**

**JUAN MANUEL GONZALEZ**

**SARA VALLEJO**

**UNIVERSIDAD EAFIT**

**ESCUELA DE INGENIERÍA**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS**

**MEDELLÍN**

**2008**

**DESARROLLO DE UN GRUPO DE TENSOACTIVOS ANIÓNICOS  
ESPECIALES A ESCALA DE LABORATORIO PARA SER UTILIZADOS EN  
PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN EN LA EMPRESA AMTEX S.A**

**JUAN MANUEL GONZALEZ**

**SARA VALLEJO**

**Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero de Procesos**

**ASESOR**

**SINFOROSO VALENCIA**

**Ingeniero Químico**

**UNIVERSIDAD EAFIT**

**ESCUELA DE INGENIERÍA**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS**

**MEDELLÍN**

**2008**

**Nota de aceptación**

---

---

---

---

Jurado

---

Jurado

---

Jurado

*A nuestros padres*

## **AGRADECIMIENTOS**

Se le expresa agradecimientos por su colaboración a:

AMTEX S.A por permitirnos realizar el proyecto de grado en sus instalaciones.

Al ingeniero Sinforoso Valencia por su asesoría, colaboración y su conocimiento durante el desarrollo del proyecto.

Guillermo González por su colaboración y asesoría durante todo el proyecto.

A las personas que trabajan en el laboratorio de investigación y desarrollo de AMTEX S.A. por su colaboración e interés en todo momento.

Al personal del laboratorio de Ingeniería de Procesos por permitirnos el uso de sus instalaciones.

## CONTENIDO

	Pág.
LISTA DE TABLAS	IX
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE ECUACIONES	XII
RESUMEN	XIII
ABSTRACT	XIV
INTRODUCCIÓN	15
1. OBJETIVOS	16
1.1. Objetivo General	16
1.2. Objetivos Específicos	16
2. MARCO REFERENCIAL	17
2.1 SURFACTANTES O TENSOACTIVOS	17
2.2 CARÁCTER QUIÍMICO	18
2.3 TENSOACTIVOS ANIÓNICOS	18
2.4 GENERALIDADES SOBRE BIODEGRABILIDAD	19
2.5 POLIMERIZACIÓN POR EMULSIÓN	20
2.6 SULFATACIÓN	21
2.6.1 Agentes sulfonantes y sulfatantes	21
2.6.1.1 Ácido sulfúrico	22
2.6.1.2 Trióxido de azufre	23

2.6.1.3 Ácido Sulfámico	23
2.7 EL MERCADO DE LOS SURFACTANTES	24
3. MATERIALES Y MÉTODOS	30
3.1 LOCALIZACIÓN	30
3.2 MATERIALES	30
3.3 EQUIPOS	31
3.3.1 Equipos de síntesis	31
3.3.2 Equipos para destilación y análisis	31
3.4 ENSAYOS DE LABORATORIO	32
3.5 ANÁLISIS DE TENSOACTIVOS ANIÓNICOS	32
3.6 SÍNTESIS DE LOS TENSOACTIVOS	34
3.6.1 Humersol AN-60	35
3.6.2 Humersol AN-100	36
3.6.3 Humersol AN-200	37
3.7 DISEÑO DE EXPERIMENTOS	39
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
4.1 ENSAYOS REALIZADOS	44
4.2 VARIACIÓN DEL PORCENTAJE DE ÁCIDO SULFÁMICO	45
4.3 ANÁLISIS DISEÑO DE EXPERIMENTOS	48
4.4 CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA	52
4.5 APLICACIÓN DE LOS TENSOACTIVOS	59
4.6 VIABILIDAD ECONÓMICA	61
5. CONCLUSIONES	70

6. RECOMENDACIONES	72
7. BIBLIOGRAFÍA	74
8. CIBERGRAFÍA	75
9. ANEXOS	76



## LISTA DE TABLAS

**Tabla 1.** Empresas productoras de tensoactivos aniónicos y sus productos contratipo.

**Tabla 2.** Clientes potenciales a nivel nacional

**Tabla 3.** Materiales para la síntesis de los diferentes tensoactivos

**Tabla 4.** Factores y niveles para el diseño de experimentos

**Tabla 5.** Combinaciones de tratamientos con sus duplicados

**Tabla 6.** Signos para los efectos en el diseño  $2^2$

**Tabla 7.** Experimentos llevados a cabo

**Tabla 8.** Efectos factoriales en el porcentaje de aniónicos

**Tabla 9.** Efecto y varianza para cada factor y su interacción

**Tabla 10.** Efectos, interacción y varianza de los factores por el método de Hunter.

**Tabla 11.** Desviación estándar

**Tabla 12.** Concentración y tensión superficial para Humersol AN-60

**Tabla 13.** Concentración y tensión superficial para Rhodapex CO-436

**Tabla 14.** Concentración y tensión superficial para Humersol AN-100

**Tabla 15.** Concentración y tensión superficial para ABEX EP-110

**Tabla 16.** Concentración y tensión superficial para Humersol AN-200

**Tabla 17.** Concentración y tensión superficial para Disponil AES-72

**Tabla 18.** Evaluación del Humersol AN-100 en RVA-500

**Tabla 19.** Evaluación del Humersol AN-100 en REC-2

**Tabla 20.** Evaluación del Humersol AN-100 en RE-28.

**Tabla 21.** Costo del Humersol AN-60

**Tabla 22.** Ahorro generado por la producción de AN-60 en AMTEX S.A.

**Tabla 23.** Evaluación Financiera con gastos asignados (32.23%) para AN-60

**Tabla 24.** Evaluación Financiera sin gastos asignados para AN-60

**Tabla 25.** Costo del Humersol AN-100

**Tabla 26.** Ahorro que se genera por la producción del AN-100 en AMTEX S.A.

**Tabla 27.** Evaluación Financiera con gastos asignados (32.23%) para AN-100

**Tabla 28.** Evaluación Financiera sin gastos asignados para AN-100

**Tabla 29.** Costo del Humersol AN-200

**Tabla 30.** Precio del contratipo del AN-200 y porcentaje de ahorro por síntesis de este producto

**Tabla 31.** Evaluación Financiera con gastos asignados (32.23%) para AN-200

**Tabla 32.** Evaluación Financiera sin gastos asignados para AN-200

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Estructura de un tensoactivo
- Figura 2.** Consumo mundial de surfactantes en el 2006
- Figura 3.** Método Epton. Tensoactivo aniónico antes de la titulación.
- Figura 4.** Método Epton. Tensoactivo aniónico después de ser titulado
- Figura 5.** Reacción para la obtención de Humersol AN-60
- Figura 6.** Reacción para la obtención de Humersol AN-100
- Figura 7.** Reacción para la obtención de Humersol AN-200
- Figura 8.** Montaje para deshidratar la materia prima.(Octifenol o nonilfenol)
- Figura 9a.** Montaje para la síntesis de los tensoactivos
- Figura 9b.** Montaje para la síntesis de los tensoactivos
- Figura 10.** Reacción general de sulfatación para compuestos etoxilados
- Figura 11.** Comportamiento del porcentaje de aniónicos para los etoxilados de alto peso molecular
- Figura 12.** Cálculo de la concentración micelar crítica para el Humersol AN-60
- Figura 13.** Cálculo de la concentración micelar crítica para CO-436
- Figura 14.** Cálculo de la concentración micelar crítica para el Humersol AN-100
- Figura 15.** Cálculo de la concentración micelar crítica para EP-110
- Figura 16.** Cálculo de la concentración micelar crítica para el Humersol AN-200
- Figura 17.** Cálculo de la concentración micelar crítica para el AES-72
- Figura 18.** Montaje para ensayos de polimerización

## LISTA DE ECUACIONES

**Ecuación 1.** Efecto principal de A

**Ecuación 2.** Efecto principal de B

**Ecuación 3.** Interacción entre A y B

**Ecuación 4.** Formulas de suma de cuadrados

## RESUMEN

La iniciativa de AMTEX S.A. en desarrollar agentes de superficie es promovida por el alto costo de importación y el crecimiento de la demanda de este tipo de productos. Por esta razón, en este proyecto se desarrollan un grupo de tensoactivos aniónicos a partir del nonil fenol etoxilado de 6 y 10 moles y de octil fenol de 25 y 30 moles.

En cada uno de los ensayos se evaluó el porcentaje de aniónicos, pH, porcentaje de material no volátil y la concentración micelar crítica (CMC) de cada producto.

El Humersol AN-60 y el Humersol AN-100 alcanzaron buenos resultados en los ensayos previos ya que obtuvieron el porcentaje de aniónicos requeridos en un promedio de 236 y 111 minutos respectivamente, con un porcentaje de exceso de ácido sulfámico de 17% para el AN-60 y de 15% para el AN-100.

Por el contrario, los ensayos previos con el Humersol AN-200 no dieron buenos resultados; por esta razón se realizó un diseño factorial 2K con  $k=2$  donde los factores que se evaluaron fueron el porcentaje en exceso del ácido sulfámico (15 y 17%) y el número de moles de etoxilados (25 y 30 moles). Además, se realizó un análisis de varianza en el cual se encontró que los factores no afectaban de manera significativa el porcentaje de aniónicos debido a la cantidad de agua que se encuentra en los tensoactivos no-iónicos que se utilizaron como materia prima.

.Finalmente, se evaluó la viabilidad económica para la producción de estos tensoactivos a nivel industrial obteniéndose un costo de producción menor al de los productos importados y con una tasa interna de retorno del 19% para cada tensoactivo con gastos asignados.

**Palabras claves:** Tensoactivo, Acido sulfámico, porcentaje de aniónicos, sulfatación.

## ABSTRACT

The initiative of AMTEX S.A to develop surfactants is promoted by the highest importation cost and the growth of the request of this kind of product. For this reason this project develop a group of anionic surfactants using nonyl phenol of 6 and 10 moles ethoxylates and octil phenol of 25 and 30 moles ethoxylates.

In each experiment it was evaluated the anionic percentage, pH, the non volatile particles and the critical micelle concentration in every product.

The Humersol AN-60 and Humersol AN-100 obtain very good results in preliminary experiments obtaining the anionic percentage required. The average time was 236 minutes for AN-60 and 111 minutes for AN-100, with an excess of sulfamic acid of 17% and 15% respectively.

On the other hand the preliminary experiments with Humersol AN-200 did not get good results, that's the reason to made a DE (design experiments) where the factors were the excess of sulfamic acid and the number of ethoxylates (25 and 30 moles). The factors did not affect directly the anionic percentage, this result was found wiht the analysis of the variance.

Finally the economic viability show that AMTEX S.A can make this product because the price of manufacturing it is lower comparing it whit the product that is imported and the TIR is positive, which means that is economically factible.

**Key words:** Surfactant, sulfamic acid, anionic percentage. Sulfatation.

## INTRODUCCIÓN

La industria química, del plástico y el caucho (QPC) es un sector muy amplio en el país, el cual está compuesto por 1.126 empresas. Estas tres industrias sumadas representan en términos de producción el primer sector de la industria nacional. (Proexport, 2007)

Debido al crecimiento de este sector y a la demanda de sus productos, el requerimiento de materias primas es mayor, que son importadas, aumentando el costo de producción de dichos productos.

Los tensoactivos o surfactantes aniónicos fuera de ser usados en la industria del plástico son materias primas usadas por las empresas de la industria química en la producción de pinturas, adhesivos, emulsionantes, resinas para la construcción, resinas para los textiles, dispersantes, etc.

La empresa AMTEX S.A. para el desarrollo de su actividad económica importa varias materias primas, entre las cuales se encuentran los agentes de tensión superficial (surfactantes o tensoactivos). Estos permiten sintetizar gran cantidad de sus productos, por lo que la producción de estos agentes permitiría que la empresa no dependa de terceros y tenga una nueva línea de producción ampliando sus productos para poder suplir necesidades de otras empresas tanto a nivel nacional como internacional.

En este proyecto se obtiene un grupo de tensoactivos aniónicos especiales para polimerización en emulsión, en donde se dividen en dos según su aplicación y la materia prima que utilizan ya sea nonil fenol etoxilado de 6 y 10 moles u octil fenol etoxilado de 25 y 30 moles. Estos productos sustituirán otros que actualmente se importan generándole ahorro a la empresa en cuanto a costos de importación aproximadamente 10 millones, 20 millones y 12 millones para el Humersol AN-60, AN-100 Y AN-200 respectivamente.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1 OBJETIVO GENERAL**

Desarrollar un grupo de surfactantes aniónicos a nivel de laboratorio y realizar una evaluación de factibilidad de su producción a nivel industrial

### **1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Realizar un estudio de mercado basándose en referencias bibliográficas para observar el comportamiento de este tipo de producto en la industria química.
- Definir las variables a controlar mediante ensayos en el laboratorio para la producción del surfactante con el fin de encontrar una función óptima para maximizar la producción dentro de las especificaciones que debe tener el producto.
- Evaluar la factibilidad económica mediante un estudio de costos en toda la producción para la elaboración del surfactante a nivel industrial.
- Determinar cuáles son las materias primas adecuadas en la producción del surfactante aniónico mediante un análisis de actividad y purzas tanto para las materias primas como para el producto.
- Evaluar las características del tensoactivo aniónico en un producto de polimerización mediante el análisis de las propiedades físicas y químicas de éste.



## 2. MARCO REFERENCIAL

### 2.1 SURFACTANTES O TENSOACTIVOS

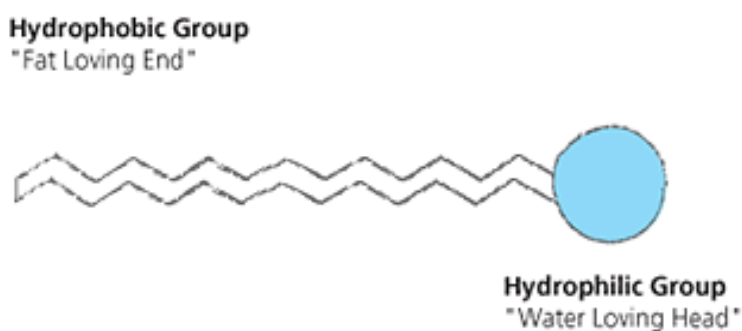
Se llaman tensoactivos o productos tensoactivos de superficie, a aquellos que tienen la cualidad de modificar la tensión superficial de los líquidos en los cuales se disuelven y como consecuencia, la tensión interfacial entre el disolvente del tensoactivo y las materia insolubles en él.

El caso más frecuente es el de la modificación de la tensión superficial del agua y la interfacial entre el agua y las grasas, ceras, partículas sólidas suspendibles, superficies, sólidas, etc.; ya que es precisamente el agua el disolvente más abundante y los procesos húmedos los más frecuentes.

La modificación que los productos tensoactivos efectivos efectúan en la tensión superficial e interfacial es la causa que produce los fenómenos de humectación, emulsificación, suspensión y detergencia.

En forma general se puede decir que los compuestos tensoactivos tienen en su molécula una sección hidrofílica, con afinidad y solubilidad en agua y una parte lipofílica o hidrofóbica, con afinidad y solubilidad en las grasas u otros líquidos insolubles en agua.

**Figura 1.** Estructura de un tensoactivo



Ambas partes de la molécula ejercen fuerzas sobre la interface y la resultante de las mismas establece el fenómeno final, que puede ser:

- Humectación: es el esparcimiento del agua sobre la superficie sólida.
- Emulsificación: es la penetración de la fase acuosa en otro líquido no soluble en el agua.
- Suspensión: es el englobamiento de partículas sólidas por una capa de moléculas orientadas.
- Detergencia: es el conjunto de los fenómenos anteriores.

## **2.2 CARÁCTER QUIÍMICO**

Las moléculas de los productos tensoactivos pueden ser dissociables en agua, denominándose iónicos y pueden no ser dissociables en medio acuosos llamándose entonces tensoactivos no iónicos. Los tensoactivos iónicos están constituidos por una parte orgánica de alto o bajo peso equivalente y una inorgánica u orgánica de bajo peso equivalente, que al dissociarse se separan produciendo radicales con carga eléctrica. Cuando la carga de la parte hidrofílica es negativa el compuesto se denomina tensoactivo aniónico y cuando es positiva obtiene el nombre de tensoactivo catiónico.

## **2.3 TENSOACTIVOS ANIÓNICOS**

A la clase de los tensoactivos aniónicos pertenecen los primeros desarrollados industrialmente por el hombre, los jabones. Posteriormente el avance de la tecnología llevó a la investigación y elaboración de otros tensoactivos aniónicos que no adolecen de los defectos de los jabones, especialmente su pobre resistencia a las aguas duras, que disminuye sensiblemente su efectividad.

El primer intento de solución a este problema fue el descubrimiento de los aceites sulfonados todavía en uso y los jabones de los mismos.

Posteriormente fueron descubiertos los más importantes tensoactivos aniónicos, teniendo un buen desarrollo en la industria de los detergentes domésticos, industriales y cosméticos. Estos tensoactivos son los alquil sulfatos y los alquil aril sulfonatos.

R-O-SO<sub>3</sub>X Alquil sulfatos.

R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>X Alquil aril sulfonato

R- C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> – O (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> O)<sub>z</sub>OSO<sub>3</sub>X Alquil Aril Etoxilado Sulfato

En donde R representa un radical alquílico y X un neutralizante alcalino y z es el número de etoxilados.

El alto costo de los alquil aril (dodecil benceno llamado también alcano o LAS) ha limitado su uso considerablemente, sin embargo, son usados con amplitud en la industria textil y son materia prima básica en la elaboración de detergentes para máquinas lavadoras y otros usos domésticos.

El alquil aril sulfonato de sodio es en la actualidad la materia prima principal en la fabricación de los detergentes en polvo de uso doméstico, sin embargo, en los últimos años se ha observado que su baja biodegradabilidad provoca serios problemas de impurificación de las aguas municipales de desecho, durante un tiempo demasiado prolongado, lo que a su vez da como resultado graves consecuencias en los sistemas de regadío, canales, presas, lugares de pesca, etc (Ingsam, 1998)

Los alquil aril etoxilados son productos muy usados en detergentes, pinturas, pesticidas, textiles, productos para el trabajo y de uso personal (Matthew *et al.*, 2000).

## **2.4 GENERALIDADES SOBRE BIODEGRABILIDAD**

En los últimos años se ha hecho hincapié en la necesidad de seleccionar los detergentes y tensoactivos en general, para evitar el uso de aquellos considerados como no biodegradables, que producen cambios en las condiciones ecológicas del agua de ríos, lagos, costas marinas, etc., cambios en ocasiones ligeros pero eventualmente dramáticos (Ingsam, 1998).

Hasta 1960 el surfactante más usado en detergencia fue propilen tetrámero benceno sulfonato. Pero luego, este surfactante presentaba problemas de

formación de espuma y de biodegradación por bacterias debido a las cadenas ramificadas de los alquil. Por todo esto se prohibió el uso de este tipo de sustancias por lo que la industria se vio forzada a crear otro tipo de surfactantes mas biodegradables, alquiles de cadenas lineales. Actualmente los alquil bencenos sulfonados (LAS) son los surfactantes aniónicos mas usados (Matthew *et al.*, 2000). Otro tipo de surfactantes que son muy usados son los alquil fenol etoxilados (APE por sus siglas en inglés).

Todas las sustancias orgánicas en general, pueden ser degradadas en los sistemas ecológicos del agua, la clasificación en sustancias biodegradables y no biodegradables se establece en función de la extensión y la rapidez de la degradación. Es decir no hay sustancias orgánicas no biodegradables en forma absoluta, lo que existe son sustancias de rápida biodegradabilidad y otras de biodegradabilidad lenta, siendo ambos términos comparativos de lo cual nace la necesidad de establecer sustancias cuya biodegradabilidad sea suficientemente rápida para no provocar contaminación grave del agua de los ríos, lagos, costas, etc.

La degradación de los tensoactivos la efectúan microorganismos presentes en las aguas naturales, por oxidación bioquímica e hidrólisis (Ingsam, 1998)

Los surfactantes desarrollados en este trabajo, si cumplen con estándares de calidad y es viable económicamente serán utilizados para la síntesis de resinas por medio de polimerización en emulsión.

## **2.5 POLIMERIZACIÓN POR EMULSIÓN**

La polimerización por emulsión acuosa empieza con una solución verdadera de monómeros solubles en agua y un iniciador, o con la “solubilización” de monómeros insolubles e iniciador, utilizando surfactantes. Las moléculas de surfactante se pueden agrupar en el agua, con sus porciones orgánicas grasas en el centro del grupo, y sus porciones hidrófilas hacia fuera. A este tipo de disposición se le llama micela. El centro de la micela es un refugio para moléculas de monómeros orgánicos insolubles, que son atraídos por la porción

hidrófoba de las moléculas de surfactante. De esta forma, la micela se hincha con monómero, pero el tamaño de la micela sigue siendo tan pequeño, que no se aprecia a simple vista, y el monómero parece haberse “solubilizado”. La reacción se inicia con calor, que provoca la descomposición de un iniciador soluble en agua, (por ejemplo un persulfato), para liberar radicales. La polimerización a un polímero emulsificado e insoluble, tiene lugar dentro de algunas micelas, que son alimentadas con monómero por adsorción de otras micelas. Más surfactantes es atraído y mantenido en la superficie de la partícula en crecimiento, con lo que se consigue su estabilización. Finalmente, se completa la polimerización dentro de los globulos de la emulsión de polímero/monómero (Turner, 1999).

## **2.6 SULFATACIÓN**

### **2.6.1 Agentes sulfonantes y sulfatantes**

Compuestos químicos que en su estructura tiene el grupo  $\text{SO}_3\text{H}$ , encuentran un sin número de usos en la industria de teñidos, agentes surfactantes, intermedios farmacéuticos, resinas de intercambio iónico, lubricantes, productos químicos para la agricultura, etc. Estos productos industriales son preparados por tres diferentes reacciones, las cuales están clasificadas así:

- Sulfonación: formación de un enlace carbón- azufre( $\text{C-SO}_3\text{H}$ )
- Sulfatación: formación de un enlace oxígeno- azufre ( $\text{C-O-SO}_3\text{H}$ )
- Sulfamación: formación de un enlace nitrógeno-azufre ( $\text{C-N-SO}_3\text{H}$ )

Los tensoactivos que se obtiene en este proyecto, presentan un enlace oxígeno- azufre, lo que indica que se da por una reacción de sulfatación.

Los agentes sulfonantes y sulfatantes necesarios para mejorar las reacciones anteriormente mencionadas deben tener propiedades y reactividades que complementen las propiedades y reactividades de los materiales iniciales en la reacción. Los diferentes agentes que sirven para estas reacciones son:

- Oleum en varias concentraciones
- Trióxido de azufre estabilizado
- Ácido clorosulfónico
- Ácido sulfámico
- Mezcla de ácido clorosulfónico y  $\text{SO}_3$
- Mezcla de dimetil sulfato y  $\text{SO}_3$
- Ácido sulfúrico

Los más utilizados a nivel industrial son el ácido sulfúrico, trióxido de azufre y el utilizado en este proyecto ácido sulfámico.

### **2.6.1.1 Ácido Sulfúrico**

El ácido sulfúrico ha sido uno de los productos químicos más básicos en la industria y su consumo refleja la actividad industrial de una nación. Como puede ser considerado un complejo extremadamente estable ( $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_3$ ), su aplicación como agente sulfonante y sulfatante se ha limitado a unas pocas pero importante áreas como la sulfonación de compuestos aromáticos y la sulfatación de olefinas.

- Ventajas:

- a. Como agente sulfonante y sulfatante la concentración del ácido sulfúrico es un agente económico
- b. Es más fácil y seguro su manejo que del ácido clorosulfónico, óleum y  $\text{SO}_3$
- c. La reactividad puede cambiarse por la adición de agua o  $\text{SO}_3$

- Desventajas:

- a. Las reacciones de sulfonación y sulfatación son reacciones de equilibrio requiriendo un exceso de ácido sulfúrico

b. Isómeros y mezcla de isómeros se obtienen durante la sulfonación de compuestos aromáticos.

### **2.6.1.2 Trióxido de azufre**

Es el más potente agente sulfonante y sulfatante, reacciona con la mayoría de compuestos orgánicos. El  $\text{SO}_3$  líquido sin diluir reacciona muy rápido y exotérmicamente con la gran mayoría de compuestos orgánicos estables.

- Ventajas:

- a. Es económico y altamente reactivo.
- b. Tiene una alta eficiencia.
- c. No es necesario el uso de exceso en la reacción.
- d. La sulfonación del anillo es prácticamente instantánea.
- e. Puede ser introducida en la reacción como un gas diluido.

- Desventajas:

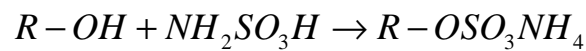
- a. Equipos más complejos y la inversión de costos de capital son altos.
- b. Su manejo es difícil y debe mantenerse seco.
- c. Altamente reactivo, por lo que necesita diluirse en gas o líquido.
- d. Normalmente se obtiene productos coloreados.
- e. Corrosividad lateral la cual puede afectar tanto los equipos y las tuberías como la salud de las personas que se encuentren ocho kilómetros a la redonda.

### **2.6.1.3 Ácido sulfámico**

El ácido sulfámico es un sólido cristalino, estable y con alto punto de fusión, con una fuerza acida comparable al ácido sulfúrico. Solo se usa en medios

anhidros. Son necesarias altas temperaturas para su reacción; aunque la reactividad puede ser incrementada por el uso de bases como piridina, acetamida o urea. El ácido sulfámico se usa normalmente para la sulfatación y la sulfamación,

Se usa para la sulfatación de alcoholes insaturados, fenoles, productos de condensación de fenoles de oxido de etileno; para la Sulfamación de aminas alifáticas y aromáticas, y para la sulfonación de compuestos insaturados. La sal de amonio que es formado en cada reacción es la siguiente:



- Ventajas:
  - a. Su manejo es sencillo y seguro
  - b. No es higroscópico
  - c. Los equipos utilizados para su reacción son simples
  - d. La reactividad puede ser modificada por el uso de catalizadores y solventes para la variación de las condiciones de operación
  - e. Puede usarse con compuestos sensibles en donde otros agentes pueden causar descomposición o sulfonación del anillo.

- Desventajas:
  - a. Los productos químicos asociados con un carácter ácido fuerte, en ocasiones causa descomposición de los compuestos orgánicos a temperaturas altas (Dupont, 1996).

## 2.7 EL MERCADO DE LOS SURFACTANTES

El mercado de los surfactantes a través de los años ha presentado varios cambios debido a la poca biodegradabilidad de los primeros surfactantes.



El presidente de Colin A. Houston & Associates Inc. (CAHA), Joel Houston, afirma que la industria de los surfactantes ha tenido que tratar con algunos problemas los últimos años tales como la consolidación, la reestructuración del suministro, la sobrecapacidad, la introducción de nuevos surfactantes, el incremento de las regulaciones por impacto ambiental y los cambios en la cadena de valor del producto.

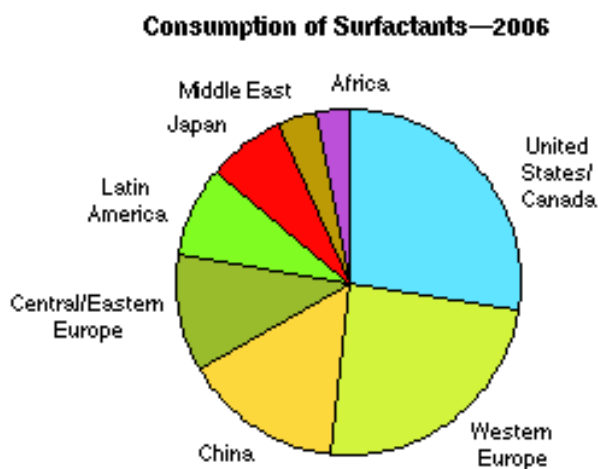
Un análisis detallado de la industria de los surfactantes es complicado por algunos factores:

- a. El gran número de surfactantes y la cantidad de aplicaciones finales;
- b. El gran número de proveedores que existen; y
- c. La falta de información por parte de productores y consumidores. Los usuarios finales de un segmento de la industria dada son frecuentemente incapaces de proporcionar la información exacta del mercado porque los productos que ellos compran son a menudo formulaciones complejas y muchos no conocen la verdadera composición de tales formulaciones. Además, muchos usuarios finales no tienen interés en publicar la información acerca de los surfactantes que ellos emplean y se niegan a discutir su uso en cualquier forma.

Debido a estas consideraciones, cualquier asignación de las cantidades totales, las porciones del mercado y el patrón de distribución de los usuarios finales son bastante difíciles (Janshekar *et al.*, 2006).

El siguiente gráfico muestra el consumo en porcentaje en las principales regiones:

**Figura 2.** Consumo mundial de surfactantes en el 2006 (Janshekar *et al.*, 2006)



El consumo mundial de surfactantes fue valorado cerca de los 20 billones de dólares en el 2006 (Janshekar *et al.*, 2006) y se espera que el crecimiento anual sea alrededor del 3%. Además se estima que para el 2010 la producción de surfactantes esté alrededor de los 14.3 millones de toneladas, siendo Asia y América Latina los mercados con mas alto crecimiento (goliath.ecnext.com, 2003).

Reportes de altos mandos de las empresas productoras de surfactantes muestran que América Latina es una región en la cual hay que enfocarse para este mercado en el siglo XXI:

- Janice Mabe, la gerente de negocios de Huntsman, reportó que las ventas de los surfactantes de esta empresa han sido fuertes en América Latina: “Es una región en crecimiento para un futuro previsible y un importante mercado para Huntsman”.
- Tom Fraizer, el gerente de mercado de Dow, afirma que el mercado de América Latina, particularmente México, Brasil, Argentina, Colombia y Chile, han sido regiones en crecimiento por un tiempo para Dow (Happi.com, 1998)

Existen cinco surfactantes primarios: alquilbenceno lineales sulfonados (LAS), Alcohol etoxisulfatos (AES), Alcohol sulfatos (AS), Alcohol etoxilados (AE) y

alquilfenol etoxilados (APE). Los LAS continúan siendo los surfactantes sintéticos más usados, pero tienen un crecimiento en el mercado más lento que los derivados del alcohol (goliath.ecnext.com, 2003).

Mundialmente, LAB y LAS tienen mercados sólidos y muy balanceados, la mayoría de los productores dicen, que se puede proyectar un crecimiento a largo plazo para regiones como América Latina y Asia debido al rápido crecimiento de sus economías (The-innovation-group.com, 2001)

Los mayores productores a nivel mundial de surfactantes son:

- BASF Group
- Cognis Corporation
- Dow Chemical Company
- Huntsman Corporation
- Kao Corporation
- Rhodia
- Sasol Olefins and Surfactants
- Shell Chemical L.P.
- Stepan Company

Pero no todos los productores de surfactantes producen el tipo de tensoactivos que se desarrollan en este trabajo ya que estos son especialidades químicas las cuales se utilizan en procesos de polimerización.

En la siguiente tabla se muestran las empresas que producen los productos que serían competencia de los desarrollados en este proyecto:

**Tabla 1.** Empresas productoras de tensoactivos aniónicos y sus productos contratipo (González, 2008)

<b>Empresa</b>	<b>Producto</b>
Basf group	Emulphor OPS 25
Cognis Corporation	DISPONL AES 72
Dow Chemical Company	Triton X165
Huntsman Corporation	NANSA®
Rhodia	ABEX EP-110
Rhodia	Rhodapex CO-436

México es uno de los mayores productores y distribuidores de alquil aril sulfonatos de sodio en Latinoamérica. En este país se encuentran empresas que son grandes productores entre las cuales están (Quiminet.com, 2008):

- Stepan México, S.A.
- Pim México, S.A. de C.V.
- Chemico Especialidades Químicas, S.A. de C.V.
- Clariant (México), S.A. de C.V.
- Henkel mexicana
- Canamez especialidades químicas

En Colombia los clientes potenciales serian los actuales polimerizadores, los cuales son (Valencia, 2008):

**Tabla 2.** Clientes potenciales a nivel nacional

<b>Empresa</b>	<b>Ubicación</b>	<b>Productos interés</b>	<b>Mercado</b>
Rohm & Hass Ltda	Barranquilla	Emulsiones acrílicas	Pinturas, plásticos, textil, curtidos, papel, adhesivos y tintas
Syglá Colombia Ltda	Bogotá	Monómeros acrílicos	Textil, cueros, pinturas y papel
Preflex	Bogotá	Emulsiones acrílicas, Resinas acrílicas	Recubrimientos y pinturas, artes gráficas y empaques, autoadhesivos, pegantes, textiles, cueros y tintas.
Andercol	Medellín	Resinas acrílicas, acrílico-estirénicas y vinilacrílicas	Construcción, recubrimientos, tintas, poliéster, textiles, adhesivos, detergentes
Colorquímica	Medellín	Resinas Emulsionadas	Textil, papel, cueros, adhesivos, artes gráficas, detergentes, construcción, pinturas, recubrimientos y plásticos.
Invesa	Medellín	Resinas acrílicas	Recubrimientos, construcción, adhesivos, textiles, pinturas, metalmecánica, adhesivos, papel, cartón, madera y autoadhesivos.
Interquim S.A.	Medellín	Resinas acrílicas	Adhesivos, madera, resinas para las industrias de paneles, abrasivos, pinturas, espumas, adhesivos de contacto, aislamientos, papel, cartón.
Amtex S.A.	Medellín	Resinas acrílicas, acrílico-estirénicas y vinilacrílicas	Construcción, textiles, detergente en polvo, no tejidos, estampación, papel

### 3. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1 LOCALIZACIÓN

Los ensayos presentados en este trabajo se realizaron en la planta No.2 de AMTEX S.A la cual se encuentra ubicada en el municipio de Itagüí en la zona industrial; antiguamente BASF química colombiana, en esta planta se produce polímeros polifuncionales y aquí es donde se encuentra la infraestructura necesaria para la realización del tensoactivo aniónico.

#### 3.2 MATERIALES

Para el desarrollo de los tensoactivos se requieren los siguientes materiales, los cuales fueron proporcionados por la empresa.

**Tabla 3.** Materiales para la síntesis de los diferentes tensoactivos

<b>Materiales</b>		
<b>AN-60</b>	<b>AN-100</b>	<b>AN-200</b>
9N 6	9N 10	8O25, 8N30
Ayudantes de proceso	Ayudantes de proceso	Ayudantes de proceso
Ácido sulfámico	Ácido sulfámico	Ácido sulfámico
Agua	Agua	Agua
Amoniacó al 25%	Amoniacó al 25%	Soda al 50%.
Propilenglicol	Propilenglicol	Propilenglicol
Peróxido de Hidrógeno	Peróxido de Hidrógeno	Peróxido de Hidrógeno
Nitrógeno	Nitrógeno	Nitrógeno
Ácido sulfúrico	Ácido sulfúrico	Ácido sulfúrico
Sulfato de amonio	Sulfato de amonio	Sulfato de amonio
Azul de metileno	Azul de metileno	Azul de metileno
Azul de dimidium	Azul de dimidium	Azul de dimidium
Hyamine 1622	Hyamine 1622	Hyamine 1622

### **3.3 EQUIPOS**

La síntesis de cada uno de los tensoactivos se desarrolla de manera similar en cuanto al montaje y uso de los equipos, por lo que estos son los mismos para cada uno de los agentes emulsionantes.

Además de los materiales para la síntesis, se requiere equipos de destilación para eliminar el agua de los etoxilados y equipos de análisis, estos se listan a continuación.

#### **3.3.1 Equipos de síntesis**

- Soporte universal
- Nueces
- Manta de calentamiento
- Balón de reacción de 5 boquillas de 2 y 4 litros
- Termómetro
- Balanza analítica

#### **3.3.2 Equipos para destilación y análisis**

- Condensador
- Erlenmeyer
- Bureta
- Pipetas volumétricas de 25ml, 5ml y de 10ml.
- Beaker
- Embudo
- Estufa
- Tensiómetro de DuNouy

### **3.4 ENSAYOS DE LABORATORIO**

Se realizaron ensayos previos de obtención de los tensoactivos para determinar las variables críticas del proceso evaluando las diferentes materias primas.

Se consideraron como críticas las variables que afectaban el porcentaje de aniónicos. Entre estas están:

- Porcentaje de exceso de ácido sulfámico
- Moles de etoxilados (25 moles o 30 moles).

A partir de estas variables se realizó el diseño de experimentos.

Además de lo dicho anteriormente se realizaron ensayos para comprobar el comportamiento de los productos obtenidos en sistemas de polimerización por emulsión.

### **3.5 ANÁLISIS DE TENSOACTIVOS ANIÓNICOS**

Para analizar los tensoactivos aniónicos se utiliza el método epton, el cual indica el porcentaje de aniónicos permitiendo conocer el estado de la reacción, ya que si llega a una cantidad de 94% se concluye que ya finalizó la sulfatación.

Con los productos obtenidos se desea reemplazar los tensoactivos que actualmente se importan por parte de AMTEX S.A, por lo que se debe cumplir con ciertos parámetros, los cuales son:(ANEXO1)

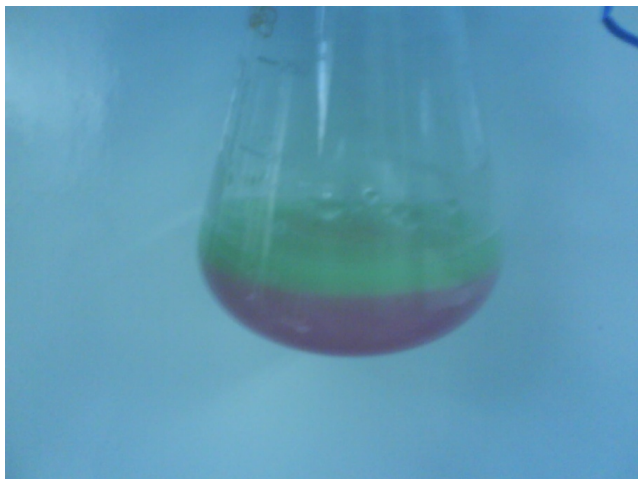
- Porcentaje de aniónicos
- Porcentaje de material no volátil
- pH
- Concentración Micelar Crítica (CMC): método tensiómetro de DuNouy

Durante la reacción, el análisis más importante es la determinación del porcentaje de aniónicos, este se realiza por el método Epton, el cual consiste



en una titulación del tensoactivo aniónico por medio de un tensoactivo catiónico, permitiendo un cambio de color.

**Figura 3.** Método Epton. Tensoactivo aniónico antes de la titulación.



La parte inferior presenta una coloración rosada, que al ser neutralizada cambia su color a azul

**Figura 4.** Método Epton. Tensoactivo aniónico después de ser titulado



Con estos métodos se caracteriza el producto obtenido, permitiendo conocer la semejanza con los productos importados.

### 3.6 SÍNTESIS DE LOS TENSOACTIVOS

Cada uno de los tensoactivos tiene un procedimiento específico, buscando alcanzar las características para su buen desempeño.

En AMTEX S.A los tensoactivos se identificaron con el nombre de *Humersol* y dependiendo de las moles de etoxilado corresponde su designación como AN-60, AN-100 y AN-200.

Antes de hablar de la síntesis de cada uno de los tensoactivos, se debe especificar el uso de cada una de las materias primas y características que le brinda al producto.

- Nonil Fenol Etoxilado 6 moles: tensoactivo no-iónico, que en su estado natural es líquido, es el compuesto que será sulfatado
- Nonil Fenol Etoxilado 10 moles: tensoactivo no-iónico, líquido incoloro
- Octil Fenol Etoxilado 25 moles: tensoactivo no-iónico, su estado es líquido debido a que se encuentra a un 70% de activos, al ser deshidratado y dejándose enfriar a temperatura ambiente es sólido
- Octil Fenol Etoxilado 30 moles: Tensoactivo no-iónico, al igual que el anterior es líquido pero al remover su contenido de agua, a temperatura ambiente se presenta como sólido
- Ayudantes del proceso: compuestos orgánicos que brindan el grupo amino para estabilizar la reacción
- Ácido sulfámico: materia prima que permite la reacción de sulfatación para la obtención del tensoactivo aniónico
- Propilenglicol: previene que el producto aumente su viscosidad al incorporar agua al sistema
- Dietilenglicol: solo es utilizado en el Humersol AN- 60, al igual que propilenglicol previene el aumento de la viscosidad, su aplicación es más eficiente que el propilenglicol
- Agua: permite caracterizar el producto en cuanto a porcentaje de aniónicos y material no volátil final

- Amoníaco al 25%: se utiliza para neutralizar el tensoactivo
- Soda al 50%: neutraliza el tensoactivo y permite controlar el pH
- Peróxido de hidrogeno: se usa para blanquear el producto

### **3.6.1 Humersol AN-60**

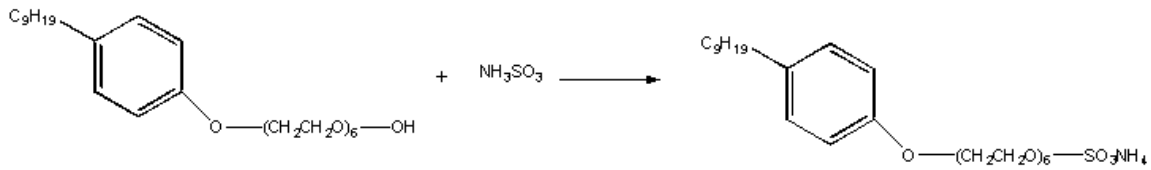
Para la síntesis del Humersol AN-60 se realiza el siguiente procedimiento:

1. Deshidratar el Nonil fenol etoxilado de 6 moles entre 100 y 120°C por 1 hora, esto se realiza para remover el agua que contiene este tensoactivo no-iónico
2. Agregar nitrógeno durante todo el proceso, para tener una atmosfera inerte, desplazando el aire.
3. Disminuir la temperatura entre 60 y 70°C para adicionar lentamente los ayudantes de proceso y el ácido sulfámico
4. Aumentar la temperatura entre 100 y 110°C para promover la reacción
5. Comenzar chequeo de aniónicos para observar el desarrollo de la reacción
6. El porcentaje de aniónicos alcanza su valor máximo (92-94%) entre 2horas y 30 minutos a 3 horas
7. Disminuir la temperatura a 70°C
8. Adicionar Dietilenglicol lentamente
9. Agregar agua y peróxido de hidrogeno
10. Finalmente ajustar pH con amoníaco

#### **Especificaciones finales:**

- Porcentaje de aniónicos: 60-63%
- pH (1:10): 7-8
- Porcentaje de sólidos: 60-62%

**Figura 5.** Reacción para la obtención de Humersol AN-60



### 3.6.2 Humersol AN-100

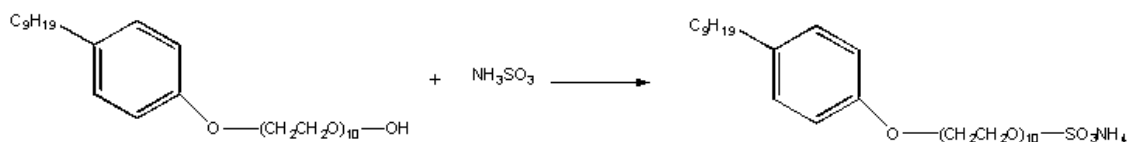
La síntesis de este tensoactivo requiere el siguiente procedimiento:

1. Cargar Nonil Fenol Etoxilado 10 moles al balón de reacción para deshidratarlo durante 1 hora con una temperatura entre 110 y 120°C
2. Inyectar Nitrógeno durante todo el proceso
3. Disminuir la temperatura entre 60 y 70°C
4. Comenzar adición de los ayudantes del proceso y el ácido sulfámico lentamente.
5. Finalizada la carga de estas materia primas, aumentar la temperatura entre 100 y 110°C
6. Mantener el sistema a estas condiciones durante 1 hora
7. El porcentaje de aniónicos alcanza su valor máximo (94-98%) aproximadamente en 2 horas
8. Enfriar hasta 60-70°C
9. Adicionar propilenglicol
10. Agregar agua y peróxido de hidrógeno
11. Ajustar pH con Amoníaco

#### Especificaciones finales:

- Porcentaje de aniónicos: 33±1%
- pH (1:10): 7-9
- Porcentaje de sólidos: 35±1%

**Figura 6.** Reacción para la obtención de Humersol AN-100



### 3.6.3 Humersol AN-200

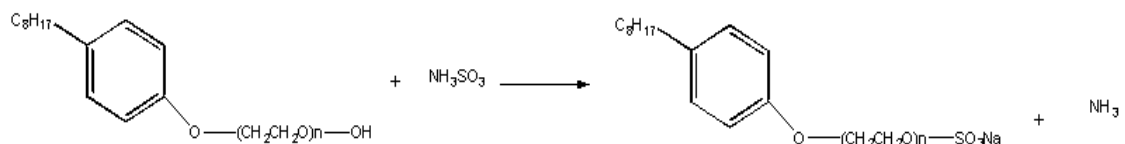
El Humersol AN-200 utiliza dos tensoactivos no-iónicos los cuales son Octil Fenol Etoxilado 25 moles y Octil Fenol Etoxilado 30 moles, con cualquiera de estas materias primas se sigue el mismo procedimiento.

1. Cargar Octil fenol etoxilado (25 ó 30) moles
2. Deshidratar removiendo la mayor cantidad de agua, para que no afecte el desempeño del ácido sulfámico, la temperatura para la deshidratación no debe sobrepasar los 140°C
3. Enfriar hasta 60°C para adicionar los ayudantes del proceso y el ácido sulfámico
4. Aumentar la temperatura a 110°C
5. Mantener el sistema a estas condiciones durante 1 hora
6. Al alcanzar el valor máximo (92-94%) disminuir la temperatura a 60 ó 70°C
7. Adicionar el propilenglicol
8. Agregar agua y peróxido de hidrogeno
9. Ajustar pH con soda al 50%

#### Especificaciones finales:

- Porcentaje de aniónicos: 33±1%
- pH (1:10): 7-9
- Porcentaje de sólidos: 35±1%

**Figura 7.** Reacción para la obtención de Humersol AN-200



Nota: La adición de los Ayudantes del proceso y el ácido sulfámico deben realizarse de manera proporcionada (lentamente), evitando apelmazamientos.

**Figura 8.** Montaje para deshidratar la materia prima (Octifenol o nonilfenol)



**Figura 9a.** Montaje para la síntesis de los tensoactivos



**Figura 9b.** Montaje para la síntesis de los tensoactivos



Nota: La adición de los Ayudantes del proceso y el ácido sulfámico deben realizarse de manera proporcionada (lentamente), evitando apelmazamientos.

### **3.7 DISEÑO DE EXPERIMENTOS**

El diseño de experimentos permite conocer los efectos que tienen algunas variables en la respuesta (para este caso la respuesta es el porcentaje de aniónicos). Para este proyecto se eligió un *diseño factorial 2<sup>k</sup>* debido a que se emplea con frecuencia en experimentos en los que intervienen varios factores y donde es necesario estudiar el efecto conjunto de estos sobre la respuesta (Montgomery *et al.*, 1996).

La realización de ensayos previos al desarrollo del diseño de experimentos permitió encontrar unos rangos para cada una de las variables que afectan el porcentaje de aniónicos.

A continuación se definen los niveles para cada uno de los factores (Variables críticas) que afectan la respuesta en el proceso de sulfatación:

**Tabla 4.** Factores y niveles para el diseño de experimentos

Representación	Factores	Niveles	Notación geométrica
A	Porcentaje de exceso de ácido sulfámico	15%	-
		17%	+
B	Moles de grupo etoxilo	25	-
		30	+

Los niveles se denotan como bajo y alto con los signos – y +.

Debido a que se va a evaluar el efecto de dos factores el diseño factorial  $2^k$  se transforma en  $2^2$  lo cual representa 4 corridas o combinaciones de tratamientos de la siguiente forma:

**Tabla 5.** Combinaciones de tratamientos con sus duplicados

Porcentaje exceso Ac. Sulfámico	Moles de grupo etoxilo	
	25	30
15%	54.4	53.16
	40.7	79.09
17%	93.304	98.2
	63.06	88.25

Los efectos de interés en el diseño  $2^2$  son los efectos principales A y B, y la interacción entre los factores AB. Con las letras (1), *a*, *b* y *ab* se representaran los totales de todas las *n* observaciones tomadas en los puntos de diseño. Para estimar el efecto principal de A, se promedian las observaciones donde A tiene el nivel alto (*a*, *ab*), y se resta de este el promedio de las observaciones e



donde A tiene el nivel bajo o de manera similar, el efecto principal de B se obtiene al promediar las observaciones en donde B tiene un nivel alto, y se resta de éste el promedio de las observaciones en donde B tiene un nivel bajo.

**Ecuación 1.** Efecto principal de A (Montgomery *et al.*, 1996)

$$A = \bar{y}_{A+} - \bar{y}_{A-}$$

$$A = \frac{a + ab}{2n} - \frac{b + (1)}{2n}$$

$$A = \frac{1}{2n} [a + ab - b - (1)]$$

**Ecuación 2.** Efecto principal de B (Montgomery *et al.*, 1996)

$$B = \bar{y}_{B+} - \bar{y}_{B-}$$

$$B = \frac{b + ab}{2n} - \frac{a + (1)}{2n}$$

$$B = \frac{1}{2n} [b + ab - a - (1)]$$

Finalmente, la interacción AB se estima tomando la diferencia en los promedios en donde A y B tienen el nivel alto.

**Ecuación 3.** Interacción entre A y B (Montgomery *et al.*, 1996).

$$AB = \frac{ab + (1)}{2n} - \frac{a + b}{2n}$$

$$AB = \frac{1}{2n} [ab + (1) - a - b]$$

Las cantidades que aparecen dentro de los corchetes en cada una de las ecuaciones se conocen como contraste. Por ejemplo, el contraste A es:

$$\text{Contraste}_A = a + ab - b - (1) \text{ (Montgomery } et al., 1996)$$

En estas ecuaciones, los coeficientes de contraste siempre son +1 o -1. Aquí se emplea una tabla con signos más y menos, como se ilustra a continuación:

**Tabla 6.** Signos para los efectos en el diseño  $2^2$

Combinación de tratamientos	Efecto Factorial			
	I	A	B	AB
(1)	+	-	-	+
a	+	+	-	-
b	+	-	+	-
ab	+	+	+	+

Los encabezados de columna son los efectos principales A y B, la interacción AB, e I, que representa el total. Los encabezados de renglón son las combinaciones de tratamientos. Los signos de la columna AB son el producto de los signos de las columnas A y B. para la generación de un contraste a partir de esta tabla, se multiplican los signos de la columna apropiada por las combinaciones de tratamientos que aparecen en las filas, y luego se suma. Por ejemplo,  $\text{contraste}_{AB} = [(1)]+[-a]+[-b]+[ab] = ab+(1)-a-b$ .

Los contrastes se emplean en el cálculo de las estimaciones de los efectos y en las sumas de cuadrados de A, B y la interacción AB.

**Ecuación 4.** Fórmulas de suma de cuadrados (Montgomery *et al.*, 1996)

$$SS_A = \frac{[a + ab - b - (1)]^2}{4n}$$

$$SS_B = \frac{[b + ab - a - (1)]^2}{4n}$$

$$SS_{AB} = \frac{[ab + (1) - a - b]^2}{4n}$$

El análisis de varianza está completo al calcular la suma total de cuadrados  $SS_T$  (con  $4n-1$  grados de libertad) y luego obtener por sustracción la suma de cuadrados del error  $SS_E$  (con  $4(n-1)$  grados de libertad).

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 ENSAYOS REALIZADOS

Estos son los experimentos que se llevaron a cabo.

**Tabla 7.** Experimentos llevados a cabo

Ensayo No.	Fecha	Tensoactivo	MP (etoxilado)	% Exceso Ac Sulfámico	T° Sulfonación (°C)	% Aniónicos
1	10/08/2007	AN-200	9N23	15.7	115	92
2	31/08/2007	AN-100	9N10	15	110	94.00
3	10/09/2007	AN-100	9N10	15	110	93.20
4	28/09/2007	AN-200	9N23	15	110	99.8
5	05/10/2007	AN-100	9N10	15	110	95.6
6	19/10/2007	AN-200	9N23	15	110	71.72
7	02/11/2007	AN-100	9N10	15	110	92.3
8	09/11/2007	AN-200	9N25	17	110	60.78
9	21/11/2007	AN-200	9N30	15	105	62.1
10	23/11/2007	AN-200	9N23	20	110	75.5
11	27/11/2007	AN-60	9N6	-	110	42.1
12	29/11/2007	AN-200	8O30	17	110	98.2
13	12/12/2007	AN-200	8O25	17	110	93,304
14	14/12/2007	AN-60	9N6	17	110	98.51
15	27/02/2008	AN-200	8O30	17	113	88.25
16	05/03/2008	AN-200	8O28	17	110	65.56
17	12/03/2008	AN-200	8O25	17	110	63.06
18	17/03/2008	AN-200	8O25	10	110	44.81
19	17/03/2008	AN-200	8O25	20	110	39.57
20	25/03/2008	AN-60	9N6	17	110	74.221
21	26/03/2008	AN-100	9N10	17	110	98.5
22	31/03/2008	AN-200	8O25	15	110	54.4
23	04/04/2008	AN-200	8O25	15	110	40.7
24	08/04/2008	AN-200	8N30	15	110	79.09
25	09/04/2008	AN-6	9N6	17	110	92.62

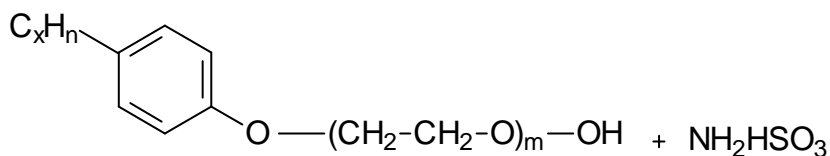
Antes de la realización del diseño de experimentos se realizaron varios ensayos para observar el comportamiento de cada uno de los tensoactivos, aquí se determinó variables que afectan la reacción de sulfatación, además, se encontró la formulación tanto del Humersol AN-60 y AN-100 proporcionando un porcentaje de aniónicos requerido para la obtención de los tensoactivos aniónicos.

Otro factor importante que se encontró en la realización de estos ensayos fue la determinación de la materia prima para la síntesis del Humersol AN-200, ya que el Nonil Fenol Etoxilado 23 moles no presenta buena estabilidad al momento de la polimerización para la obtención de resinas para autoadhesivos, por lo que se optó utilizar Octil Fenol Etoxilado de 25 y 30 moles, el cual su estructura ramificada proporciona mayor estabilidad.

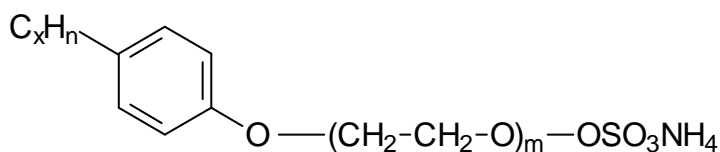
#### 4.2 VARIACIÓN DEL PORCENTAJE DE EXCESO DEL ÁCIDO SULFÁMICO

La reacción general que se lleva a cabo para la obtención tensoactivos aniónicos sulfatados como el Humersol AN-60, AN-100 y AN-200 es 1:1 como se muestra en la siguiente figura:

**Figura 10.** Reacción general de sulfatación para compuestos etoxilados



Produce

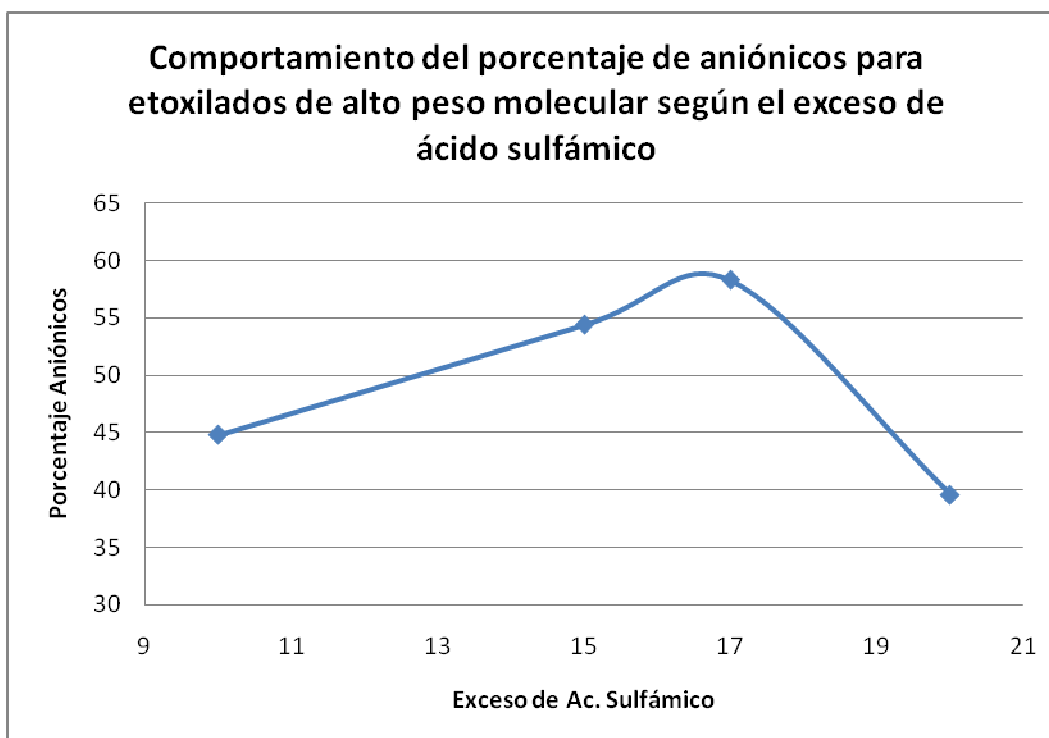


Para el proceso desarrollado en este proyecto, se agrega un porcentaje de exceso de Ácido sulfámico, para que el porcentaje de aniónicos aumente a medida que avanza la reacción. Es de anotar que Humersol AN-60 y AN-100 utilizan materia primas de mayor pureza, por el contrario Humersol AN-200 utiliza etoxilados de alto peso molecular, el cual presenta una combinación muy amplia de compuestos de un gran número de etoxilados con 40 o más compuestos diferentes; es de esperarse que los compuestos de mayor peso molecular presenten una reacción más lenta lo cual explicaría en parte el comportamiento de algunos ensayos en donde el porcentaje de aniónicos alcanzaba un valor máximo y luego de un periodo de tiempo disminuía. Los alquil aril etoxilados (Octil Fenol Etoxilado 25 o 30 moles) son combinaciones de etoxilados, es decir, los proveedores de esta materia prima no proporcionan el producto cien por ciento puro, por esta razón es necesario agregar un exceso para que todos los etoxilados queden sulfonados.

Teniendo en cuenta lo dicho anteriormente se varió el porcentaje de exceso del ácido sulfámico para encontrar el exceso óptimo, permitiendo así conocer la cantidad exacta de esta materia prima.

Para determinar el comportamiento de los aniónicos variando el porcentaje de exceso se realiza una gráfica de porcentaje de aniónicos vs.(versus) porcentaje de exceso de ácido sulfámico el cual se presenta en la siguiente gráfica:

**Figura 11.** Comportamiento del porcentaje de aniónicos para los etoxilados de alto peso molecular



Para la realización de estos ensayos se establecieron algunas variables que podrían afectar el desempeño de la reacción, en donde la única variación fue el exceso de ácido sulfámico, los cuales fueron 10, 15, 17 y 20%.

Las variables que permanecieron constantes son las siguientes:

- Tiempo de adición del ácido sulfámico: 20 minutos
- Tiempo de calentamiento para llegar a 110°C: 17 minutos
- Tiempo de adición de los ayudantes del proceso: 10 minutos
- Velocidad de agitación: 120 RPM

Los chequeos del porcentaje de aniónicos se realizaron a los 45 minutos luego de alcanzar la temperatura de sulfonación (110°C) para determinar el comportamiento del porcentaje de activos con respecto al tiempo. Además este ensayo indica la velocidad de reacción con un exceso de ácido sulfámico determinado, revelando que el 17 % de exceso proporciona un mejor desempeño que los demás porcentajes. Esto se debe a que a mayor

porcentaje de ácido sulfámico hay una saturación de éste por lo que el estabilizante (ayudas del proceso) no tiene un buen desempeño y por ende se degrada el reactivo, esto se ve en la inclinación de la pendiente que existe entre 17 y 20% de exceso del ácido sulfámico.

Se puede observar que los valores más altos del porcentaje de aniónicos se encuentran en 15 y 17%, permitiendo así que sea más alta la velocidad de reacción, beneficiando la disminución de tiempos de proceso y costos de operación.

### **4.3 ANÁLISIS DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS**

El diseño de experimentos sólo se realizó para el Humersol AN-200 con un porcentaje de exceso de Ácido Sulfámico de 15 y 17% determinado en el proceso que se cita anteriormente (numeral 4.2), debido a que la formulación tanto del AN-60 y AN-100 presentó buenos resultados en los ensayos iniciales. En cambio la formulación del AN-200 no mostró unos resultados satisfactorios, por lo que se realizó este diseño con las variables mencionadas anteriormente.

El diseño de experimentos se realiza por medio de dos metodologías, propuestas por los siguientes autores:

- a. Douglas C. Montgomery y George C. Runger (Montgomery *et al.*, 1996)
- b. George E. P. Box, Hunter y Hunter (Box *et al.*, 2005)

Los resultados se presentan a continuación.

- a. Douglas C. Montgomery y George C. Runger (Montgomery *et al.*, 1996)



**Tabla 8.** Efectos factoriales en el porcentaje de aniónicos

Combinación de tratamientos	Efecto Factorial				Aniónicos		Promedio	Total
	I	A	B	AB				
-1	+	-	-	+	53.40	40.70	47.05	94.10
a	+	+	-	-	93.30	63.06	78.18	156.36
b	+	-	+	-	53.16	79.09	66.13	132.25
ab	+	+	+	+	98.20	88.25	93.23	186.45

**Tabla 9.** Efecto y varianza para cada factor y su interacción

Efecto			Varianza				
A	B	AB	A	B	AB	Total	Error
29.115	17.06	-2.015	1695.37	582.09	8.12	3209.13	923.56

Teniendo en cuenta solo el “*efecto*” en las variables se puede decir que “A” (Porcentaje de exceso de Ácido Sulfámico) tiene una mayor influencia que el número de etoxilados de la materia prima en el porcentaje de aniónicos, pero realmente la *varianza* y el *error* son los que permiten inferir cual es la variable que afecta más el porcentaje de aniónicos. Dicho esto se puede apreciar que el error entrega un valor muy grande, por lo tanto ninguna de las variables afecta directamente la respuesta.

Para corroborar estos resultados se realizó otro análisis por medio de:

- b. George E. P. Box, Hunter y Hunter (Box *et al.*, 2005)

**Tabla 10.** Efectos, interacción y varianza de los factores por el método de Hunter.

<b>Ea</b>	<b>Eb</b>	<b>Iab</b>	<b>Ri</b>	<b>Vi</b>	<b>Varianza</b>
-47.05	-47.05	47.05	2.00	1.00	80.65
78.18	-78.18	-78.18	2.00	1.00	457.23
-66.13	66.13	-66.13	2.00	1.00	336.18
93.23	93.23	93.23	2.00	1.00	49.50
29.115	17.065	-2.015	<b>Totales</b>		

Donde:

Ea: Efecto de A (Exceso de ácido sulfámico)

Eb: Efecto de B (Numero de etoxilados)

Iab: Interacción de A y B

**Tabla 11.** Desviación estándar

<b>Varianza</b>	230.89
<b>Desviación Estándar</b>	15.19504442
<b>3*Desviación</b>	45.58513327

El criterio para descartar las variables es: Efectos, Interacciones < 3\*Desviación estándar

Según este criterio las variables y la interacción se descartan por lo que el efecto que tienen estas no es significativo en cuanto a la obtención del porcentaje de aniónicos alto.

Se puede decir que existen otros factores que afectan en mayor proporción la respuesta de este experimento, tales como:

- Cantidad de agua presente en los etoxilados: los proveedores entregan esta materia prima a un 70% de pureza, lo cual debe ser deshidratada para llevar a cabo la reacción de sulfatación. La cantidad de agua que quede presente en este reactivo afectará la reacción puesto que el ácido sulfámico actúa en un ambiente libre de agua
- Cantidad de ayudantes del proceso: debido a que son compuestos orgánicos que aportan el grupo amino para la no degradación del ácido sulfámico, la cantidad de éstos determinaría un buen desempeño de la reacción
- Agentes sulfonantes: existen varios agentes sulfonantes tales como el trióxido de azufre y el ácido sulfúrico que mejorarían la reacción de sulfatación y/o sulfonación; estos sulfonante no se deben usar con los alquil aril polieter (EPA) ya que sulfonarían el anillo aromático dando sulfonas cíclicas (contaminantes de los surfactantes). El ácido sulfámico se eligió como agente sulfonante debido a que no presenta el problema de las sulfonas cíclicas y a que la infraestructura de AMTEX S.A tiene las condiciones para trabajar con este tipo de reactivo. Debido a que el ácido sulfámico presentó buenos resultados con el Humersol AN-60 y AN-100 se utilizó también como agente sulfatante en el desarrollo del Humersol AN-200.

Para el análisis estadístico se utilizó el software Statgraphics, obteniendo la tabla Anova, la cual indica que los factores no tienen un efecto significativo sobre la respuesta; esto se ve reflejado en los valores P (P-value) ya que estos son mayores a 0.005. Además, las gráficas de varianza corroboran este resultado ya que si se observan las barras de las dos gráficas se puede notar que estas se superponen, lo que indica que el efecto de esta variables no es muy significativo y para efectos prácticos, en el caso del ácido sulfámico, sería mejor utilizar 15% de exceso ya que con menos cantidad de este material se obtienen porcentajes muy parecidos a los obtenidos con 17 y esto implica menor costo de materias primas lo que se ve reflejado en el costo del producto (Ver ANEXO 2).

#### 4.4 CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA (CMC)

Un factor muy importante que se tiene que considerar en un surfactante es la concentración micelar crítica (CMC) la cual determina la concentración mínima de surfactante necesaria para formar micelas. La dimensión y la geometría de estos conglomerados dependen esencialmente de la estructura del surfactante y del ambiente físico-químico (Salager, 1993).

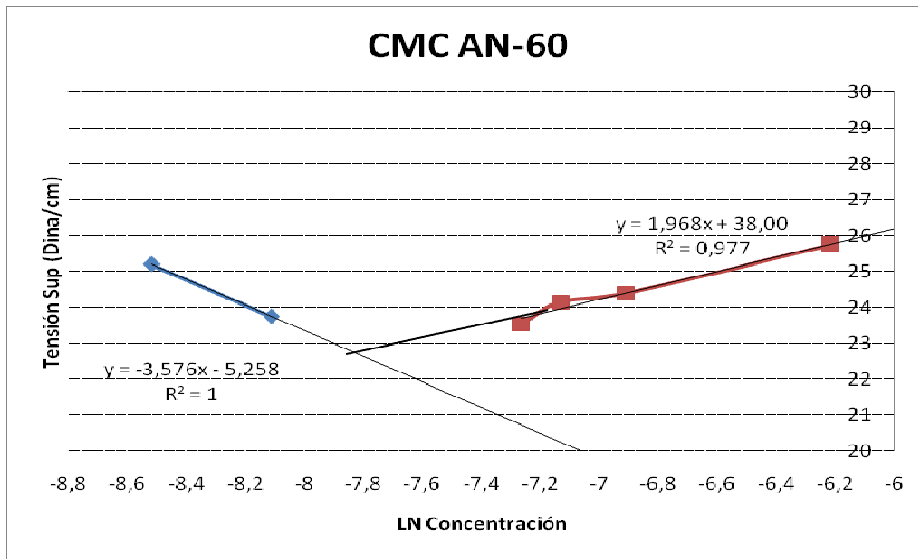
Para comparar cada uno de los tensoactivos desarrollados, se realizó un análisis de la Concentración Micelar Crítica comparándose con sus respectivos contratipos (ANEXO 2).

- **Humersol AN-60**

**Tabla 12.** Concentración y tensión superficial para Humersol AN-60

AN-60		
Concentración (M)	Tensión Sup. (Dina/cm)	Ln (Concentración)
0.0002	25.2	-8.517193191
0.0003	23.75	-8.111728083
0.0007	23.55	-7.264430223
0.0008	24.15	-7.13089883
0.001	24.4	-6.907755279
0.002	25.75	-6.214608098

**Figura 12.** Cálculo de la concentración micelar crítica para el Humersol AN-60



El punto donde hay un cambio de pendiente es la concentración micelar crítica, el cual para este caso es:

$\text{Ln Concentración} = -7.8026$

$\text{CMC} = 0.000408 \text{ Molar}$

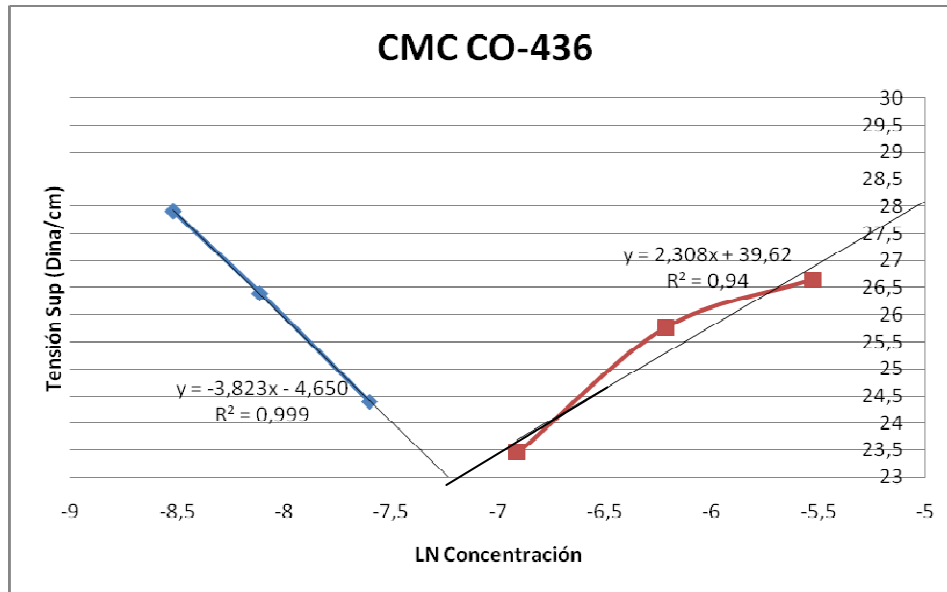
- **Rhodapex CO-436**

Este producto es el contratipo del Humersol AN-60, por lo que se compara con este.

**Tabla 13.** Concentración y tensión superficial para Rhodapex CO-436

<b>CO-436</b>		
<b>Concentración (M)</b>	<b>Tensión Sup. (Dina/cm)</b>	<b>Ln (Concentración)</b>
0.0002	27.9	-8.517193191
0.0003	26.4	-8.111728083
0.0005	24.4	-7.60090246
0.001	23.45	-6.907755279
0.002	25.75	-6.214608098
0.004	26.65	-5.521460918

**Figura 13.** Cálculo de la concentración micelar crítica para CO-436



Ln Concentración = -7.2206

CMC = 0.000731 Molar

La concentración micelar crítica para el AN-60 y el CO-436 no coincide en su valor debido a que la estructura química del CO-436 es diferente al tensoactivo desarrollado, ya que el CO-436 posee un número de etoxilaciones menor (4 moles de óxido de etileno) que el AN-60.

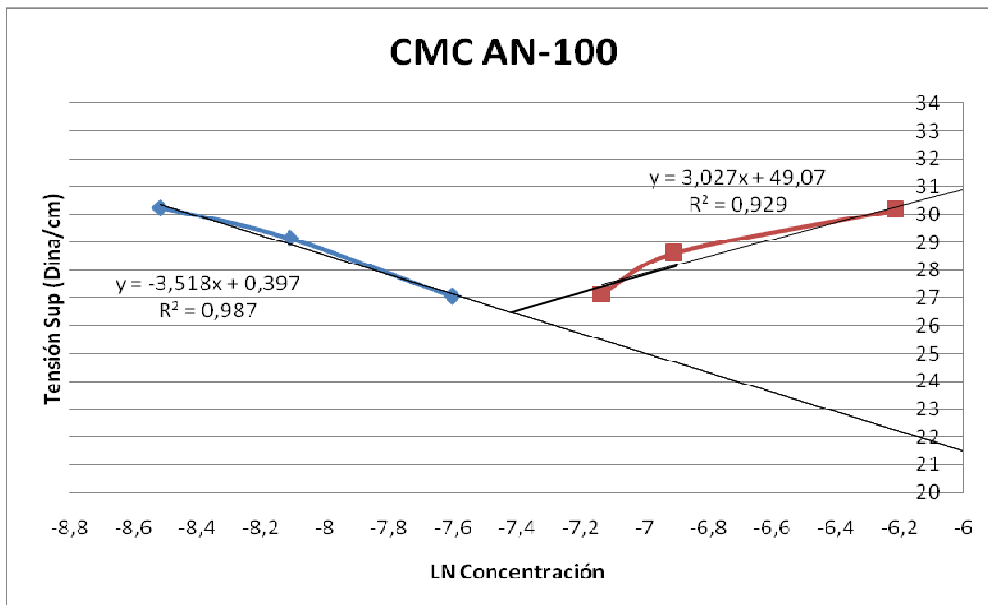
Teniendo en cuenta el valor de la CMC, se puede concluir que de AN-60 se requiere menos cantidad para la formación de micelas y para la saturación de la solución acuosa, para la realización de las polimerizaciones en emulsión.

- **Humersol AN-100**

**Tabla 14.** Concentración y tensión superficial para Humersol AN-100

AN-100		
Concentración (M)	Tensión Sup. (Dina/cm)	Ln (Concentración)
0.0002	30.25	-8.517193191
0.0003	29.15	-8.111728083
0.0007	27.05	-7.60090246
0.0008	27.15	-7.13089883
0.001	28.6	-6.907755279
0.002	30.15	-6.214608098

**Figura 14.** Cálculo de la concentración micelar crítica para el Humersol AN-100



Ln Concentración = -7.5579

CMC = 0.000521 Molar

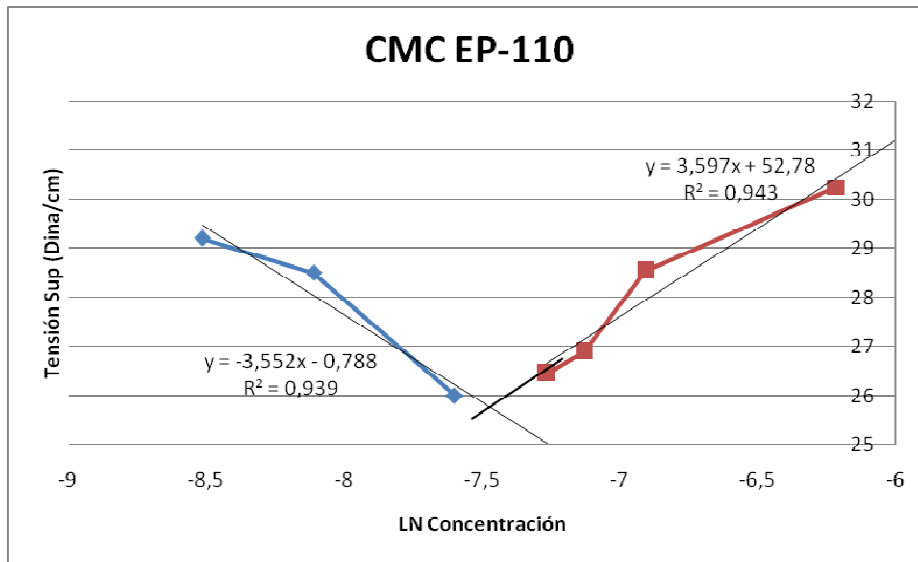
- **ABEX EP-110**

Este producto es el contratipo del Humersol AN-100.

**Tabla 15.** Concentración y tensión superficial para ABEX EP-110

EP-110		
Concentración (M)	Tensión Sup. (Dina/cm)	Ln (Concentración)
0.0002	29.2	-8.517193191
0.0003	28.5	-8.111728083
0.0007	26	-7.60090246
0.0008	26.45	-7.264430223
0.001	26.9	-7.13089883
0.002	28.55	-6.907755279

**Figura 15.** Cálculo de la concentración micelar crítica para EP-110



Ln Concentración = -7.493

CMC = 0.000556 Molar

La estructura del Humersol AN-100 y del ABEX EP-110 son similares, esto se evidencia en el valor de la CMC, además el porcentaje de activos es igual, aún



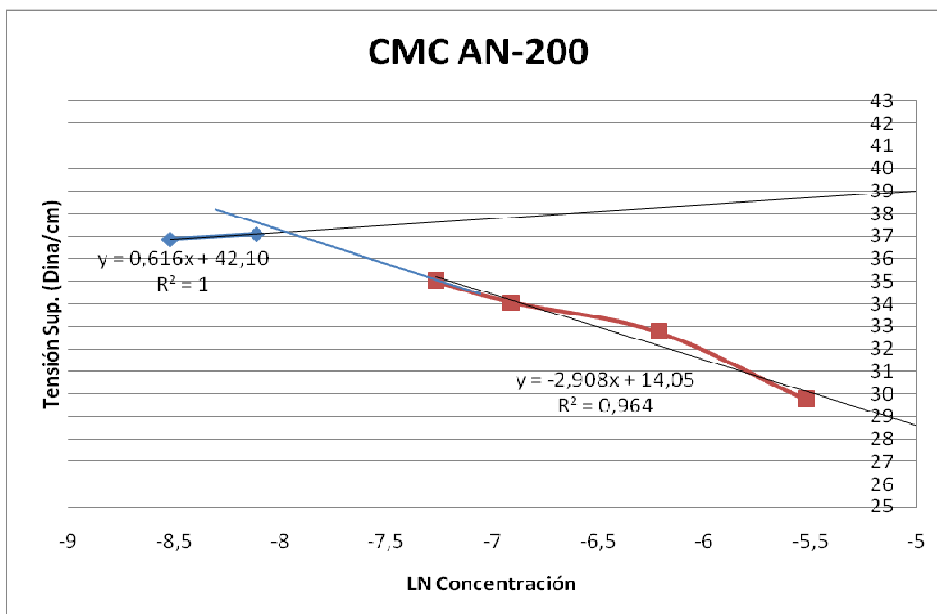
así, el Humerol AN-100 presentó un valor menor por lo que se necesita una menor cantidad de éste para la realización de las polimerizaciones, evitando así un gasto mayor de este producto.

- **Humerol AN-200**

**Tabla 16.** Concentración y tensión superficial para Humerol AN-200

AN-200		
Concentración (M)	Tensión Sup. (Dina/cm)	Ln (Concentración)
0.0002	36.85	-8.517193191
0.0003	37.1	-8.111728083
0.0007	35	-7.264430223
0.0008	34.05	-6.907755279
0.001	32.75	-6.214608098
0.002	29.75	-5.521460918

**Figura 16.** Cálculo de la concentración micelar crítica para el Humerol AN-200



Ln Concentración = -7.959

CMC = 0.000349 Molar

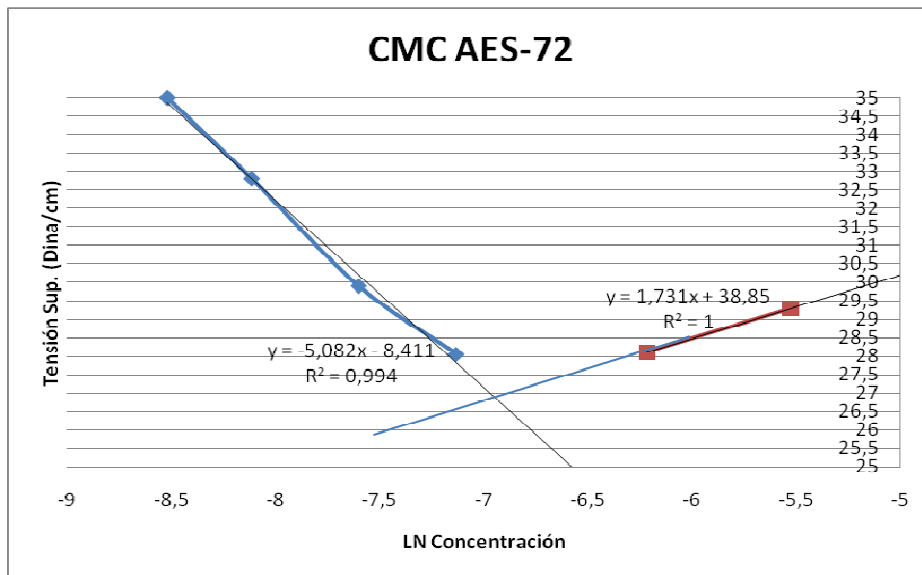
- Disponil AES-72

Este producto sintetizado por Cognis es el contratipo del Humersol AN-200

**Tabla 17.** Concentración y tensión superficial para Disponil AES-72

AES -72		
Concentración (M)	Tensión Sup. (Dina/cm)	Ln (Concentración)
0.0002	35	-8.517193191
0.0003	32.8	-8.111728083
0.0007	29.9	-7.60090246
0.0008	28.05	-7.13089883
0.001	28.1	-6.214608098
0.002	29.3	-5.521460918

**Figura 17.** Cálculo de la concentración micelar crítica para el AES-72



$\text{Ln Concentración} = -6.9368$

$\text{CMC} = 0.000971 \text{ Molar}$

La gráfica obtenida para el Humersol AN-200, demuestra que el proceso de sulfatación y neutralización para la obtención de este no arrojó los resultados

esperados, proporcionando una grafica que no corresponde para el cálculo de la CMC, aún así el valor hallado es muy diferente a la de su contratipo (AES-72).

#### **4.5 APLICACIÓN DE LOS TENSOACTIVOS**

- **Humersol AN-60**

Es un Nonil fenol éter sulfato, tiene una cadena de 9 carbonos y es un etoxilado de 6 moles, es muy efectivo en polímeros vinil acrílicos y acrílicos estirenados.

Para este producto se realizaron pruebas de estabilidad en las emulsiones de este tipo en la empresa AMTEX S.A. mostrando un excelente comportamiento para la polimerización en emulsión.

- **Humersol AN-100**

Al igual que el AN-60 es un Nonil fenol éter sulfato etoxilado 10 moles. Sirve para la producción de vinil acetatos, vinil clorados, y acrílicos estirenados. Proporciona muy buena estabilidad química y mecánica, es uno de los de mayor uso en esta empresa en sus procesos de polimerización.

Para estos tensoactivos se realizaron pruebas con resinas para comparar sus propiedades con los productos que se importan actualmente, mostrando un buen desempeño de estabilidad y proporcionando excelentes propiedades finales.

Algunos de los ensayos realizados con el Humersol AN-100 fueron:

a. Dispersión acrílica

**Tabla 18.** Evaluación del Humersol AN-100 en RVA-500

	<b>RVA-500</b>	
<b>Propiedades</b>	<b>Rango Permitido</b>	<b>Valor Obtenido</b>
<b>% Material no volátil</b>	52-53	52.7
<b>Viscosidad (cps)</b>	2000-4000	3250
<b>pH</b>	4-6	5.04

**Tabla 19.** Evaluación del Humersol AN-100 en REC-2

	<b>REC-2</b>	
<b>Propiedades</b>	<b>Rango Permitido</b>	<b>Valor Obtenido</b>
<b>% Material no volátil</b>	>30	32.21
<b>Viscosidad (cps)</b>	<100	12.5
<b>pH</b>	2-4.5	3.95

b. Dispersión acrílica estirenada

**Tabla 20.** Evaluación del Humersol AN-100 en RE-28.

	<b>RE-28</b>	
<b>Propiedades</b>	<b>Rango Permitido</b>	<b>Valor Obtenido</b>
<b>% Material no volátil</b>	28-32	30.2
<b>Viscosidad (cps)</b>	10000-16000	12000
<b>pH</b>	8-9	9

En ambos casos la estabilidad de estos productos es muy buena, y la emulsión que se presenta entre el agua y el monómero no se ve afectada permitiendo unas buenas propiedades en cada una de las resinas.

**Figura 18.** Montaje para ensayos de polimerización



#### **4.6 VIABILIDAD ECONÓMICA**

Para determinar la viabilidad económica de la producción de estos tensoactivos en la empresa AMTEX S.A se realiza un costeo para cada uno de los tensoactivos.

Para el desarrollo de la evaluación financiera se asumió un crecimiento del 35% en la producción con respecto al año anterior, los costos de producción se aumentaron según el IPC del presente año. Y el precio de venta se asumió con una ganancia del 15% del costo de producción (este valor permite que el precio del producto no sea mayor al precio del producto que se importa)

- **Humersol AN-60**

**Tabla 21.** Costo del Humersol AN-60

<b>Humersol AN-60</b>			
<b>Materia Prima</b>	<b>Cantidad (kg)</b>	<b>Valor (\$/kg)</b>	<b>Total (\$)</b>
Nonil Fenol Etox 6 moles	489.44	6148.1	3009154.048
Ayudante del proceso	3.43	1219	4177.88
Ayudante del proceso	3.43	3557.27	12191.84
Ácido Sulfámico	111.09	2226	247285.5764
Dietilenglicol	53.10	4451.8	236386.368
Agua	321.81	0	0
Peróxido de hidrogeno	8.05	11	88.49842312
Amoniaco	9.65	847.99	8186.81
<b>Total</b>	1000.00		3517394.434
Mano de Obra			114925
Energía			56955
Combustible			42141
Empaque			169000
<b>Total producto terminado</b>			3900415.43
Gastos Asignados (32.23%)			1248132.94
<b>Total Valor Producto</b>			5148548.37
<b>Valor del producto (\$/kg)</b>			<b>5148.55</b>

Teniendo en cuenta la demanda de este producto en AMTEX S.A. se estima el ahorro en la siguiente tabla

**Tabla 22.** Ahorro generado por la producción de AN-60 en AMTEX S.A.

Precio del contratipo y ahorro por autoabastecimiento

	<b>Contratipo</b>	<b>Humersol AN-60</b>
<b>Precio (\$/Kg)</b>	\$ 5.900	\$ 5.148,55
<b>Producción mensual (kg)</b>	1000	1000
<b>Costo</b>	\$ 5.900.000	\$ 5.148.550
<b>Ahorro mensual</b>	\$ 751.450	
<b>Ahorro anual</b>	\$ 9.017.400	
<b>Porcentaje ahorro</b>	12,736	

Esta tabla indica que al ser elaborado la empresa está ahorrando un 12% con respecto a la compra del contratipo.

**Tabla 23.** Evaluación Financiera con gastos asignados (32.23%) para AN-60

<b>Año</b>	<b>Ventas (kg/año)</b>	<b>Precio de Venta (\$/kg)</b>	<b>Ventas (\$/año)</b>	<b>Precio Compra (\$/kg)</b>	<b>Costo Pdción. (\$/kg)</b>	<b>Flujo Producción</b>
0	12000	0.00	0	5900.00	5148.55	-61782600
1	16200	5920.8325	95917487	6276.595745	5477.180851	7187156.713
2	21870	6298.757979	137753837	6677.229516	5826.788139	10321980.39
3	29524.5	6700.80636	197837957	7103.435655	6198.710787	14824120.77
4	39858.075	7128.517405	284128981	7556.846441	6594.373177	21289960.67
5	53808.401	7583.529154	408057580	8039.20	7015.290614	30576007.35
6	72641.342	8067.584206	586040141	8552.338662	7463.075121	43912350.98

TIO(%)	0.14
VNA(TIO)	63,810,767.32
VPN(TIO)	2,028,167.32
VAE(TIO)	521,558.43
TIR	19%
TIRM	17%

**Tabla 24.** Evaluación Financiera sin gastos asignados para AN-60

Año	Ventas (kg)	Precio de Venta (\$/kg)	Ventas (\$/año)	Precio Compra (\$/kg)	Costo Pdcion (\$/kg)	Flujo Producción
0	12000	0.00	0	5900.00	3900.49	-46805904.31
1	16200	5070.639634	82144362	6276.595745	4149.459602	14923116.51
2	21870	5394.297482	117973286	6677.229516	4414.318725	21432135.42
3	29524.5	5738.614343	169429719	7103.435655	4696.08375	30780194.48
4	39858.075	6104.908876	243329916	7556.846441	4995.833777	44205598.46
5	53808.401	6494.58391	349463177	8039.20	5314.716784	63486763.74
6	72641.342	6909.131819	501888605	8552.338662	5653.954026	91177798.99

TIO(%)	0.14
VNA(TIO)	132,494,051.09
VPN(TIO)	85,688,146.78
VAE(TIO)	22,035,349.23
TIR	56%
TIRM	39%

- **Humersol AN-100**

**Tabla 25.** Costo del Humersol AN-100

<b>Humersol AN-100</b>			
<b>Materia Prima</b>	<b>Cantidad (kg)</b>	<b>Valor (\$/kg)</b>	<b>Total (\$)</b>
Nonil Fenol Etox 10 moles	273.00	4218.68	1151699.64
Ayudante del proceso	1.90	1219	2316.10
Ayudante del proceso	1.93	3557.27	6865.53
Ácido Sulfámico	46.25	2226	102952.50
Propilenglicol	27.70	4513.45	125022.57
Agua	639.20	0	0.00



Peróxido de hidrogeno	8.05	11	88.50
Amoniaco	10.00	847.99	8479.90
<b>Total</b>	1008.03		1397348.14
Mano de Obra			114925.00
Energía			56955.00
Combustible			42141.00
Empaque			169000.00
<b>Total producto terminado</b>			1780369.14
Gastos Asignados (32.23%)			569718.13
<b>Total Valor Producto</b>			2350087.27
<b>Valor del producto (\$/kg)</b>			<b>2350.09</b>

**Tabla 26.** Ahorro que se genera por la producción del AN-100 en AMTEX S.A.

	<b>Contratipo</b>	<b>Humersol AN-100</b>
<b>Precio (\$/Kg)</b>	\$ 4.000,00	\$ 2.350,09
<b>Producción mensual (kg)</b>	1000	1000
<b>Costo</b>	\$ 4.000.000	\$ 2.350.090
<b>Ahorro mensual</b>	\$ 1.649.910	
<b>Ahorro anual</b>	\$ 19.798.920	
<b>Porcentaje ahorro</b>	41,248	

El consumo aproximado de este tensoactivo es de 3 Toneladas, por lo que el ahorro por la elaboración de este producto es de 41%.

**Tabla 27.** Evaluación Financiera con gastos asignados (32.23%) para AN-100

Año	Ventas (kg/año)	Precio de Venta (\$/kg)	Ventas (\$/año)	Precio Compra (\$/kg)	Costo Pdcion (\$/kg)	Flujo Producción
0	36000	0.00	0	4000.00	2350.09	-84603240
1	48600	2702.6035	131346530.1	4255.319149	2500.095745	9841876.909
2	65610	2875.110106	188635974.1	4526.935265	2659.676324	14134610.45
3	88573.5	3058.627773	270913367	4815.88858	2829.442898	20299706.5
4	119574.225	3253.859333	389077708	5123.285723	3010.045636	29153833.81
5	161425.204	3461.552482	558781814.6	5450.30	3202.176209	41869867.7
6	217924.025	3682.50264	802505797.6	5798.195703	3406.570435	60132256.81

TIO(%)	0.14
VNA(TIO)	87,380,551.19
VPN(TIO)	2,777,311.19
VAE(TIO)	714,206.39
TIR	19%
TIRM	17%

**Tabla 28.** Evaluación Financiera sin gastos asignados para AN-100

Año	Ventas (kg)	Precio de Venta (\$/kg)	Ventas (\$/año)	Precio Compra (\$/kg)	Costo Pdcion (\$/kg)	Flujo Producción
0	12000	0.00	0	4000.00	1780.45	-21365348.81
1	16200	2492.624028	40380509.26	4255.31914	1894.09120	9696231.707
2	21870	2651.72769	57993284.57	4526.93526	2014.99064	13925439.15
3	29524.5	2820.986904	83288227.85	4815.88858	2143.60707	19999300.91
4	39858.07	3001.049898	119616071.9	5123.28572	2280.43305	28722400.24
5	53808.40	3192.606274	171789039.4	5450.30	2425.99261	41250255.67
6	72641.34	3396.389653	246718301.3	5798.19570	2580.84320	59242388.46

TIO(%)	0.14
VNA(TIO)	86,087,448.4
VPN(TIO)	64,722,099.6
VAE(TIO)	16,643,773.0
TIR	75%
TIRM	47%

- **Humersol AN-200**

**Tabla 29.** Costo del Humersol AN-200

<b>Humersol AN-200</b>			
<b>Materia Prima</b>	<b>Cantidad (kg)</b>	<b>Valor (\$/kg)</b>	<b>Total (\$)</b>
Octil Fenol Etox.	379.70	5119.78	1943960.34
Ayudante del proceso	1.56	1219	1902.66
Ayudante del proceso	1.56	3557.27	5552.33
Ácido Sulfámico	27.94	2226	62201.96
Propilenglicol	32.52	4513.45	146766.13
Agua	541.96	0	0.00
Peróxido de hidrogeno	8.26	11	90.25
Soda 50%	6.50	727	4728.05
<b>Total</b>	<b>1000.00</b>		<b>2165123.70</b>
Mano de Obra			114925.00
Energía			56955.00
Combustible			42141.00
Empaque			169000.00
<b>Total producto terminado</b>			<b>2548144.70</b>
Gastos Asignados (32.23%)			815406.30
<b>Total Valor Producto</b>			<b>3363551.00</b>
<b>Valor del producto (\$/kg)</b>			<b>3363.55</b>

**Tabla 30.** Precio del contratipo del AN-200 y porcentaje de ahorro por síntesis de este producto

	<b>Contratipo</b>	<b>Humersol AN-200</b>
<b>Precio (\$/Kg)</b>	\$ 4.061	\$ 3.363,55
<b>Producción mensual (kg)</b>	1500	1500
<b>Costo</b>	\$ 6.091.500	\$ 5.045.325
<b>Ahorro mensual</b>	\$ 1.046.175	
<b>Ahorro anual</b>	\$ 12.554.100	
<b>Porcentaje ahorro</b>	17,17	

**Tabla 31.** Evaluación Financiera con gastos asignados (32.23%) para AN-200

<b>Año</b>	<b>Ventas (kg/año)</b>	<b>Precio de Venta (\$/kg)</b>	<b>Ventas (\$/año)</b>	<b>Precio Compra (\$/kg)</b>	<b>Costo Pdcion (\$/kg)</b>	<b>Flujo Producción</b>
0	18000	0.00	0	4000.00	3363.55	-60543900
1	24300	3868.0825	93994404.75	4255.3191	3578.244681	7043059.005
2	32805	4114.981383	134991964.3	4526.9353	3806.643278	10115031.55
3	44286.75	4377.639769	193871438	4815.8886	4049.620508	14526907.01
4	59787.112	4657.063584	278432384.4	5123.2857	4308.106923	20863111.14
5	80712.6018	4954.322962	399876296.8	5450.30	4583.092472	29962978.76
6	108962.012	5270.556342	574290426.2	5798.1957	4875.630289	43031937.58

TIO(%)	0.14
VNA(TIO)	62,531,403.9
VPN(TIO)	1,987,503.93
VAE(TIO)	511,101.53
TIR	19%
TIRM	17%

**Tabla 32.** Evaluación Financiera sin gastos asignados para AN-200

Año	Ventas (kg)	Precio de Venta (\$/kg)	Ventas (\$/año)	Precio Compra (\$/kg)	Costo Pdcion (\$/kg)	Flujo Producción
0	12000	0.00	0	5900.00	2548.22	-30578679.9
1	16200	3312.690325	53665583.27	6276.5957	2710.87588	9749394.014
2	21870	3524.138644	77072912.14	6677.2295	2883.91051	14001789.28
3	29524.5	3749.083663	110689820.6	7103.4357	3067.989905	20108952.68
4	39858.075	3988.386876	158969423.2	7556.8464	3263.819047	28879878.85
5	53808.40125	4242.964762	228307150.4	8039.20	3472.147923	41476421.76
6	72641.34169	4513.7923	327887928.7	8552.3387	3693.774386	59567201.46

TIO(%)	0.14
VNA(TIO)	86,559,447.02
VPN(TIO)	55,980,767.09
VAE(TIO)	14,395,873.87
TIR	56%
TIRM	39%

Se realizaron dos tablas para encontrar la Tasa Interna de Retorno y el Valor Presente Neto, la primera asume los gastos asignados (32.23%) y la segunda sin estos; en ambos casos tanto la TIR como el VPN proporciona un valor positivo indicando la viabilidad del proyecto económicamente.

El mercado de los surfactantes aniónicos tanto a nivel nacional como internacional es un mercado muy amplio por la variedad de productos y aplicaciones que estos tienen.

## 5. CONCLUSIONES

- Para los tensoactivos cuya formulación está establecida (Humersol AN-60 y AN-100) las variables a controlar son la temperatura de adición tanto de los ayudantes del proceso como del ácido sulfámico la cual debe estar entre 60-70°C, la temperatura de sulfatación entre 100-110°C, tiempo de adición del ácido sulfámico (20 minutos) y ayudantes del proceso (10 minutos) para obtener buenas propiedades finales.
- Las variables seleccionadas para el Humersol AN-200 no tienen un efecto significativo en el porcentaje de aniónicos.
- Las materias primas que se establecieron para los tensoactivos AN-60 y AN-100, son prácticamente iguales, donde la diferencia radica en las moles del grupo etoxilo del Nonil Fenol y el uso de dietilenglicol en la formulación del AN-60.
- No debe haber presencia de agua en las materias primas para favorecer una buena reacción en la síntesis de los tensoactivos.
- Para la síntesis de polímeros dispersos del tipo elastómeros se debe utilizar Octil Fenol como grupo orgánico de alto peso molecular en el AN-200.
- Los ayudantes del proceso deben ser de grado reactivo, para evitar la degradación del ácido sulfámico.
- El desarrollo de productos cuyo costo es menor al producto que se quiere reemplazar, permite afirmar que la producción de estos es viable económicamente, lo que representa una ventaja de la empresa AMTEX S.A. frente a sus competidores.

- La síntesis de los tensoactivos aniónicos en la planta de producción de la empresa AMTEX S.A. proporciona unos ahorros del 12% para el Humersol AN-60, 41% para el AN-100 y 17% para el AN-200, por lo que sus costos de producción para las diferentes resinas se disminuirán, además tendrán un autoabastecimiento disminuyendo costos de inventario y tiempo de entrega por parte de los proveedores.
- La evaluación financiera reporta valores positivos para la TIR y el VPN en cada uno de los tensoactivos, lo que permite concluir que el proyecto es viable económicamente.
- La producción de este grupo de tensoactivos aniónicos presenta no sólo ventajas para suplir la demanda interna de la empresa sino también una oportunidad de negocio tanto a nivel local como nacional debido al amplio mercado de las resinas acrílicas.
- Para que los tensoactivos presenten buen desempeño durante el proceso de polimerización éstos deben cumplir con ciertas características como son: porcentaje de aniónicos entre 32 y 35%, pH entre 7 y 9 y porcentaje de material no volátil entre 34 y 36% para el AN-100 y AN-200, para el AN-60 el pH debe estar en un rango entre 7 y 9, material no volátil entre 60 y 62% y finalmente, el porcentaje de aniónicos entre 60 y 63%.
- En los productos de polimerización se deben evaluar propiedades como el pH, viscosidad, porcentaje de material no volátil, dispersión, estabilidad de la dispersión; con esto se podrá determinar si el producto presenta las características adecuadas para su uso a nivel industrial.

## 6. RECOMENDACIONES

- Para el Humersol AN-200 se recomienda que se evalúen otras variables tales como:
  - a. Porcentaje de agua presente en la materia prima
  - b. Cantidad de ayudantes del proceso
  - c. Agente sulfatante.
- Realizar más pruebas para el Humersol AN-200 con el fin de determinar que la cantidad de ácido sulfámico no tiene ningún efecto sobre el porcentaje de aniónicos.
- Evaluar otro solvente alcohólico diferente al Dietilenglicol para el Humersol AN-60 y el Propilenglicol para el Humersol AN-100, para mejorar su solubilidad y para disminuir los costos de materia prima.
- Evaluar el efecto de la temperatura de sulfonación sobre el porcentaje de aniónicos en un rango de 90 a 105°C, evitando la degradación del ácido sulfámico y el oscurecimiento del producto.
- Adecuar el sistema de adición de ácido sulfámico, tanto a nivel de laboratorio como a nivel industrial, para evitar aglomeración y precipitación de este en el reactor.
- Realizar análisis de porcentaje de hidroxilos a las materias primas (Nonil y Octil Fenol) antes de realizar el proceso para confrontar los datos aportados por el proveedor.



## 7. BIBLIOGRAFÍA

- AMTEX S.A. (2008). Manual de métodos de análisis. Medellín. Determinación del pH.
- AMTEX S.A. (2008) Manual de Métodos de Análisis. Medellín. Determinación del contenido de volátiles.
- AMTEX S.A. (1993) Manual de Métodos de Análisis. Medellín. Método Epton.
- BOX, George E.P.; HUNTER, J.Stuart; HUNTER, William G. (2005) Statistics for experimenters: Design, innovation and discovery. Editorial Wiley. New Jersey. Segunda edición. p.p 173-175, 188.
- CHANG, Raymond (1999). Química. Editorial Mc Graw Hill. Mexico D.F. Sexta edición. p.p 71, 131
- DUPONT. (1996) Sulfonación y agentes sulfonantes, sus características y usos. Documento técnico disponible en AMTEX S.A. 1996. p.p. 2-5, 8-10, 17-18.
- GONZÁLEZ, Guillermo. Entrevista personal con el encargado del area de I+D de la empresa AMTEX S.A. Fecha de la entrevista: Marzo 21 de 2008.
- INGSAM S.A. (2005) Documento técnico disponible en AMTEX S.A.
- MATHEW, J. Scott; MALCOLM, N. Jones. (2000) The biodegradation of surfactants in the environment. Biochimica et Biophysica, Vol. 1508. p.p. 235-251.
- MONTGOMERY, Douglas C.; RUNGER, George C. (1996) Probabilidad y estadística aplicadas a la ingeniería. Editorial Mc Graw Hill. México D.F. Primera edición. p.p . 720-747.

- STACHE, Helmut W. (1996) Anionic surfactants. Editorial Marcel Dekker, Inc. Volumen 56. New York. p.p. 39-92
- TURNER, G. P. A. (1999) Química y tecnología de pinturas y revestimientos. Editorial A. Madrid Vicente Ediciones. 1999. p 180 -181.
- VALENCIA, Sinfonso (2008). Entrevista personal con el ingeniero químico del área de I+D de la empresa AMTEX S.A. Fecha de la entrevista: 9 de abril de 2008.

## 8. CIBERGRAFÍA

- GOLIATH. (2003) Surfactant producers take a cautious path: consolidation, restructuring and overcapacity mark the surfactants market as producers proceed with caution. Disponible en línea: [http://goliath.ecnext.com/coms2/gi\\_0198-101933/Surfactant-producers-take-a-cautious.html](http://goliath.ecnext.com/coms2/gi_0198-101933/Surfactant-producers-take-a-cautious.html). Consulta: Marzo 12 de 2008.
- HAPPI. (1998) Surfactant Companies Offer Solutions. Disponible en línea: <http://www.happi.com/articles/1998/06/surfactant-companies-offer-solutions>. Consulta: 13 de Marzo de 2008.
- JANSHEKAR, Hossein; CHANG, R.J.; YOKOSE, Kazuteru; MA, Xaomeng. (2006) Surfactants. Disponible en línea: <http://www.sriconsulting.com/SCUP/Public/Reports/SURFA000/>. Consulta: Marzo 12 de 2008.
- QUIMINET (2008). Productos: Alquil aril sulfonatos de sodio. Disponible en línea: [http://www.quiminet.com.mx/principal/resultados\\_busqueda.php? N=alquil+aril+sulfonatos+de+sodio](http://www.quiminet.com.mx/principal/resultados_busqueda.php? N=alquil+aril+sulfonatos+de+sodio). Consulta: 22 de Marzo de 2008.
- PROEXPORT (2007) Colombia, Perfil sectorial Químico, Plástico, Caucho. Disponible en línea: <http://www.proexport.com.co/VBeContent/library/documents/DocNewsNo5709DocumentNo5582.PDF>
- SALAGER, Jean Louis (1993). Surfactantes en solución acuosa. Disponible en línea: <http://www.firp.ula.ve/cuadernos/S201A.pdf>. Consulta: Marzo 28 de 2008.

## 9. ANEXOS

### ANEXO I. Métodos de análisis de tensoactivos aniónicos

#### 1. Método EPTON (Amtex, 1993)

##### Objetivo

Establecer el procedimiento para determinar el contenido de material aniónico activo presente en una muestra.

##### Principio del método

El método se basa en la neutralización del tensoactivo aniónico (en fase clorofórmica) con solución de "Hyamine 1622" (Tensoactivo catiónico).

##### Equipo

- Balanza analítica ( $\pm 0.0001$  g)
- Erlenmeyer de 250 ml con tapa esmerilada
- Bureta de 50 ml
- Balón volumétrico de 250 ml

##### Reactivos

- Cloroformo grado reactivo
- Agua destilada
- Solución de "Hyamine 1622" 0.004 M
- Solución indicadora de bromuro de Dimidium- Azul Disulphin VN- 150

##### Procedimiento

- Con la aproximación de las diezmilésimas, pesar una muestra de 0.3-0.4 g y disolver en un poco de agua, para completar después hasta 250 mls.
- Tomar 5 ml de esta solución y agregar 15 ml de agua, 50 ml de cloroformo y 10 ml de solución indicadora. Titular luego con la solución de "Hyamine 1622" 0.004 M.

- Efectuar simultáneamente un blanco, titulando 50 ml de agua, 50 ml de cloroformo y 10 ml de solución indicadora.

### **Cálculos**

**Porcentaje de aniónicos (Amtex S.A., 1993):**

$$\% \textit{anionico} = \frac{VxNx250xMx100}{Wx5x1000}$$

Donde:

V= ml de solución Hyamine 1622 (después de restarle los ml gastados en el blanco)

N= Molaridad de la solución de Hyamine 1622

M= Peso equivalente de la molécula de tensoactivos aniónicos, ejemplo: peso molecular del tensoactivo + peso molecular del agente sulfonante

W= Peso de la muestra, en gr

## **2. Determinación del contenido de materiales no volátiles (Amtex S.A., 2008)**

### **Objetivo**

Determinar el porcentaje de material sólido en un tensoactivo cuando se somete a secado por evaporación

### **Campo de aplicación**

Método aplicado a tensoactivos fabricados en AMTEX S. A

### **Definiciones**

- Volatilidad
- No volátiles

## Responsabilidades

- Jefe de planta resinas
- Jefe del laboratorio de calidad resinas y auxiliares
- Laboratoristas y auxiliares del laboratorio de calidad
- Operadores planta de resinas
- Ingenieros planta de resinas

## Material y equipo

- Balanza analítica ( $\pm 0.001$  gramos)
- Cápsula de aluminio con un diámetro aproximado de 6 cm
- Estufa calibrada a la temperatura requerida para realizar el análisis
- Desecador
- Modelo de medida estándar para las cápsulas, donde nos dé un diámetro de 6 cm aproximadamente

## Actividades

- Pesar con exactitud de una milésima, 3 cápsulas de aluminio de aproximadamente 6 cm de diámetro, las cuales deben estar previamente secadas a peso constante
- Pesar entre 1.0 y 1.5 gramos de muestra por cada cápsula y distribuir la muestra en todo el fondo de la cápsula
- Colocar la cápsula en el horno a la temperatura a la cual se va a hacer el método (105°C)
- Dejar por 60 minutos, retirarla del horno y ubicarla 5 minutos en el desecador, para luego pesarlas

## Cálculos: Porcentaje de sólidos (Amtex S.A., 2008)

$$\%W = \frac{P_F - P_C}{P_i - P_C} \times 100$$

Donde:

Pc: Peso de la cápsula

Pi: Peso inicial de la cápsula con la muestra

Pf: Peso final de la cápsula con la muestra

%Volátiles= 100-%W

### **3. Determinación de pH del producto en proceso, terminado y materia prima (Amtex S.A., 2008)**

#### **Objetivo**

Describir el método de análisis del pH del producto en proceso, terminado y materia prima

#### **Campo de aplicación**

Este método se aplica al producto en proceso, terminado y materia prima de tensoactivos fabricados en AMTEX S.A

#### **Definiciones**

- pH

#### **Responsabilidades**

- Jefe de planta resinas
- Jefe del laboratorio de calidad resinas y auxiliares
- Laboratoristas y auxiliares del laboratorio de calidad
- Operadores planta de resinas

#### **Material y equipo**

- pH metro con su electrodo con soluciones de KCl 3M
- Papel higiénico
- Soluciones buffer patrón de pH 4.0, pH 7.0 y pH 10
- Regulador electrónico de voltaje de 100V

- Agua destilada
- Frasco lavador
- Beaker

### Actividades

- El pH metro debe estar previamente calibrado a 25°C, con su electrodo limpio y sumergido en una solución de KCl 3 M
- Retirar el electrodo de la solución de KCl 3 M, lavarlo con agua destilada, limpiarlo y secarlo con papel higiénico e introducirlo en la solución de producto a analizar, el cual debe estar bien homogenizado. Dejar el electrodo sumergido hasta que el valor que marca el pH metro se estabilice, dejando este valor como el pH del producto.
  - En el caso de los tensoactivos aniónicos se requiere determinar el pH metro del producto diluido (recomendado para proteger el electrodo), si éste es el caso se preparan aproximadamente 40 ml de una dilución al 10% en peso, en donde se homogeniza completamente
- Retirar el electrodo de la solución de producto, lavarlo con agua destilada y secar con papel higiénico suavemente; sumergir el electrodo nuevamente en el recipiente con KCl 3M

### Ecuación para la dilución (Amtex S.A., 2008)

$$\% p / p = \frac{W_{sto}}{W_{sln}} \times 100$$

Donde:

$W_{sto}$ : Peso del producto tal cual a chequear

$W_{sln}$ : Peso de la solución total



## 4. Determinación de la Concentración Micelar Crítica

### Objetivo

Determinar la Concentración Micelar Crítica a una solución acuosa de un surfactante

### Campo de aplicación

Este método se aplica a los tensoactivos desarrollados en el área de investigación y desarrollo en AMTEX S.A.

### Definiciones

- Concentración Micelar Crítica (CMC)

### Material y Equipo

- Tensoactivo
- Agua destilada
- Balanza analítica ( $\pm 0.001$  gramos)
- Beaker
- Erlenmeyer
- Pipeta
- Tensiometro de DuNouy

### Actividades

- Preparar una solución madre a 0.05 Molar de 250 ml del tensoactivo
- Preparar diluciones hijas de 50 ml con concentraciones de rango de 0.0002 Molar a 0.006 Molar
- Hallar la tensión superficial con el método del anillo
- Graficar *Tensión Superficial vs. Ln Concentración*
- El punto donde cambia la pendiente es la Concentración Micelar Crítica
- Para hallar este punto se igualan las ecuaciones de las líneas de tendencia de las dos rectas, hallando el valor de "Ln Concentración"

## Ecuaciones

- Molaridad (Chang, 1999)

$$M = \frac{Moles_{STO}}{Lts_{SLN}}$$

$$M = \frac{gr_{STO}}{PM_{STO} \times Lts_{SLN}}$$

$$gr_{STO} = M \times Lts_{SLN} \times PM_{STO}$$

- Ecuación de líneas de tendencia

$$A_1 X + B_1 = A_2 X + B_2$$

Donde X es Ln(Concentración)

- CMC

$$CMC = \exp(\ln(\text{Concentracion}))$$

## ANEXO II. Análisis Estadísticos realizados en Statgraphics

- Tabla ANOVA para el porcentaje de aniónicos obtenida con el porcentaje de ácido sulfámico y número de etoxilados

### *Analysis of Variance for % Anionicos - Type III Sums of Squares*

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
<b>MAIN EFFECTS</b>					
A:% Ácido sulfamic	1695,37	1	1695,37	7,34	0,0536
B:# Etoxilados	582,087	1	582,087	2,52	0,1875
<b>INTERACTIONS</b>					
AB	8,12045	1	8,12045	0,04	0,8604
RESIDUAL	9 23,557	4	230,889		
TOTAL (CORRECTED)	3209,13	7			

All F-ratios are based on the residual mean square error.

## The StatAdvisor

-----

The ANOVA table decomposes the variability of % Anionicos into contributions due to various factors. Since Type III sums of squares (the default) have been chosen, the contribution of each factor is measured having removed the effects of all other factors. The P-values test the statistical significance of each of the factors. Since no P-values are less than 0,05, none of the factors or interactions have a statistically significant effect on % Anionicos at the 95,0% confidence level.

**Diagrama de varianza del porcentaje de anionicos con respecto al porcentaje de ácido sulfámico**

### Means and 95,0 Percent LSD Intervals

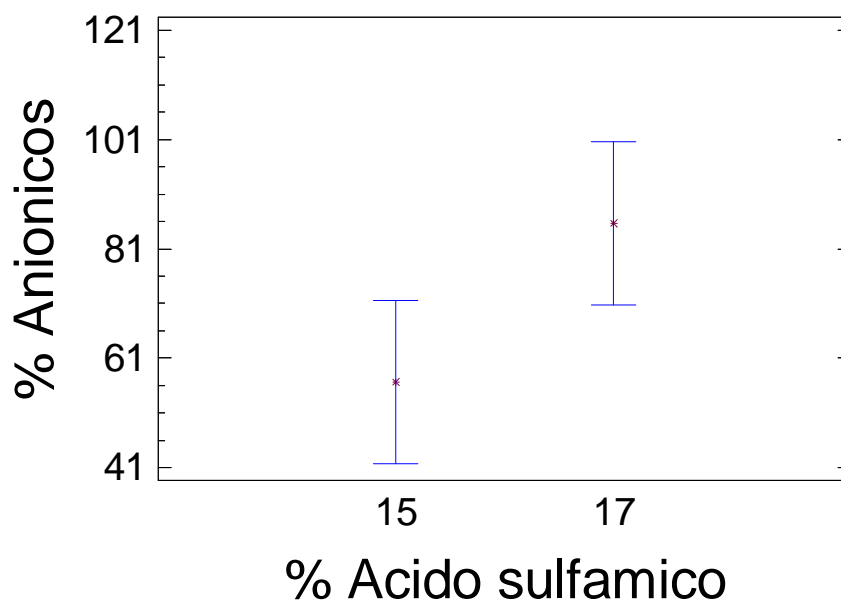


Diagrama de varianza del porcentaje de anionicos con respecto al porcentaje de número de etoxilados

### Means and 95,0 Percent LSD Intervals

