

ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE AGENTES
TENSIOACTIVOS, POLÍMEROS Y QUÍMICA FINA EN UN
LABORATORIO DE CONTROL



Trabajo Fin de Máster
Máster en Ciencias, Tecnologías y Gestión Ambiental
2014

Ana Gil Muíño

“Análisis y caracterización de surfactantes, polímeros y Química Fina en un laboratorio de control”.

“Análise e caracterización de axentes tensioactivos, polímeros e Química Fina nun laboratorio de control”.

“Analysis an characterization of surfactants, polymers and Fine Chemical in a control Laboratory”

Datos alumnos: Ana María Gil Muíño

Datos tutor académico: Profa. Dra Soledad Muniategui Lorenzo

Datos tutor en la empresa: Dra. Sonia Vilariño Patiño

INDICE

Resumen/Resumo/Summary.....	9
1. ARTEIXO QUÍMICA S.L.U: Historia y organización	15
1.1. Historia	3
1.2. Organización	4
1.3. Actividades	4
1.3.1. Coordinación entre el laboratorio de control y la planta de producción	5
1.3.2. Síntesis de productos	6
1.3.3. Preservación del medio ambiente	7
1.4. Instalaciones	7
1.4.1. Instalaciones de Almacenamiento de Materias Primas y Productos Terminados	8
1.4.2. Instalaciones de Producción. Líneas de Fabricación	11
2. Análisis y caracterización de los productos de estudio.....	15
3.1. Introducción	17
3.1.1. Tensioactivos	17
3.1.2. Polímeros	19
3.1.3. Química Fina	21
3.2. Caracterización y técnicas de análisis	22
3.2.1. Retanal RST Concentrado	22
3.2.2. ROPOL TPSA.....	31
3.2.3. Dimetilbencilamina (DMBA).....	31
3.2.4. Análisis de las aguas de la depuradora	Error! Bookmark not defined.
3. Resolución de problemas planteados y conclusiones.....	61
4. Bibliografía	65
Normas UNE	67
Páginas web	67
Libros	68

Figura 1. Vista general aérea de las instalaciones de ARTEIXO QUÍMICA S.L.U.....	7
Figura 2. Depósitos de almacenamiento de materias primas (ácidos grasos y sebo).	8
Figura 3. Sistema interior de almacenamiento de productos sólidos que no pueden estar a la intemperie.	8
Figura 4. Depósitos fijos con cubeto de seguridad para el almacenamiento de sustancias corrosivas.	9
Figura 5. Parque de almacenamiento de sustancias inflamables.	9
Figura 6. Sistema de almacenaje en estanterías para sustancias peligrosas envasadas en contenedores, bidones o barricas.....	10
Figura 7. Sistema de almacenamiento de materias primas y sustancias no peligrosas envasadas.....	10
Figura 8. Sistema de almacenamiento de productos terminados y no conformes envasados. .	11
Figura 9. Reactor universal con capacidad para 3000 L.	11
Figura 10. Secador turbo jet Riera Nadeu	12
Figura 11. Planta de fabricación de Monoperoxisftalato de Magnesio.....	12
Figura 12. Instalación para la síntesis de la DMBA.....	13
Figura 13. Molino Royal de acero inoxidable.....	13
Figura 14. Disposición de un tensioactivo en agua.	17
Figura 15. Estructura de una micela.....	18
Figura 16. Efecto solubilizador de los agentes tensioactivos.....	18
Figura 17. Estructura de un polímero termoplástico.	20
Figura 18. Estructura de un polímero termoestable.....	20
Figura 19. Estructura de un polímero elastómero.	21
Figura 20. Platillo de aluminio utilizado en la determinación del contenido en sólidos.	22
Figura 21. Separación de analitos en una técnica cromatográfica.	25
Figura 22. Esquema de un cromatógrafo de gases.	25
Figura 23. Estructura de la metiletilcetona.	26
Figura 24. Estructura de los monómeros que constituyen el Retanal RST Concentrado.	27
Figura 25. Partes de un cromatógrafo de gases.....	29
Figura 26. Cromatogramas de Retanal RST Concentrado y de patrón de MEK superpuestos. ..	31
Figura 27. Cromatograma obtenido utilizando relleno pelicular.....	33
Figura 28. Cromatograma obtenido utilizando partículas porosas.....	33
Figura 29. Modificación química de la sílice con organoclorosilano para dar lugar a una fase enlazada.....	34
Figura 30. Cromatograma de una muestra de proceso de ROPOL TPSA.	36
Figura 31. Cromatograma del patrón de anhídrido maleico.....	36
Figura 32. Acoplamiento vástago/cono en un viscosímetro.....	37
Figura 33. Pieza cilíndrica que contiene el producto de estudio.	37
Figura 34. Acoplamiento hermético entre el cilindro que contienen el producto y el cilindro que recubre el vástago.....	38
Figura 35. Vista frontal del viscosímetro.	38
Figura 36. Interruptor, marcador de referencia deslizante y cilindro graduado.	39
Figura 37. Trampilla reguladora del paso de luz y prismas en un refractómetro.	40
Figura 38. Rueda reguladora del color y rueda de medición.	41
Figura 39. Visión a través del ocular de un refractómetro.	41
Figura 40: Colorímetro.	42
Figura 41. Reacción de apertura del anillo del ROPOL TPSA.....	43
Figura 42. Cambios en la estructura de la fenolftaleína en función del pH del medio.	43
Figura 43. Pesada del producto ROPOL TPSA.	44
Figura 44. Balones con las muestras y con el blanco en el baño termostaticado.....	44
Figura 45. Cambio de color de la fenolftaleína en el blanco al alcanzarse el punto final.....	45
Figura 46. Cambio de color de las muestras al alcanzarse el punto final.	45

Figura 47. Cromatograma de la muestra final de ROPOL TPSA.	46
Figura 48. Cromatograma de muestra de proceso de TPSA.	46
Figura 49. Reacción de síntesis de la BDMA.....	47
Figura 50. Partes de un valorador automático con reactivo de Karl Fischer.	49
Figura 51. Cromatograma de la muestra de BDMA.	52
Figura 52. Estructura de la DMA.	53
Figura 53. Estructura de FMOC.	53
Figura 54. Esquema de la estación depuradora.	54
Figura 55. Tamiz estático.....	55
Figura 56. Homogeneizador.	55
Figura 57. Reactor biológico.....	56
Figura 58. Vista lateral del mezclador estático.	56
Figura 59. Mezclador estático visto desde arriba.	57
Figura 60. a) Termorreactor b) fotómetro	59

Resumen/Resumo/Summary

“Análisis y caracterización de surfactantes, polímeros y Química Fina en un laboratorio de control”.

Durante el periodo que estuve de prácticas en el laboratorio de control de Arteixo Química, mi trabajo se basó en el seguimiento analítico de la cadena de síntesis de los compuestos elaborados en la planta industrial de la empresa con el fin de asegurar productos finales de rigurosa calidad. El desarrollo de esta labor se llevó a cabo mediante la determinación de diferentes parámetros, específicos para cada producto y para cada etapa del proceso de síntesis, cuyos valores óptimos están especificados por los clientes que los demandan en función de sus necesidades.

Debido a que la producción en fábrica es continua durante 24 horas al día, el número de muestras a analizar es elevado y de naturaleza muy variada. Por este motivo, en los dos meses y medio que duró mi estancia en la empresa tuve la oportunidad de analizar muchos y muy diferentes productos pertenecientes a las tres clases de compuestos que se trabajan en Arteixo Química: tensioactivos, polímeros y productos de Química Fina.

Para redactar esta memoria he seleccionado los productos más representativos de la producción de la empresa, los más demandados por los clientes y que presenten análisis más completos (con mayor número de parámetros a estudiar o que requieran técnicas de análisis más complejas). Para ilustrar de forma sencilla el funcionamiento de un laboratorio de control, en la parte experimental de esta memoria se desarrollará el estudio y la caracterización de tres productos: un tensioactivo no iónico, el ROPOL TPSA; un polímero, el Retanal RST Concentrado y un producto de química Fina, la DMBA (dimetilbencilamina).

Estos tres productos son muy representativos del trabajo diario que desempeñé en el laboratorio por dos motivos principales:

1. Su caracterización exige el análisis de algunos parámetros de control muy rutinarios que son aplicados a numerosos productos. El hecho de que presenten análisis tan comunes hace que, aunque me centre en el estudio y caracterización de estos tres compuestos en concreto, en realidad esté ejemplificando mi trabajo del día a día en el laboratorio. Algunos de estos análisis comunes extrapolables a un alto porcentaje de productos son: la determinación del porcentaje agua mediante una valoración de Karl Fischer, la viscosidad o el pH entre otros.

Al mismo tiempo estos tres productos elegidos, incluyen entre sus especificaciones la determinación de algún parámetro que requiere el empleo de una técnica de análisis más compleja y el manejo de equipos más sofisticados, tales como cromatógrafos de líquidos o de gases y valoradores automáticos.

Desde mi punto de vista, esta combinación de parámetros sencillos y rutinarios con parámetros específicos y más sofisticados dentro de un mismo compuesto, hace que estos tres productos resulten muy representativos y a la vez muy formativos.

2. Son de los productos que más se fabricaron durante mi periodo de prácticas debido a que, por sus aplicaciones de las que se hablará más adelante en el apartado “Análisis y caracterización de los productos de estudio”, tienen una buena salida en el mercado.

“Análise e caracterización de axentes tensioactivos, polímeros e Química Fina nun laboratorio de control”.

Mentres estiven de prácticas no laboratorio de control de Arteixo Química, o meu traballo baseouse no seguemento analítico da cadea de síntese dos compostos elaborados na planta industrial da empresa coa finalidade de garantir produtos finais de moi alta calidade. O desenvolvemento desta tarefa foi levada a cabo mediante a determinación de diferentes parámetros, específicos para cada composto e para cada etapa do proceso de síntese, que han ter uns valores óptimos especificados polos clientes que os demandan segundo as súas necesidades.

Xa que a produción na fábrica é continua durante as vinte e catro horas do día, o número de mostras a analizar é elevado e de natureza moi variada. Por este motivo, nos dous meses e medio que durou a miña estancia na empresa tiven a oportunidade de analizar moitos e moi diferentes produtos pertencentes ás tres clases de compostos que se traballan en Arteixo Química: axentes tensioactivos, polímeros e produtos de Química Fina.

Para a redacción desta memoria seleccionáronse os produtos máis representativos da produción da empresa, os máis demandados polos clientes e que presentan análises máis completos (cun maior número de parámetros a estudar ou que requiren técnicas de análise máis complexas). Para ilustrar de forma sinxela o funcionamento dun laboratorio de control, na parte experimental deste traballo desenrolárase o estudo e a caracterización de tres produtos: un axente tensioactivo non iónico, o ROPOL TPSA; un polímero, o Retanal RST Concentrado e un produto de química Fina, a DMBA (dimetilbencilamina).

Estes tres produtos son moi representativos do traballo diario que levei a cabo no laboratorio por dous motivos principais.

1. A súa caracterización esixe a análise dalgúns parámetros de control moi rutinarios que se aplican a numerosos produtos. O feito de que presenten análises tan comúns fai que, aínda que eu me centre no estudo e caracterización destes tres compostos, en realidade estea exemplificando o meu traballo do día a día no laboratorio. Algunhas destas análises comúns extrapolables a unha alta porcentaxe de produtos son : a determinación da porcentaxe de auga mediante unha valoración de Karl Fischer, a viscosidade e o pH entre outros.

Ao mesmo tempo estes tres produtos elixidos, inclúen nas súas especificacións a determinación dalgún parámetro que require o emprego dalgunha técnica de análise máis complexa e o manexo de equipos máis sofisticados, tales como cromatógrafos de líquidos ou de gases e valoradores automáticos.

Dende o meu punto de vista, esta combinación de parámetros sinxelos e rutinarios con parámetros específicos e máis sofisticados, fai que estes tres compostos resulten moi representativos e ao mesmo tempo moi formativos.

2. Son dos produtos que máis se fabricaron no durante o meu período de prácticas xa que, polas súas aplicacións das que se falará máis adiante no apartado “Análise e caracterización dos produtos de estudo”, teñen unha boa saída no mercado.

“Analysis and characterization of surfactants, polymers and Fine Chemical in a control Laboratory”

My work experience in Arteixo Química consisted principally of quality control at all stages of the production process in this industrial plant with the aim of ensuring high levels of quality output and finished product. The aims of this work experience were attained through establishing parameters specific to each product and each stage of the production process. I worked within these parameters which were established by the client and each stage of the manufacturing process was determined by the client.

Given that this factory operates around the clock there are plenty of samples to analyse which are wide in variety. As a result, during my two and a half months in the company, I had the opportunity to analyse many diverse products from three different classes of products belonging to three classes of chemical compounds manufactured in Arteixo Química: surfactants, polymers and fine chemical products.

For writing this report I have selected the most representative products of the company's production, the most requested by customers and who present more complex analyzes (with more parameters to study or require more complex analysis techniques). To illustrate easily the operation of a control laboratory, in the experimental part of this report the study and characterization of three products were developed: a nonionic surfactant, the ROPOL TPSA; a polymer, the RST Retanal Concentrate and a fine chemical product, DMBA (dimethyl benzylamine).

These three products are very representative of the daily work which I performed in the laboratory for two main reasons:

1. Its characterization requires the analysis of some very routine monitoring parameters that are applied to many products. As these three products present analysis as common, although I focus on their study and characterization in particular, I'm really exemplifying my daily work in the laboratory. Some of these common analyses extrapolated to a high percentage of products are: the determination of percent water by Karl Fischer titration, viscosity or pH among others.

Simultaneously these three products chosen, include in their specifications the determination of some parameters that requires the use of more complex analysis techniques and the management of sophisticated equipment, such as liquid chromatographs and gas and automatic titrators.

From my point of view, this combination of simple and routine parameters with more sophisticated and specific parameters within the same compound makes them very representative and very formative at the same time.

2. They were the most manufactured products during my internship because, for their applications which will be discussed later in the "Analysis and product characterization studies" section, have a good start in the market.

1. ARTEIXO QUÍMICA S.L.U: Historia y organización

1.1. Historia

La historia de ARTEIXO QUÍMICA S.L.U. tal y como la conocemos en la actualidad, se remonta al año 1998, sin embargo los verdaderos orígenes datan de 1979 cuando la familia Rodríguez Burón fundó una sociedad anónima (ROBUSA) que con el paso de los años y tras un revés económico pasaría a formar parte de GRUPO UNITS y cambiaría su nombre por el actual.

ARTEIXO QUÍMICA, S.L.U. es una sociedad constituida en el año 1998 como ya se ha explicado, con el objeto de la fabricación, transformación o manipulación de productos químicos y con la posibilidad de compra, venta, importación y exportación de los mismos.

En el mismo año de su constitución, ARTEIXO QUÍMICA, S.L.U. se hace con todos los activos de la sociedad RODRÍGUEZ BURÓN, S.A. (ROBUSA), permaneciendo el domicilio social en el mismo sitio.

ARTEIXO QUÍMICA, S.L.U. pertenece al GRUPO UNITS, que reúne bajo un único capital, dirección y estructura organizativa un conjunto de compañías que actúan en el mundo de las especialidades químicas. Estas compañías son las siguientes:

- **CROMOGENIA UNITS, S.A:** principal empresa del grupo, desarrolla y fabrica especialidades químicas destinadas a una gran variedad de industrias. Es un proveedor altamente cualificado de especialidades químicas producidas en seis plantas ubicadas en diferentes países y utilizadas por un amplio espectro de industrias en todo el mundo.
- **SIDASA:** es una de las compañías de tratamiento de superficies integradas líder en el mundo. Se encarga de desarrollar maquinaria en muchos campos de la industria de tratamiento de superficies e investigar en el diseño, fabricación y puesta en marcha de plantas totalmente automatizadas.
- **AUXICOLOR:** empresa especializada en pigmentos y recubrimientos de papel, así como en tratamientos de agua. Tiene una sólida presencia en sectores industriales como el textil y los recubrimientos de papel, tanto a nivel nacional como mundial.
- **ARTEIXO QUÍMICA, S.L.U**
- **GRUPO UNITS INTERNACIONAL:** engloba compañías situadas en diferentes continentes, tales como América del Sur con presencia en Argentina, México, Chile y Brasil; Europa en países como Portugal, Turquía e Italia y en Asia con una cada vez más fuerte presencia en China.

La ya citada ROBUSA, perteneciente a la familia Rodríguez Burón, había comenzado su andadura en el año 1979. En el año 1982 amplió la sociedad con dos socios catalanes, que bien conocedores del mercado, establecieron una oficina comercial en Barcelona, fabricando en esos momentos productos tensioactivos. En el año 1985, decidieron proyectar una instalación nueva para entrar en la fabricación de productos de Química Fina, que hasta ese momento venían exportados en su mayor porcentaje. Tales productos eran: ftalimida, ácido antranílico, anhídrido isatoico.

Las circunstancias del mercado llevaron a la compañía a la suspensión de pagos en 1992, a pesar de haber alcanzado una producción de unas 4000 Tm/año. Es en ese momento y gracias a la buena relación con CROMOGENIA UNITS, S.A., cuando se establece una colaboración entre ambas sociedades que permitió a ROBUSA seguir trabajando hasta el levantamiento de la suspensión de pagos y a CROMOGENIA UNITS S.A. hacerse, mediante un proceso de compra, con una sociedad en funcionamiento con su propia tecnología y su fondo de comercio.

Por otra parte, al GRUPO UNITS no le era ajeno ni el mercado, ni la fabricación de tensioactivos, ya que había sido propietaria de una de las primeras firmas establecidas en Barcelona para tal fin.

En la actualidad CROMOGENIA UNITS S.A, es la empresa matriz de ARTEIXO QUÍMICA S.L, con la que trabaja en régimen de maquila, es decir la casa madre (CROMOGENIA UNITS S.L.) compra las materias primas y paga a ARTEIXO QUÍMICA S.L.U. un precio estipulado por Kg de producto fabricado, siendo los precios distintos según el grado de dificultad o el régimen de ocupación de la maquinaria correspondiente. Dentro del GRUPO UNITS, ARTEIXO QUÍMICA S.L.U es una unidad únicamente de producción, siendo CROMOGENIA la encargada de la comercialización de los productos, así como de la labor comercial y financiera.

El departamento de I+D está en la empresa madre, que dispone de los más modernos instrumentos que avalan resultados y ayudan al control, análisis y desarrollo, además se consideran fundamentales para poder ofrecer a los clientes la máxima calidad. Anualmente la empresa invierte elevadas cantidades de dinero para estar en primera línea con los más modernos medios.

La producción de ARTEIXO QUÍMICA S.L.U. de más de 4000 Tm/año (4497 Tm/año en 2012 según el informe PRTR publicado por la propia empresa en la web del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio ambiente que se puede consultar en el siguiente link: http://www.prtr-es.es/informes/fichacomplejo.aspx?Id_Complejo=686), tiene como destino a través de CROMOGONIA UNITS S.A., tanto el mercado nacional como el extranjero. En un esfuerzo por ampliar mercados, el GRUPO UNITS ha realizado una importante inversión para mejorar las instalaciones existentes y poner en marcha otras nuevas en el área de intermedios químicos.

1.2. Organización

En lo referente a la estructura organizativa, ARTEIXO QUIMICA, S.L.U. está constituida por los siguientes departamentos dependientes de Dirección:

- Producción
- Mantenimiento e ingeniería
- Laboratorio de control y calidad
- Administración y logística

La empresa está certificada según la Norma UNE EN ISO 9001:2008 que *“especifica los requisitos para un sistema de gestión de calidad, cuando una organización:*

- a) Necesita demostrar su capacidad para proporcionar regularmente productos que satisfagan los requisitos del cliente y los legales y reglamentarios aplicables*
- b) Aspira a aumentar la satisfacción del cliente a través de la aplicación eficaz del sistema, incluidos los procesos para mejora continua del sistema y el aseguramiento de la conformidad con los requisitos del cliente y los legales y reglamentarios aplicables.”*

Por tanto, su Sistema de Gestión de Calidad se ha establecido de acuerdo con los requisitos que se desarrollan en dicha norma. Además aplica un Manual de Gestión de Calidad a todos los departamentos citados anteriormente, el cual pretende ser la referencia constante para el desarrollo de todas sus funciones.

1.3. Actividades

La actividad que desarrolla ARTEIXO QUIMICA pertenece a la industria química, en concreto se dedica a la fabricación de tensioactivos, química fina y polímeros.

En sus instalaciones se sintetizan más de 100 productos con presentación en estado sólido o líquido: tensioactivos aniónicos, óxidos de aminas terciarias, derivados del ácido benzoico, aditivos...

El trabajo en planta se desarrolla durante tres turnos diarios de lunes a viernes, con horario de 24 horas/día, por un total de 222 días/año.

1.3.1. Coordinación entre el laboratorio de control y la planta de producción

El laboratorio de Arteixo Química es lo que se conoce como un “laboratorio de control”, esto implica que su mecanismo de funcionamiento está diseñado para detectar, reducir y corregir posibles deficiencias internas durante el proceso de síntesis de la gran variedad de productos químicos producidos en planta antes de ser comercializados como productos finales.

Al tratarse de una empresa que, a través de CROMOGENIA UNITS S.A, distribuye sus productos a numerosas compañías pertenecientes a diversos ámbitos profesionales (perfumería, limpieza y lavandería, aceites...), éstos han de cumplir una serie de especificaciones en lo referente a determinados parámetros de análisis, dictaminadas por la empresa cliente en función de sus necesidades. Es precisamente el cumplimiento de estas especificaciones o valores límite, el objetivo que rige el funcionamiento de la planta de producción y del laboratorio de Arteixo Química, así como la coordinación entre ellos.

En cada etapa del proceso se procede de la misma forma, se analizan los parámetros requeridos para cada producto en función de la etapa de fabricación en la que se encuentra y mediante una perfecta coordinación entre el laboratorio y la planta se van completando los diferentes procesos de síntesis asegurando productos finales de elevada calidad.

Para explicar con claridad tanto el funcionamiento de un laboratorio de control como la relación laboratorio-planta, se pondrá por caso el proceso de fabricación de un producto cualquiera “X” con sus diferentes e hipotéticas etapas:

Etapas 1

Supongamos que alguna de las materias primas de las que se parte para la fabricación del producto “X” ha de cumplir un valor mínimo de pureza. Antes de comenzar el proceso de síntesis, en el laboratorio se analiza dicha materia prima.

Si su pureza alcanza el porcentaje requerido el jefe de laboratorio se pone en contacto con el jefe de planta y éste da la orden para poner en marcha la reacción.

Si por el contrario el porcentaje de pureza es inferior al valor límite, se ha de repetir el análisis para descartar posibles fallos humanos. Una vez confirmada la baja pureza de la materia prima, se informa al jefe de planta de que no es válida para sintetizar el producto “X” puesto que éste no alcanzará la calidad deseada y se recalcula la fórmula para su fabricación teniendo en cuenta el bajo porcentaje de pureza obtenido.

Etapas 2

Una vez confirmada la pureza de la materia prima, en este punto del proceso se mezclan diferentes reactivos y se dejan reaccionar durante cierto tiempo. Se toma muestra de reacción y se lleva al laboratorio donde se analizarán diferentes parámetros que nos permitirán comprobar si la reacción transcurre según lo esperado o si, por el contrario, hay que hacer alguna corrección en las condiciones de reacción.

Los parámetros a analizar dependen del producto en cuestión, por ejemplo, se puede analizar la muestra de reacción cada cierto tiempo por cromatografía mediante un método optimizado para los compuestos cuya concentración se desea conocer, y así comprobar si la reacción ha concluido o no.

Producto final

Tras completarse las diferentes etapas de fabricación del producto "X" en las que se han ido controlando los parámetros de interés, se obtiene el producto final que ha de cumplir estrictamente las especificaciones dictaminadas por el cliente. Normalmente al producto final se le realizan mayor número de análisis para asegurar que sus características se adaptan a las necesidades del mercado.

1.3.2. Síntesis de productos

Los procesos industriales llevados a cabo para la síntesis de los diversos productos químicos responden todos ellos a un único esquema de fabricación: reacción química de materias primas en reactores universales tipo batch y procesos de secado, escamado y molienda.

Estos son los grupos genéricos de los productos que se pueden sintetizar en ARTEIXO QUÍMICA en la actualidad:

- **TENSIOACTIVOS CATIONICOS**
 - Policationes
 - Cuaternarios
 - Cloruros de alquil bencil amonio
 - Cuaternizados con dimetilsulfato
 - Derivados imidazolinicos
 - Esterquats
 - No cuaternarios
 - Otros

- **TENSIOACTIVOS ANIÓNICOS**
 - Ésteres fosfóricos
 - Sulfosuccinamatos y sulfosuccinatos
 - Dioctilsulfosuccinatos
 - Otros

- **TENSIOACTIVOS ANFÓTEROS**
 - Betaínas
 - Óxidos de amina

- **TENSIOACTIVOS NO IÓNICOS**
 - Aminas
 - Amidas
 - Alcanoamidas
 - Otros

- **QUIMICA FINA**
 - Anhídrido glutárico
 - Anhídrido isatoico
 - Antranilato de metilo y de butilo
 - Benzoato de butilo
 - Benzoato de calcio, zinc y bario
 - Dimetilbencilamina
 - Dipropilenglicol dibenzoato
 - Ftalimida
 - Ftalimida potásica

- Monoperoxifitalato de magnesio
- Metionato Potásico

- **POLÍMEROS**
 - Poliésteres
 - Policarbonatos
 - Policaprolactonas

1.3.3. Preservación del medio ambiente

Una vez explicado a grandes rasgos el funcionamiento de Arteixo Química y la relación entre el laboratorio y la planta, cabe mencionar, dentro del compromiso de la empresa con el medio ambiente y en sus esfuerzos por la minimización de residuos, qué es lo que ocurre con aquellos lotes de productos que no cumplen por motivos varios (fallos humanos, fallos inesperados en el funcionamiento de algún equipo/reactor...) con las especificaciones requeridas.

Cuando un lote de producto final no tienen la calidad suficiente para ser enviado a un cliente se almacena adecuadamente cumpliendo con la normativa vigente (en caso de existir) a la espera de ser reutilizado en futuros procesos.

Cuando se disponen de nuevos lotes de productos finales que cumplen satisfactoriamente con las especificaciones requeridas, se les adicionan pequeñas cantidades de producto de los lotes “defectuosos” almacenados sin que dicha adición afecte a la calidad de los lotes buenos. De esta forma se consigue reducir el número de desechos y se asegura el cumplimiento de las exigencias del cliente.

1.4. Instalaciones

Para el correcto desarrollo de sus actividades, ARTEIXO QUÍMICA S.L.U. cuenta con unas instalaciones, tanto de producción como de almacenamiento de productos, adecuadas a los procesos que en ella se desarrollan y a la peligrosidad de algunas de las sustancias químicas que son necesarias manejar para determinadas síntesis.

Dichas instalaciones están constituidas básicamente por dos naves gemelas y adosadas, un edificio con las oficinas y el laboratorio de control y tres parques de almacenamiento, de los cuales dos son de depósitos y uno de ellos de envases móviles tipo palet.



Figura 1. Vista general aérea de las instalaciones de ARTEIXO QUÍMICA S.L.U.

Las instalaciones se dividen en dos grandes grupos:

- ✓ Instalaciones de Almacenamiento de Materias Primas y Productos Terminados
- ✓ Instalaciones de Producción. Líneas de Fabricación

1.4.1. Instalaciones de Almacenamiento de Materias Primas y Productos Terminados

- Almacenamiento interior

En la nave de producción número 1 se encuentra ubicada una zona de almacenamiento de materias primas, constituida por una decena de depósitos de acopio de materia prima, principalmente ácidos grasos y sebo.



Figura 2. Depósitos de almacenamiento de materias primas (ácidos grasos y sebo).

En la nave de producción número 2, se almacenan en estanterías los productos sólidos que no pueden estar a la intemperie: algunas materias primas, productos terminados y materiales no conformes.



Figura 3. Sistema interior de almacenamiento de productos sólidos que no pueden estar a la intemperie.

- Almacenamiento exterior

Dependiendo del tipo de producto y de sus características, la empresa cuenta con cuatro zonas diferentes de almacenamiento exterior.

➤ **Parque de almacenamiento de corrosivos (APQ)**

Se trata de depósitos fijos, cilíndricos y verticales con cubeto de seguridad. Este cubeto es impermeable, constituido por una losa de hormigón sobre la cual están ancladas las bases de los tanques, cerrado perimetralmente por un muro de hormigón.



Figura 4. Depósitos fijos con cubeto de seguridad para el almacenamiento de sustancias corrosivas.

➤ **Parque de almacenamiento de sustancias inflamables (APQ)**

Esta zona dispone de un cubeto de seguridad impermeable cerrado perimetralmente por un muro de hormigón.



Figura 5. Parque de almacenamiento de sustancias inflamables.

➤ **Parque de almacenamiento de sustancias peligrosas en envases móviles**

Se trata de un sistema exterior de estanterías destinado a almacenar las sustancias inflamables, tóxicas y corrosivas que están envasadas en envases tipo contenedor, bidón o barrica.

Este cubeto a su vez está dividido en dos subunidades separadas por un muro con un alto grado de protección contra incendios, a fin de aislar la zona de almacenamiento de productos

inflamables de la de tóxicos y corrosivos y no permitir el paso de fuego de una zona a otra en caso de incendio.



Figura 6. Sistema de almacenaje en estanterías para sustancias peligrosas envasadas en contenedores, bidones o barricas.

➤ ***Almacenamiento de mat. primas y productos no peligrosos en envases móviles***

Esta zona se emplea para el almacenamiento de productos no conformes, terminados, subproductos y materias primas con una capacidad total de 168 palets.



Figura 7. Sistema de almacenamiento de materias primas y sustancias no peligrosas envasadas.

El almacén situado en la parte posterior de las instalaciones se emplea para el acopio de productos terminados y no conformes. Este almacén dispone de una capacidad para 170 palets.



Figura 8. Sistema de almacenamiento de productos terminados y no conformes envasados.

1.4.2. Instalaciones de Producción. Líneas de Fabricación

En ARTEIXO QUÍMICA todas las instalaciones afectadas por sustancias inflamables, están clasificadas y adaptadas según la **Directiva ATEX**. Esta directiva, surgida y aplicable en la Unión Europea, describe qué tipo de equipamiento y ambiente está permitido para el trabajo en una atmósfera explosiva. Recibe el nombre de ATEX por la directiva 94/9/EC Francesa: *Appareils destinés à être utilisés en **AT**mosphères **EX**plosives*.

En lo que a la equipación de producción se refiere, la empresa dispone de siete reactores universales de varios volúmenes:

- Reactor de 1000 L
- Reactor de 3000 L
- Reactor de 9000 L
- Dos reactores de 10000 L (uno de ellos para tensioactivos escamados)
- Reactor de 15000 L



Figura 9. Reactor universal con capacidad para 3000 L.

También cuenta con 3 centrifugas, que al aplicar una fuerza centrífuga sostenida (esto es, una fuerza producida por rotación) consiguen secar en parte los productos impulsando cierto grado de su humedad hacia afuera del centro de rotación. Una de las centrifugas es un secador turbo jet Riera Nadeu, con un diseño específico que permite darle una mayor sequedad al producto que ha salido de las otras centrifugas, convirtiéndolo en "polvo".



Figura 10. Secador turbo jet Riera Nadeu

Cabe destacar que en planta hay dos instalaciones dedicadas exclusivamente a la síntesis de dos productos altamente demandados: la dimetilbencilamina, que se emplea como catalizador en la síntesis de poliuretano y el monoperoxifitalato de magnesio, que es un producto de esterilización.

La planta del Monoperoxifitalato de Magnesio consta de un reactor de esmaltado, una centrifuga y un sistema de secado.



Figura 11. Planta de fabricación de Monoperoxifitalato de Magnesio.

En Figura 12 se muestra la instalación para la síntesis de la Dimetilbencilamina (DMBA). El proceso se trata de una reacción en circuito cerrado y totalmente automatizado.



Figura 12. Instalación para la síntesis de la DMBA.

Completando las instalaciones de producción y la maquinaria de las líneas de fabricación, ARTEIXO QUÍMICA cuenta con un almacén estufa, que se emplea para calentar y secar productos en envases contenedores o bidones, donde se pueden alcanzar los 60°C.

También dispone de una estufa ATEX de bidones, para calentar los productos en contenedores o pequeños envases a temperaturas de hasta 100°C; de una escamadora de tensioactivos, equipo destinado a fabricar escama a partir de tensioactivo líquido proveniente de un reactor; de diferentes tipos de bombas de vacío y de un molino “Royal” de acero inoxidable, que tiene una primera etapa de molienda basta o triturado y a continuación un molino de martillos.



Figura 13. Molino Royal de acero inoxidable.

Una mención especial merece la planta depuradora de aguas residuales sobre la que profundizaremos en capítulos posteriores de esta memoria, que forma parte de las instalaciones de la empresa, y que es la responsable de que las aguas vertidas tras la actividad industrial cumplan estrictamente con los niveles de contaminantes permitidos por la vigente legislación.

2. Análisis y caracterización de los productos de estudio

2.1. Introducción

Como ya se mencionó con anterioridad dentro del apartado “**Actividades**”, la actividad de esta empresa consiste en la fabricación de diferentes tipos de tensioactivos, polímeros y química fina. Con el fin de comprender la importancia de estos productos en la sociedad actual, y por tanto la viabilidad económica de sintetizarlos, a continuación se darán unas pinceladas informativas sobre cada uno de ellos.

2.1.1. Tensioactivos

También llamados **surfactantes** o **agentes de superficie**. Son compuestos orgánicos obtenidos mediante síntesis química y caracterizados por un comportamiento específico en disolución, que los hace responsables de su uso en una amplia gama de actividades humanas (champús, geles, suavizantes, antibacterianos...). La causa de este comportamiento reside su la composición molecular, que consta de una parte hidrofóbica compuesta por cadenas alquílicas, y otra hidrofílica constituida por un grupo polar (iónico o no).

Cuando se disuelven en agua o en otro disolvente se orientan en la interfase entre el líquido y una segunda fase (que puede ser sólida, líquida o gaseosa) modificando así la tensión superficial, que es la tendencia espontánea de todo sistema a hacer mínima el área superficial. A medida que aumenta la concentración de tensioactivo, las moléculas tienden a colocarse en forma de monocapa superficial con la cabeza polar hacia el agua y la cadena hidrofóbica orientada hacia la otra fase tal y como se muestra en la siguiente figura.

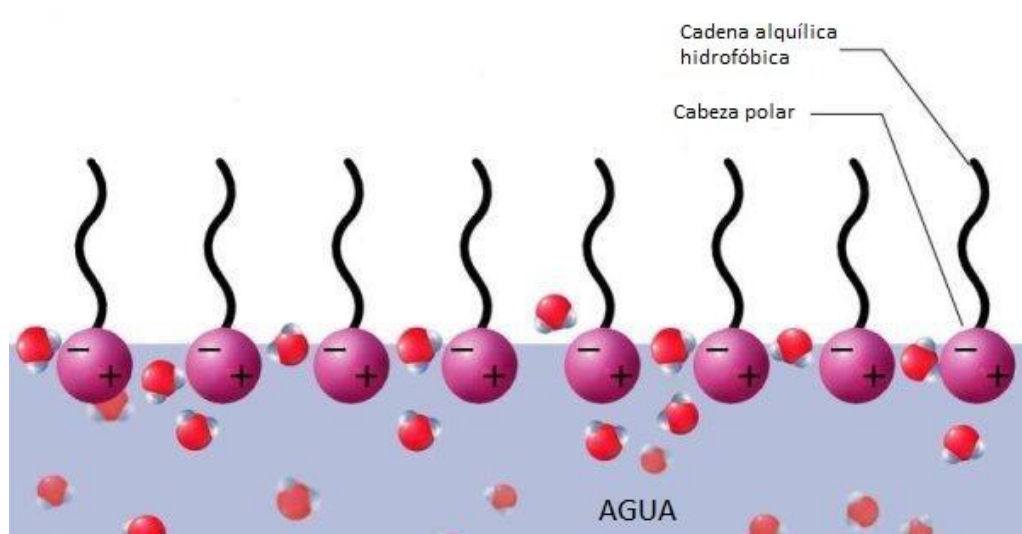


Figura 14. Disposición de un tensioactivo en agua.

Por encima de una determinada concentración de surfactante, llamada concentración micelar crítica, las moléculas de tensioactivo se organizan formando micelas, que son agregados supramoleculares en los que las regiones hidrofílicas se disponen en la zona exterior, orientadas hacia las moléculas de agua y las hidrofóbicas hacia un centro común en el interior, minimizando así el contacto con ésta. En la figura que se muestra a continuación se pueden observar tanto la estructura de una micela, como la orientación de las moléculas de surfactante en el agregado.

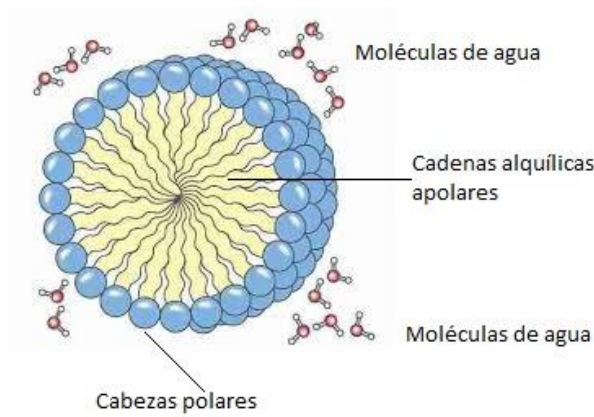


Figura 15. Estructura de una micela.

Es precisamente esa diferente polaridad de los constituyentes de un surfactante la responsable de su mecanismo de acción detergente. La cadena carbonada del tensioactivo tiene afinidad preferente por las grasas, pues también son hidrófobas. Cuando en solución acuosa un agente tensioactivo se encuentra con una molécula de grasa, las cadenas alquílicas de surfactante interaccionan con ella y forman una estructura tipo micela, donde la grasa queda atrapada en el centro. Las cabezas polares se orientan hacia el exterior interaccionando con el agua, de esta forma la grasa es “puesta en solución”. Este efecto solubilizante de los tensioactivos, ilustrado en la Figura 16, es la base de su actividad desengrasante.

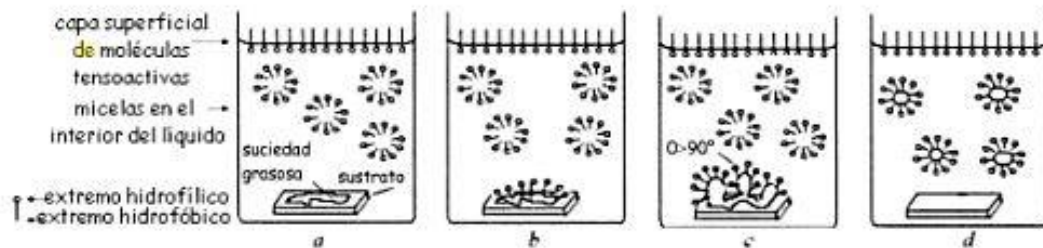


Figura 16. Efecto solubilizador de los agentes tensioactivos.

- La grasa entra en contacto con el tensioactivo en solución.
- Los extremos hidrofóbicos de las moléculas de tensioactivo interaccionan con la grasa.
- El tensioactivo modifica el ángulo de contacto θ entre la suciedad y el sustrato y la agitación desplaza la grasa en forma de partículas macroscópicas.
- Estas partículas macroscópicas forman una emulsión cuando hay agitación suficiente. Las partículas de grasa quedan en suspensión dentro de la micela de surfactante.

Según el tipo de disociación del grupo hidrofílico en fase acuosa, los tensioactivos se clasifican como aniónicos, catiónicos, anfóteros y no iónicos.

- ❖ **Aniónicos:** La parte hidrofílica de la molécula del tensioactivo posee una carga negativa. Ésta suele tratarse de un grupo carboxilato, sulfato, sulfonato o fosfato.
Son los más utilizados en composiciones de **detergentes** en polvo, así como en productos líquidos, tanto para el lavado de ropa como para el de vajillas y otros materiales.
- ❖ **Catiónicos:** La parte hidrofílica posee una carga positiva, que suele ser una sal de amonio cuaternaria. Los tensioactivos catiónicos son de poca utilidad en limpieza porque la mayoría de las superficies están cargadas negativamente y los cationes se

adhieren sobre ellas en lugar de solubilizar la suciedad adherida. Sin embargo, esta propiedad les confiere otras aplicaciones de gran importancia:

- Como **suavizantes** de textiles. Los cationes se adsorben en la interfase entre el textil y el agua, de forma que las cadenas alquílicas lubrican las fibras creando una superficie hidrofóbica sobre ellas que desplaza al agua que está interaccionando con los grupos polares de la fibra.

Las moléculas de agua favorecen la aproximación entre las distintas cadenas de las fibras y esto provoca que se encojan al secarse. La superficie hidrofóbica que se crea al añadir suavizante evita la interacción agua-fibra y por tanto que la fibra se encoja.

- Como **inhibidores del crecimiento** de organismos unicelulares (bacterias, algas...). Las moléculas del tensioactivo se orientan en la interfase entre la membrana bacteriana y su medio, creando una película que dificulta la respiración del microorganismo.
- Como **inhibidor de la corrosión** de metales. En la industria petroquímica la corrosión de las tuberías puede producirse por la presencia de crudos ácidos. El tensioactivo actúa orientándose entre el metal y la solución de crudo e impidiendo que ésta se adhiera a sus paredes.

- ❖ No iónicos: La parte hidrofílica de la molécula no es un ion sino una cadena de polioxietileno $-(O-CH_2-CH_2-)_n-O-CH_2-CH_2-OH$, donde $n = 4-9$. La solubilidad en agua de estos compuestos se debe a la capacidad de los átomos de oxígeno y del grupo oxhidrilo para formar puentes de hidrógeno con el agua. Son biodegradables, tienen excelentes propiedades humectantes y son compatibles tanto con los tensioactivos aniónicos como con los catiónicos. Son muy eficientes en la **eliminación de manchas** de grasa de **fibras sintéticas** (menos polares que las naturales) y se suelen usar en formulaciones líquidas debido a sus bajos puntos de fusión.
- ❖ Anfóteros: Pueden actuar como tensioactivos aniónicos y como catiónicos. Su estructura contiene un centro aniónico (un grupo ácido) y un centro catiónico (un grupo amino), de tal manera que su actividad está regulada por el pH del medio. A valores de pH básico actúan preferentemente como tensioactivos aniónicos y lo contrario ocurre a pH ácido.

2.1.2. Polímeros

Los **polímeros** son grandes moléculas constituidas por la repetición de pequeñas unidades químicas simples, denominadas monómeros, unidas mediante enlaces covalentes. El número de unidades simples que se repiten en una misma molécula se conoce como grado de polimerización (n). Según la forma en que se unan los monómeros pueden dar estructuras lineales o ramificadas.

Los polímeros constituyen una familia muy compleja de materiales, con una enorme diversidad en cuanto a propiedades y aplicaciones. Se pueden clasificar atendiendo a diferentes criterios, entre los que cabe destacar:

- ❖ *Composición química*
 - **Inorgánicos** como el vidrio
 - **Orgánicos** como los adhesivos de resinas epoxi
- ❖ *Variedad de los monómeros constituyentes*
 - **Homopolímeros**: Están formados por un único tipo de monómeros

- **Copolímeros:** Están formados por dos o más tipos de polímeros diferentes
- ❖ **Uniones entre cadenas:** Es uno de los criterios más importantes de clasificación pues determina el comportamiento mecánico de los polímeros.
 - **Termoplásticos:** Son polímeros lineales o ligeramente ramificados. Las cadenas que los conforman se encuentran unidas mediante enlaces débiles intermoleculares o de Van Der Waals que determinarán sus propiedades.

Este tipo de polímeros se ablandan al calentarse y se endurecen al enfriarse (proceso reversible que puede repetirse sucesivas veces). Esto es debido a que a nivel molecular, a medida que aumenta la temperatura, la fuerza de los enlaces secundarios entre cadenas se debilita porque la movilidad de la molécula aumenta. Esto facilita el movimiento entre cadenas adyacentes al aplicar un esfuerzo. La degradación irreversible se produce cuando la temperatura se eleva hasta el punto en que las vibraciones moleculares son tan violentas que pueden romper los enlaces covalentes que unen los monómeros.

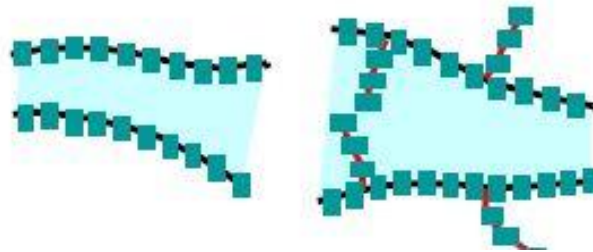


Figura 17. Estructura de un polímero termoplástico.

- **Termoestables:** Son polímeros tridimensionales que presentan una estructura altamente reticulada, con verdaderos enlaces covalentes uniendo las cadenas que lo conforman. El elevado número de entrecruzamientos va a condicionar sus propiedades confiriéndoles mayor dureza y resistencia que los termoplásticos, pero también mayor fragilidad (escasa deformación antes de fracturarse).

Este tipo de polímeros se endurecen al calentarse, ya que al iniciar el tratamiento térmico se originan más entrecruzamientos covalentes entre cadenas moleculares contiguas. Estos enlaces dificultan los movimientos de vibración y de rotación de las cadenas a elevadas temperaturas. Solo el calentamiento a temperaturas excesivamente altas causa la rotura de estos enlaces entrecruzados y la degradación del polímero.

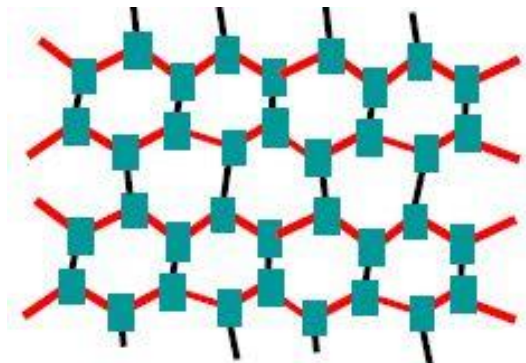


Figura 18. Estructura de un polímero termoestable.

- **Elastómeros:** Son polímeros de cadenas muy largas unidas entre sí por enlaces covalentes pero en mucho menor número que en el anterior grupo, cuantitativamente entorno a unas 100 veces menos que los polímeros termoestables. Presentan una estructura en la que las cadenas y sus ramificaciones se encuentran enredadas y enmarañadas.

Cuando aplicamos una fuerza sobre estos polímeros lo primero que conseguimos es estirar esta cadena, y deshacer la maraña que formaba; pero las cadenas siguen quedando unidas por esos pocos enlaces covalentes. Si dejamos de aplicar esta fuerza moderada, el polímero recupera su posición inicial, ya que debido al principio de máxima entropía el sistema tiende al máximo desorden, ayudado por la presencia de los enlaces covalentes en algunas posiciones.

Si aumentamos mucho la fuerza, y tiramos mucho del polímero los enlaces covalentes acaban rompiendo y se rompe el polímero (una goma elástica por ejemplo).

Cuando aumentamos ligeramente la temperatura obligamos a la cadena a vibrar, y por tanto se desenreda, pero al enfriar recupera su posición original. Si elevamos mucho la temperatura se rompen los enlaces covalentes y se destruye el polímero.



Figura 19. Estructura de un polímero elastómero.

2.1.3. Química Fina

Por último, la **Química Fina** es la rama de la química que se ocupa de la elaboración de productos que se hacen a escala relativamente reducida, que tienen una elevada pureza y un precio unitario elevado. Se basa en sintetizar intermediarios, que a su vez serán utilizados en el proceso de síntesis de otros productos, básicamente farmacéuticos y agroquímicos muy vinculados con la biotecnología. También comprende los aditivos destinados a caucho, pintura, alimentación (tales como aromas, saborizantes...) y tratamiento de cuero entre otros.

Tras esta breve introducción informativa sobre los productos que componen la producción de Arteixo Química, procederé a relatar mi propia experiencia en la empresa durante el periodo que estuve de prácticas.

Al tratarse de un laboratorio de control de una fábrica cuya producción es continua 24 horas al día, el número de muestras a analizar es elevado y muy variado. Esto resultó muy beneficioso a nivel personal pues me permitió tanto aprender y poder aplicar nuevas técnicas de análisis, como perfeccionar las ya conocidas.

2.2. Caracterización y técnicas de análisis

2.2.1. Retanal RST Concentrado

Este producto se engloba dentro del grupo de polímeros que se sintetizan en Arteixo Química. Es una resina estireno-maleica empleada en los procesos de recurtición de las pieles como ablandante. Su estado de agregación está a medio camino entre un líquido y un sólido, a temperatura ambiente es un líquido muy espeso y viscoso pero al bajar ligeramente la temperatura tiende a solidificar.

Controles de proceso

Durante la síntesis de este producto hay que controlar dos parámetros de análisis: el pH y el contenido en sólidos.

CONTENIDO EN SÓLIDOS

Mediante el cálculo del contenido en sólidos de la muestra de Retanal RST Concentrado podemos conocer la cantidad de agua y MEK que el producto contiene.

Hay otros procedimientos que también permiten determinar el contenido de agua de una muestra, como las valoraciones con reactivo de Karl Fischer que veremos más adelante, pero debido a la alta viscosidad de este producto el método del contenido de sólidos es mucho más reproducible. Esto se debe a que mediante una valoración con reactivo Karl Fischer necesitamos pipetear un peso determinado de producto por duplicado (en productos viscosos esta premisa se complica) y entre análisis y análisis deberíamos vaciar el vaso con los restos de producto precipitado para que ni interfiriesen en la segunda determinación.

Fundamento del método

El presente método de análisis se basa en la determinación del contenido en sólidos del polímero Retanal RST Concentrado mediante la eliminación del agua de evaporación.

Para lograr el objetivo se somete la muestra a un tratamiento térmico a una temperatura de 105°C durante un tiempo tal, que el peso del residuo se mantenga constante.

Procedimiento operatorio

Se toman dos platillos de aluminio como el que se muestra en la Figura 20 bien limpios y secos, pues la determinación del contenido en sólidos de una muestra siempre se realiza por duplicado.



Figura 20. Platillo de aluminio utilizado en la determinación del contenido en sólidos.

A continuación se tara la balanza analítica a cero y se pesa uno de los platillos anotando el peso en la hoja de resultados del laboratorio.

Se toma una pipeta Pasteur a la que se le corta la punta para poder pipetear con comodidad el producto sin riesgo de tener problemas con la succión, y se deposita la cantidad

de Retanal RST establecida en el procedimiento en el platillo de aluminio, anotando en la hoja del laboratorio el peso total del platillo con el producto.

Este paso es determinante en el análisis y puede constituir una fuente potencial de error, ya que para que el ensayo sea reproducible y la evaporación del agua tenga lugar de forma uniforme, el producto ha de depositarse en el platillo formando una espiral de trazo fino. Si esto no fuese así y sobre el platillo el producto se depositara formando montículos irregulares, de diferentes tamaños y grosores, el análisis no sería en absoluto reproducible, pues en la parte superior de los “pegotes” de producto la evaporación sería mucho mayor que en el interior o en la base. Es precisamente en conseguir una distribución uniforme del producto sobre el platillo donde radica la dificultad de este análisis, ya que debido a la viscosidad del Retanal RST es muy complicado conseguir crear una fina espiral de producto.

Se repite el proceso con el otro platillo, anotando en la hoja de laboratorio de igual forma tanto el peso del platillo solo, como el peso del platillo con producto. Posteriormente, a la hora de realizar los cálculos, la diferencia entre estas dos masas nos permitirá determinar el peso inicial de producto.

Una vez finalizada la pesada, según lo indicado en el procedimiento, se deben introducir los platillos en la estufa a 105°C durante 4 horas, que es el tiempo estimado para que peso se mantenga constante, es decir, para que se haya perdido toda el agua de evaporación. Transcurrido ese tiempo, se han de atemperar durante unos minutos en el desecador, se pesan nuevamente y se anota el nuevo peso en la hoja de laboratorio.

Si al peso del platillo con el producto tras permanecer 4 horas en la estufa le restamos el peso del platillo solo, obtendremos el peso del residuo seco, es decir, de los sólidos. Relacionando el peso del residuo seco con el peso inicial de producto, podemos calcular el porcentaje del contenido en sólidos que contiene la muestra.

DETERMINACIÓN DEL pH AL 100%

Fundamento del método

El pH es un parámetro de medida de la acidez de una sustancia. Se calcula como el logaritmo negativo en base 10 de la concentración de iones H^+ determinada en mol/L.

El presente método se basa en la determinación del pH de una muestra por medición potenciométrica, utilizando un pH-metro comercial, con precisión de lectura 0,01 (o superior), constituido por una unidad potenciométrica y un electrodo de vidrio combinado (membrana de vidrio sensible a los iones H^+ y electrodo interno de referencia $Ag/AgCl$).

La determinación de esta variable es muy frecuente en las rutinas de análisis, sobre todo en aquellos productos que, directa o indirectamente, estarán en contacto con los seres humanos. El Retanal RST Concentrado se utiliza en la industria textil como ablandante para pieles que posteriormente darán lugar a prendas de vestir (chaquetas, zapatos...). Por este motivo ha de tener un pH compatible con el de la piel, que abarca valores desde 4,2 a 6 en función del tipo de piel (grasa o seca), la edad, la zona de la epidermis y el sexo de la persona, siendo por lo general más ácida en los hombres.

Procedimiento operatorio

El pH-metro con electrodo de vidrio combinado que hay en el laboratorio es calibrado todas las mañanas, al comienzo de la jornada laboral, de esta forma se asegura la calidad de los resultados diariamente. Un sensor mal calibrado es una fuente de error importante. Para llevar a cabo la calibración se emplean dos disoluciones patrón certificadas de pH

perfectamente conocido y se configura el pH-metro a “modo calibrado”. Es el propio equipo quien indica la disolución patrón que ha de medir, de menor a mayor pH.

Para determinar el pH del Retanal RST Concentrado, en un vaso de precipitados de 50 mL, se vierte la cantidad de producto necesaria para cubrir la membrana del electrodo de vidrio y se lee el valor obtenido una vez que la medida se haya estabilizado. En las especificaciones se indica que la medida de pH ha de realizarse al 100%, por lo que no hay que hacer ninguna dilución de la muestra, se mide directamente y se anota el valor en la hoja de resultados del producto.

El producto tiene una viscosidad muy elevada, por lo que una vez terminado el análisis, es necesario limpiar detenidamente el electrodo hasta asegurarse que no queda en él ningún resto de Retanal RST Concentrado que pueda interferir en las determinaciones de pH de otros productos.

Análisis finales

Si los controles de proceso han cumplido las especificaciones exigidas, el proceso de síntesis continúa hasta obtener el producto final. En caso de que en alguno de los análisis anteriores no se hayan obtenido resultados satisfactorios, se le comunicará al jefe de planta para que realice las correcciones oportunas que permitan solucionar los posibles fallos en el proceso, y una vez solventados, se seguirá a delante con la reacción para dar el producto final.

Sobre el producto final se realizarán las siguientes determinaciones: porcentaje de contenido en sólidos y porcentaje de metiletilcetona (MEK) sin reaccionar.

PORCENTAJE DE METILETILCETONA (MEK) PRESENTE EN EL RETANAL RST CONCENTRADO MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE GASES

La determinación del porcentaje de MEK presente en el producto final de Retanal RST Concentrado es un parámetro de análisis que se incluyó a nivel interno, durante mi estancia en la empresa.

El MEK es el disolvente en el que tienen lugar las reacciones que permiten sintetizar el Retanal RST Concentrado.

A nivel personal, esta nueva determinación resultó muy formativa, pues pude aprender de primera mano los pasos a seguir en la creación y optimización de un nuevo método cromatográfico y todo el esfuerzo que supone: la extensa búsqueda bibliográfica en tiempo récord, las diferentes pruebas en las condiciones del método antes de alcanzar una separación óptima, los diferentes disolventes empleados...

Fundamento del método

La cromatografía es un método de separación basado en la distribución de los compuestos a separar entre dos fases, una móvil y otra estacionaria. Esta distribución es debida a las interacciones en diferente proporción de los analitos con las dos fases.

En la se esquematiza como tiene lugar la separación de compuestos en una técnica cromatográfica.

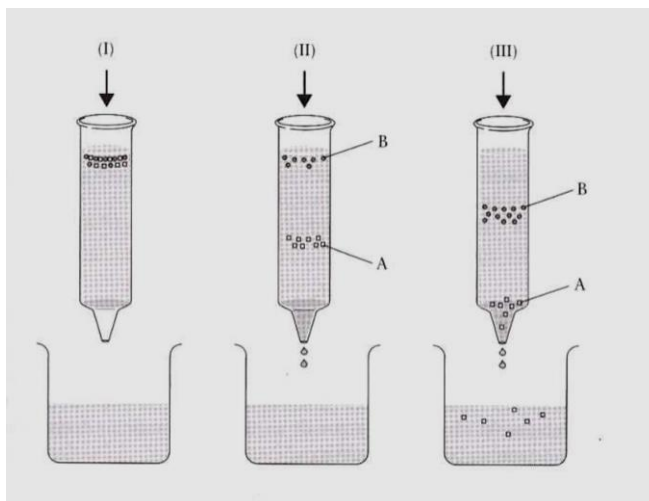


Figura 21. Separación de analitos en una técnica cromatográfica.

- I. La fase móvil está pasando de forma continua sobre la fase estacionaria.
- II. Los analitos avanzan con la fase móvil que los arrastra a través de la fase estacionaria inmovilizada, con la que son miscibles.
- III. Los analitos más retenidos por la fase estacionaria se retrasarán con respecto a aquellos menos retenidos, es decir eluirán más tarde.

Como consecuencia de la diferente distribución de los analitos entre las dos fases, cada uno alcanzará el detector a un tiempo característico. Cada vez que un analito alcanza el detector, éste genera una señal que puede usarse para el análisis cualitativo y cuantitativo.

Las fases móvil y estacionaria se eligen de forma que los analitos se distribuyen (reparten) de forma distinta entre ellas.

La **cromatografía de gases**, en concreto, es una técnica de separación para mezclas de compuestos volátiles y térmicamente estables, es decir, que no se degradan con la temperatura.

La característica principal de este tipo de cromatografía es que la fase móvil es un gas, mientras que la fase estacionaria es un líquido adsorbido sobre un soporte. En este caso la separación de los analitos se producirá en función de:

- sus diferentes volatilidades
- su mayor o menos afinidad con la fase estacionaria

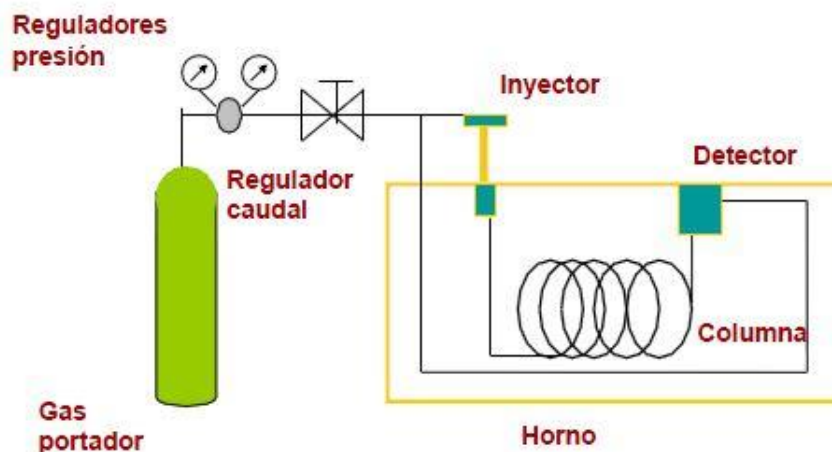


Figura 22. Esquema de un cromatógrafo de gases.

La temperatura de trabajo es inferior a 450°C, resultando adecuada para la volatilización de sustancias con un peso molecular inferior a 1000 g/mol. Por este motivo esta técnica resulta ideal para analizar un elevado número de compuestos orgánicos y organometálicos.

Existen numerosos detectores que se pueden aplicar a esta técnica algunos de carácter más universal y otros más selectivos. El detector del cromatógrafo de gases del laboratorio de Arteixo Química es un FID o detector de ionización de llama.

Este tipo de detector es prácticamente de respuesta universal, ya que es selectivo a todos los compuestos que presenten enlaces C-H.

En un detector de llama el gas procedente de la columna, se mezcla con hidrógeno y esta mezcla se quema en una cámara con exceso de aire. Por encima de la llama se dispone de un colector cilíndrico polarizado con el fin de recoger los iones generados. Sobre este dispositivo se mide la corriente iónica que se establece entre la punta del quemador y el electrodo colector.

Puesta a punto del método cromatográfico

La determinación del porcentaje de MEK en Retanal RST Concentrado es un parámetro de análisis que se incluyó en las especificaciones internas durante mi estancia en la empresa. Gracias a esto pude participar en la puesta a punto del método cromatográfico.

Normalmente el desarrollo y la optimización de un método cromatográfico es un proceso que necesita cierto tiempo ya que requiere la realización de muchos ensayos probando diferentes condiciones de análisis (temperatura constante o rampas de temperatura, velocidad de flujo del gas portador, temperatura del inyector...) hasta alcanzar una buena separación de picos. Sin embargo en un laboratorio de control en muchas ocasiones no se dispone de ese tiempo ya que no es viable parar la producción en planta a la espera del resultado de un análisis o bien porque el cliente exige ser informado con urgencia de un resultado. Esto se traduce en que el analista ha de trabajar con la mayor rapidez posible sacrificando lo mínimo la precisión de los datos.

Esta idea de rapidez vs precisión está directamente relacionada con la optimización del presente método cromatográfico, puesto que en cuanto se comunicó al laboratorio la incorporación del nuevo análisis se comenzó a trabajar en ello a contrarreloj para poder facilitar el dato al cliente lo antes posible.

El punto de partida para el desarrollo del nuevo método fue el estudio de las características del producto a cuantificar, la metiletilcetona también conocida como MEK o butanona.

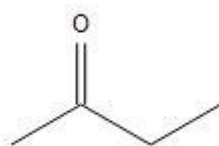


Figura 23. Estructura de la metiletilcetona.

La metiletilcetona es un líquido incoloro e inflamable con un fuerte dulzón muy penetrante.

Se trata de un compuesto orgánico con un peso molecular de 72 g/mol y momento dipolar de 2,8 D. Su punto de ebullición es de 80°C por lo que se volatiliza con facilidad, esto nos llevó a proponer la cromatografía de gases como un buen método de análisis para su determinación.

El siguiente paso en la puesta a punto del método consistió en el estudio del producto final, el Retanal RST Concentrado.

Esta resina de naturaleza polimérica está constituida principalmente por dos tipos de monómeros diferentes: el estireno y el anhídrido maleico, cuyas estructuras se muestran en la siguiente figura.



Figura 24. Estructura de los monómeros que constituyen el Retanal RST Concentrado.

El Retanal RST Concentrado es muy viscoso por lo que no puede ser pinchado directamente en el cromatógrafo, pues obstruiría la aguja del equipo. Para poder analizar el porcentaje de MEK que contiene mediante esta técnica, es necesario solubilizar el Retanal RST en un disolvente adecuado que se volatilice en el rango de temperaturas que abarque el nuevo método en desarrollo.

Para elegir el disolvente basta con fijarse en las características de los monómeros que constituyen el polímero y en el MEK.

El anhídrido maleico es un compuesto polar debido a la presencia de los tres átomos de O, que al ser más electronegativos que los átomos de carbono a los que se unen dotan a los enlaces de una fuerte polaridad eléctrica. Aunque el estireno es apolar, la polaridad del producto final estará condicionada por los monómeros de anhídrido maleico. Esto nos llevó a pensar que el disolvente elegido debía de ser polar.

Por otro lado el disolvente además de disolver el producto, tenía que disolver los posibles restos de metilacetona que puedan estar presentes. El MEK es un disolvente polar debido al O del grupo cetónico que polariza el enlace O-C, por lo que se confirmaba la idea inicial de emplear un disolvente polar.

Antes de pinchar la muestra para analizarla mediante cromatografía, se realizaron unas pruebas de solubilidad para asegurar que todo el Retanal RST Concentrado que íbamos a pesar se disolviera, y en consecuencia que el 100% del producto se volatilizara en el inyector del cromatógrafo y arrastrado por el He, gas portador que constituye la fase móvil, alcanzara el detector para producir una señal.

Si la disolución no fuese completa, parte del producto se quedaría en el matraz y esto daría lugar a un resultado erróneo, pues para calcular el % de MEK en la muestra final hay que referirlo a la cantidad de producto pesado.

Se eligieron 2 disolventes polares para realizar las pruebas de solubilidad: la acetona y el metanol. Se descartó el agua también polar, ya que a pesar de ser el disolvente universal por excelencia, la mayoría de las fases estacionarias en cromatografía de gases son incompatibles con la inyección de agua por lo que su uso hace disminuir la vida útil de la columna. Además puede ocasionar ruido y corriente de fondo elevada, disminuyendo así la sensibilidad del método.

La acetona es un disolvente polar aprótico con una temperatura de ebullición de 56°C y un momento dipolar de 2,91 D muy similar al del MEK. El metanol es un disolvente también polar pero prótico, con una temperatura de ebullición de 64,7°C y un momento dipolar de 1,69D.

En la Tabla 1 se recoge un resumen de las características de estos dos disolventes y se realiza una comparación con el MEK para intentar establecer paralelismos.

Tabla 1. Comparación de las características del MEK, la acetona y el metanol.

	MEK	Acetona	MeOH
Tª ebullición (°C)	80	56	64,7
Momento dipolar (D)	2,8	2,91	1,69
Tipo de disolvente	Polar aprótico	Polar aprótico	Polar prótico

En función de los datos de la tabla se pueden apreciar las claras similitudes entre el MEK y la acetona, lo que puede llevar a pensar que la cetona es la mejor opción para disolver el producto.

En un matraz aforado se pesó cierta cantidad de Retanal RST Concentrado y con una pipeta Pasteur poco a poco se fueron añadiendo pequeños volúmenes de acetona a la vez que se iba agitando manualmente y con el ultrasonidos, sin que la disolución alcanzase el enrase. El producto no solo no se disolvió sino que además, se transformó en un sólido blanquecino adherido al fondo del matraz.

Se realizó entonces el mismo ensayo pero cambiando la acetona por metanol y el producto se disolvió por completo. El motivo de este aumento de solubilidad radica en el carácter prótico del metanol, ya que gracias a los protones (H⁺) ácidos que contiene es capaz de interaccionar con los O de los monómeros de anhídrido maleico que constituyen la resina polimérica y con el O del grupo cetónico del MEK mediante la formación de puentes de hidrógeno.

El Retanal RST Concentrado no da señal en cromatografía de gases debido a su elevado peso molecular típico en macropolímeros. Para cuantificar el porcentaje de MEK sin reaccionar debemos pinchar un patrón de este compuesto disuelto en el mismo disolvente que la muestra, es decir en metanol, para que las condiciones sean reproducibles. .

Relacionando las áreas obtenidas para el MEK en la muestra y en el patrón con los pesos de producto y de MEK tomados para preparar las diluciones que se introducen en el cromatógrafo, podremos calcular el % de MEK en el producto final. Para que el cálculo sea correcto las áreas de MEK en el patrón y en la muestra han de ser comparables, sino introducimos mucha incertidumbre en el resultado.

Asique una vez elegido el disolvente, comenzaron las pruebas para decidir cuáles serían las diluciones de muestra y de patrón de metiletilcetona óptimas

En cuanto a las condiciones del método cromatográfico, por motivos de confidencialidad, no se podrán explicar en esta memoria. Lo que sí puedo comentar es que se tomó como base un método ya existente con las condiciones perfectamente optimizadas utilizado para el análisis de un tipo de compuestos similares.

Procedimiento operatorio

En primer lugar se enciende el cromatógrafo pues inyector, horno y detector tardan un rato en alcanzar las temperaturas determinadas en el método. Para ello abren las llaves tanto

del He, gas portador que constituye la fase móvil como del H₂ y del aire sintético que originarán la llama en el FID. Se enciende el ordenador y el equipo y se carga el método de análisis. Antes de pinchar en el cromatógrafo, la aguja realiza varios lavados con el mismo disolvente de la muestra para asegurarse de que no quedan restos de análisis anteriores, por lo que es necesario rellenar los viales de lavado con metanol.

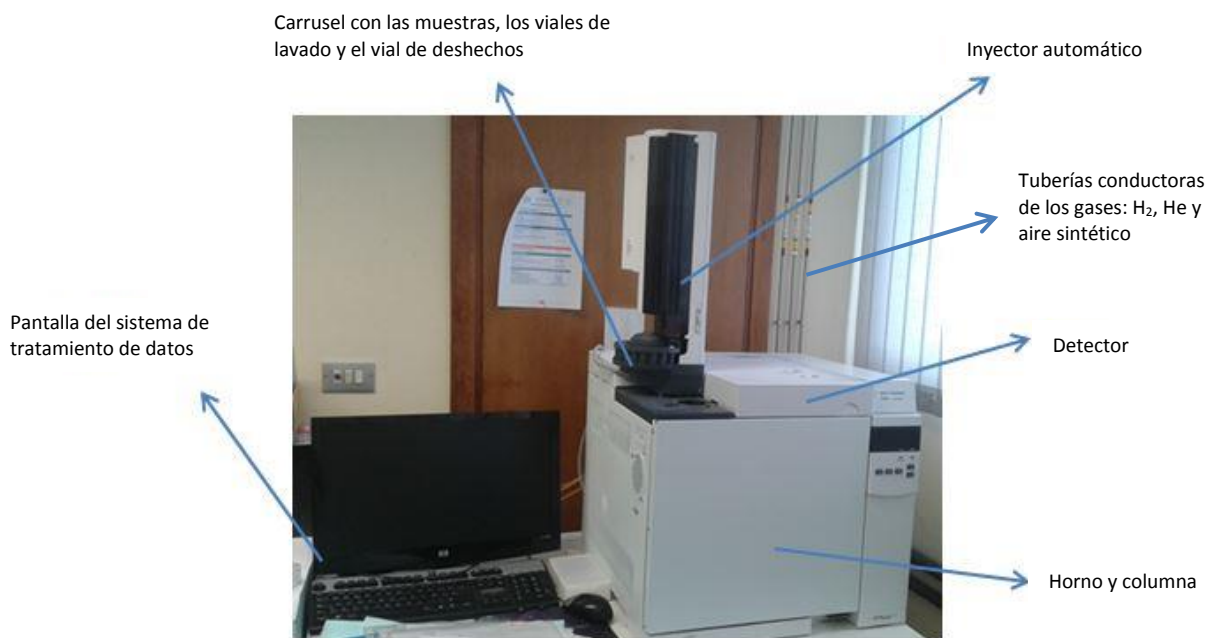


Figura 25. Partes de un cromatógrafo de gases.

Mientras el cromatógrafo no está listo, en un matraz aforado se pesa cierta cantidad de Retanal RST Concentrado y se disuelve en metanol agitando manualmente. Se enrasa y se vierte en un vial. Cuando el equipo alcanza las condiciones requeridas en el método, se pincha la dilución de Retanal RST Concentrado y se deja analizando.

La metiletilcetona es muy volátil y tiene un olor muy penetrante, por lo que se espera a que el análisis de Retanal esté terminando para comenzar a preparar la dilución de patrón. El procedimiento es el mismo que se acaba de describir, se prepara una dilución de patrón pesando cierta cantidad de MEK en un matraz aforado y disolviéndolo en metanol. Una vez enrasada, se vierta la disolución en un vial y se analiza.

Cuando el equipo termina de analizar se carga un método de apagado, se cierran las válvulas del hidrógeno y del aire y se espera a inyector, horno y detector alcancen la temperatura ambiente antes de cerrar la válvula del gas portador.

Interpretación de los resultados

Los dos cromatogramas que se adjunta a continuación superpuestos, fueron el resultado de uno de los análisis de % de MEK en Retanal RST Concentrado que llevé a cabo durante mis prácticas.

Los picos azules corresponden al cromatograma obtenido a partir de la muestra y los verdes al obtenido a partir del patrón de metiletilcetona. Las líneas rojas representan la integración de los picos.

En el cromatograma de la muestra se puede observar un pico alto y ancho que empieza a eluir a los 1,77 minutos y otro pico mucho más pequeño solapado en la cola del anterior, que comienza a eluir a los 2,24 minutos aproximadamente.

El pico alto y ancho corresponde al disolvente metanol, cuya proporción en la dilución es mucho mayor que la proporción de metiletilcetona, por lo que es lógico que este pico presente un área mucho mayor que el de MEK. El pico más pequeño y solapado con el de metanol, es probable que represente al MEK presente en la muestra, pero como no sabemos si realmente la muestra final contiene metilcetona o si se consiguió eliminar por completo el disolvente antes de descargar el producto, se analiza el cromatograma de patrón para ver si se obtienen un pico a ese mismo tiempo de retención.

En el cromatograma del patrón también se puede observar un pico alto y ancho cuyo tiempo de retención coincide con el obtenido para el del cromatograma de la muestra y otro pico también alto pero mucho más estrecho que presenta el mismo tiempo de retención que el supuesto MEK de la muestra de Retanal RST.

El patrón solo contiene metanol y MEK por lo que no caben dudas en la asignación de picos en la muestra. El pico más grande y ancho sin duda es el metanol y el pico pequeño en la cola del pico del disolvente es MEK, pues su tiempo de retención coincide con el del patrón.

El ensanchamiento de un pico, en este caso del pico del metanol, está relacionado con una mayor contribución de aspectos cinéticos que de aspectos termodinámicos en el desplazamiento de un soluto desde el inyector hasta el detector. Los aspectos cinéticos que condicionan la anchura de la banda son:

- La velocidad de flujo de la fase móvil
- El tamaño de partícula
- El espesor de la fase estacionaria

A nivel molecular existe variabilidad en los tiempos de retención que pasan las moléculas de un componente en la fase móvil o en la fase estacionaria. Esto genera que la velocidad promedio a la que se mueven con respecto a la fase móvil varíe.

Cuanto más tiempo permanezca un componente en la columna, mayor será su ancho de banda, por lo que la anchura de un pico es directamente proporcional al **tiempo** (a mayor tiempo retenido en la columna mayor ancho de banda) e inversamente proporcional a la **velocidad de flujo** (cuanto mayor sea la velocidad de flujo, menor será el tiempo de permanencia en la columna y en consecuencia menor ancho de banda).

A su vez, el tiempo que pasa un compuesto en la columna, y por tanto, su anchura de banda está motivado por dos fenómenos:

- El movimiento de las moléculas de soluto hacia adelante y hacia atrás en el medio (difusión molecular).

- Las trayectorias aleatorias de las distintas moléculas de soluto que retrasan la su elución.

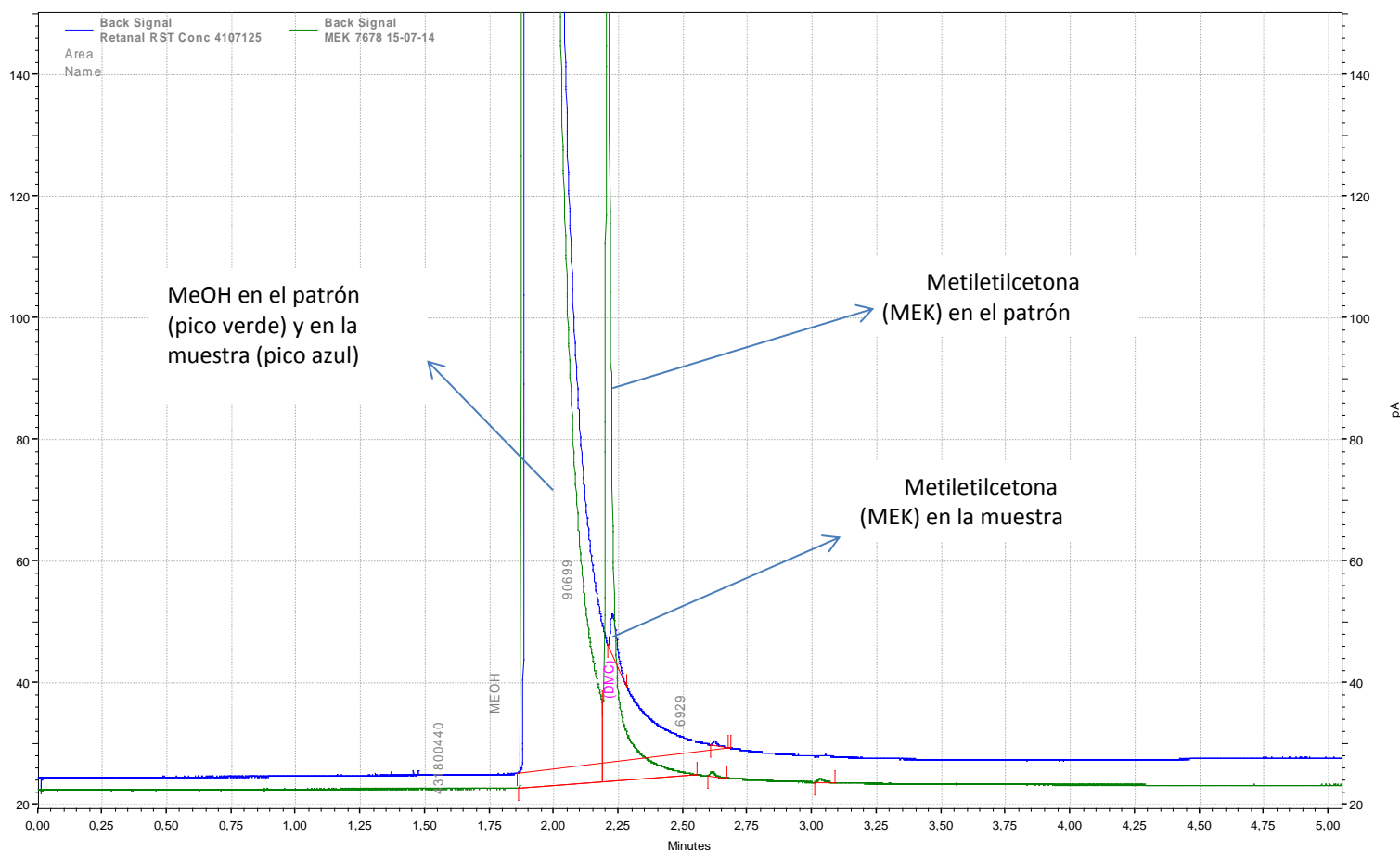


Figura 26. Cromatogramas de Retanal RST Concentrado y de patrón de MEK superpuestos.

Para calcular el porcentaje de MEK en la muestra basta con relacionar las áreas obtenidas para este compuesto en la muestra y en el patrón con los pesos de Retanal RST Concentrado y de MEK tomados para preparar las diluciones según la siguiente ecuación:

$$\%MEK = \frac{\text{Área MEK en la muestra}}{\text{Área MEK en el patrón}} \cdot \frac{g \text{ de patrón}}{g \text{ de muestra}}$$

2.2.2. ROPOL TPSA

Este producto es un anhídrido alquénil succínico de cadena ramificada englobado dentro de la familia de los tensioactivo, concretamente es un tensioactivo no iónico.

Se emplea como catalizador para Resinas Epoxi, sólo o en combinación con otros endurecedores, es ampliamente utilizado en la construcción y manufactura de piezas especiales para flotación, y ha sido homologado y testado por las principales compañías del sector. Además también puede ser empleado como inhibidor de corrosión o como intermedio de síntesis.

Controles de proceso

Durante la síntesis de este producto es fundamental controlar el tiempo de reacción entre la olefina y el anhídrido maleico para asegurar el mayor rendimiento posible. El seguimiento de la reacción se lleva a cabo por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC).

El anhídrido maleico es el reactivo limitante, por lo que en las muestras de proceso su cuantificación será determinante. A través de su estudio se realizará un seguimiento de la evolución de la reacción hasta alcanzar el rendimiento requerido. La cuantificación de la olefina en esta etapa del proceso no se realiza ya que posteriormente se destila.

SEGUIMIENTO DE LA REACCIÓN MEDIANTE HPLC: DETERMINACIÓN DE % DE OLEFINA LIBRE Y DE ANHÍDRIDO MALEICO LIBRE

El seguimiento de la reacción mediante HPLC me permitió profundizar en esta técnica de análisis que tantas veces vi a lo largo de la carrera y el máster. Tuve la oportunidad de preparar yo misma las muestras y de pincharlas en el equipo, así como de aplicar los conocimientos teóricos adquiridos durante mi formación académica.

Fundamento del método

La cromatografía de líquidos de alta resolución es una técnica de separación para mezclas de compuestos no volátiles o termolábiles (se degradan con la temperatura).

En este caso la fase móvil es un líquido y, a diferencia de lo que ocurría en cromatografía de gases donde solo era portadora de analitos, tiene un papel activo en la separación, constituyendo una variable a optimizar en el desarrollo de métodos de análisis.

La separación de los compuestos se basa en el reparto o distribución de los solutos entre una fase móvil líquida y otra estacionaria inmisible soportada sobre un sólido inerte, en función de la mayor o menor afinidad que los solutos presenten por cada una de ellas. Las especies más retenidas serán las que presenten mayor afinidad por la fase estacionaria que por la fase móvil (eluyente).

En cromatografía de líquidos existen dos modos de operación en función de la polaridad relativa de las dos fases:

- **Modo en fase normal:** la fase estacionaria es más polar que la fase móvil, esto implica que los compuestos apolares sean eluidos antes que los polares.
- **Modo en fase inversa:** la fase estacionaria es más apolar que la fase móvil, en este caso los compuestos más polares son eluidos primero.

La elección de un modo u otro dependerá de las siguientes características del analito a analizar:

- Peso molecular
- Solubilidad en agua o en disolventes orgánicos
- Presencia de grupos ionizables en la molécula

En general la fase estacionaria ha de tener polaridad semejante a la de los analitos de interés y la fase móvil polaridad diferente (aunque es típico que a lo largo del análisis se vaya modificando la polaridad de la fase móvil para ir eluyendo los diferentes tipos de analitos). En función de la polaridad de la fase móvil a lo largo del análisis también existen dos modos de trabajo:

- **Modo isocrático:** La composición de la fase móvil, que puede ser un disolvente puro o una mezcla, y en consecuencia su polaridad permanece constante a lo largo de todo el análisis.

- **Modo en gradiente:** La composición y la polaridad de la fase móvil, cambia durante la separación de manera continua o escalonadamente. Se suele utilizar para muestras que contienen compuestos con un amplio rango de polaridad, aumentando de manera significativa la eficacia de separación.

En lo referente a la fase estacionaria, en HPLC se emplean dos tipos de relleno para columnas:

- **Relleno pelicular:** Sacrifican la resolución de picos en favor de emplear presiones más bajas para desplazar la fase móvil. Son bolitas de vidrio o polímero no porosas y esféricas con un diámetro de entre 30-40 μm . Sobre su superficie se deposita una capa delgada de partículas muy pequeñas (2-5 μm) de gel de sílice, alúmina o un cambiador iónico que actúa como fase estacionaria. Si la fase estacionaria es líquida, se coloca una fina película de líquido sobre las esferas no porosas.

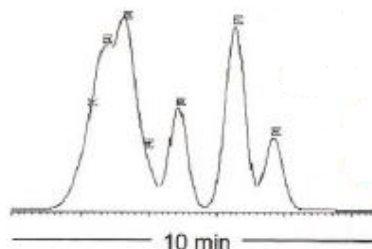


Figura 27. Cromatograma obtenido utilizando relleno pelicular.

- **Partículas porosas:** Este tipo de rellenos proporcionan mayor resolución de picos que los anteriores, pero también son más compacto y exigen aplicar presiones más elevadas. Se trata de micropartículas porosas de entre 3- 10 μm de sílice, alúmina o cambiadores iónicos, que actúan como fases estacionarias. Pueden recubrirse con películas orgánicas líquidas retenidas por adsorción.

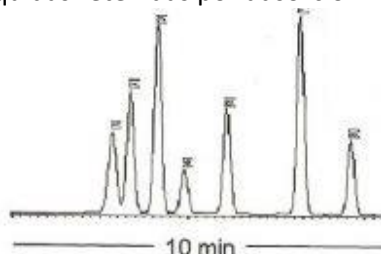


Figura 28. Cromatograma obtenido utilizando partículas porosas.

Cuando se trabaja en fase inversa suelen utilizarse **fases enlazadas**, mucho más estables que las películas líquidas retenidas por adsorción. Las fases enlazadas son partículas de gel de sílice modificadas químicamente mediante la reacción en la superficie de la sílice hidrolizada (silanoles libres) con organoclorosilano.

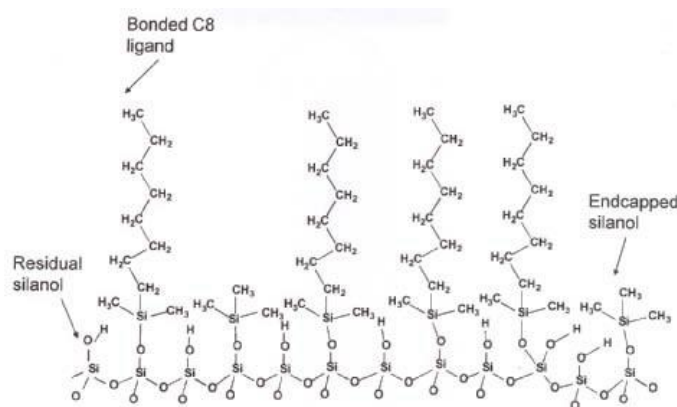


Figura 29. Modificación química de la sílice con organoclorosilano para dar lugar a una fase enlazada

En lo referente al sistema de detección se empleará un detector de fotodiodos que permite registrar la absorbancia simultánea en todo el rango UV/VIS.

Procedimiento operatorio

En primer lugar se enciende el equipo de HPLC, es muy importante que antes de cargar el método se realice una purga del sistema de conducciones. De esta forma se evitara burbujas dentro del sistema y restos de otros eluyentes.

Una vez que se ha purgado el sistema se acondiciona la columna y se carga el método de análisis.

Para determinar el % de olefina y de anhídrido maleico a lo largo de la reacción, se trabajará en modo normal. Como relleno de columna se utilizarán micropartículas porosas polares y como fase móvil un disolvente apolar, concretamente heptano mezclado con IPA en diferente proporción en función del tiempo de análisis.

Preparación de la muestra

En un matraz aforado se pesa una determinada cantidad de muestra de proceso. En un vaso de precipitados situado dentro de la campana de gases, se vierte un volumen suficiente de mezcla heptano/IPA y con una pipeta Pasteur se enrasa el matraz. Este paso ha de realizarse con extremada rapidez ya que una vez disuelto en la mezcla en TPSA se degrada.

Antes de inyectar la muestra en el equipo se realiza un par de lavados de la jeringuilla con la propia disolución y a continuación se pincha muestra unas 2 o 3 veces con el bucle en posición "carga". En esta posición la muestra inyectada no es arrastrada por la fase móvil, sino que se dirige directamente a deshechos.

Cuando se tiene la certeza de que en la jeringuilla no hay burbujas se pincha muestra y se cambia la posición del bucle a "inyección", donde sí es arrastrada por la fase móvil hasta la columna y de ahí al detector donde se originarán las señales que conforman el cromatograma.

Preparación del patrón

Para identificar y cuantificar inequívocamente el pico perteneciente al anhídrido maleico en las muestras de proceso, se prepara una disolución de patrón que se pincha en el equipo tras cada cierto número de muestras.

El anhídrido maleico es altamente higroscópico por lo que el primer paso en el preparación del patrón es secar muy bien todo el material que se va a usar. A continuación se toma una pequeña cantidad de producto y se machaca bien en el mortero hasta convertirlo en un polvo fino, así facilitaremos su disolución. En un matraz aforado se pesa un determinado volumen de

este polvillo y añadiendo una mezcla de hexano/IPA hasta la mitad del matraz se va disolviendo mediante una combinación de agitación manual y ultrasonidos. Este proceso ha de realizarse con rapidez para que el anhídrido no se degrade con la humedad del ambiente. Una vez bien disuelto se enrasa con la mezcla hexano/IPA y se toma una alícuota que se vierte en otro matraz. La alícuota tomada se enrasa con la misma mezcla heptano/IPA que la utilizada para las muestras.

Interpretación de los resultados

El seguimiento de la reacción entre la olefina y el anhídrido maleico para dar lugar al anhídrido alquenil succínico se lleva a cabo mediante HPLC en fase normal.

En este modo de trabajo la fase estacionaria es más polar que la fase móvil. Esto implica que los compuestos más polares quedarán más retenidos en la columna ya que presentarán mayor afinidad por la fase estacionaria, y en consecuencia, tendrán tiempos de retención mayores.

La estructura de la olefina está constituida por una cadena carbonada de X carbonos que presenta un doble enlace en alguna de sus posiciones. La olefina de estudio presenta carácter apolar pues en su estructura no hay átomos electronegativos que retiren carga. Dependiendo de la estructura (doble enlace en cis o en trans), puede aparecer un momento dipolar débil pues los C sp^2 que conforman el doble enlace polarizarán en su dirección el enlace con los C adyacentes sp^3 . Esta ligera polarización en ningún caso hará de las olefinas compuestos polares.

El anhídrido maleico por el contrario, es un compuesto de carácter polar ya que en su estructura presenta 3 átomos de O que está retirando carga del enlace C-O y polarizándolo en su dirección.

El producto de reacción tendrá una polaridad intermedia entre los dos compuestos anteriores, ya que las cadenas apolares carbonadas procedentes de la olefina le conferirán un carácter hidrófobo, pero los grupos electronegativos del maleico le proporcionarán carácter polar.

En base a este razonamiento es lógico pensar que el primer compuesto en eluir será la olefina, cuya interacción con la fase estacionaria polar será muy baja mientras que la interacción con el heptano que conforma la fase móvil apolar será muy elevada.

A éste le seguirá el producto de reacción, que debido a la presencia de los O electronegativos presentará cierta interacción con la fase móvil.

El último compuesto en eluir será el anhídrido maleico, que debido a su fuerte carácter polar interaccionará con la fase estacionaria (también polar) y quedará más tiempo retenido en la columna.

El siguiente cromatograma corresponde al análisis de una muestra de proceso tras 16 horas de reacción.

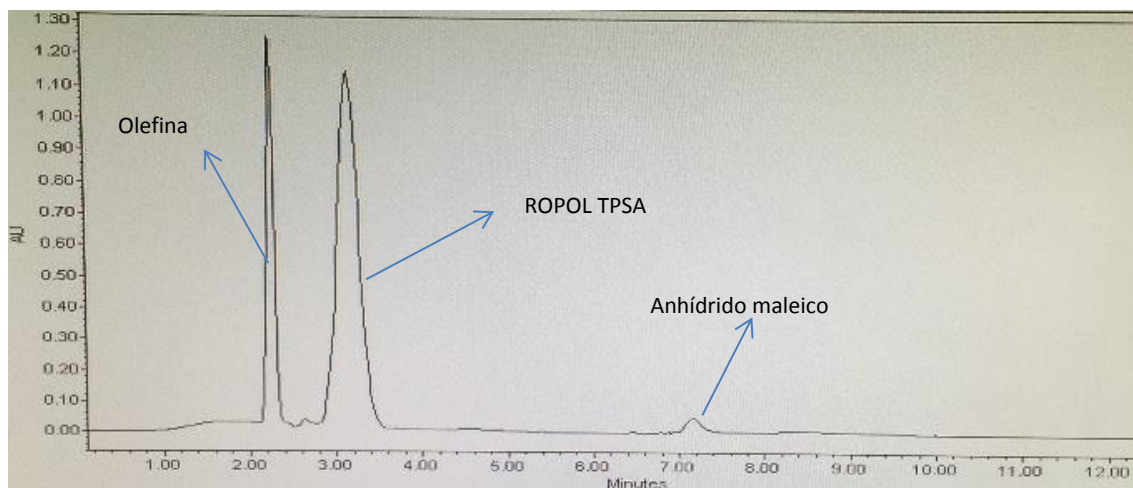


Figura 30. Cromatograma de una muestra de proceso de ROPOL TPSA.

En función de los resultados obtenidos tras el análisis de la muestra de reacción, reflejados en el cromatograma que se adjunta, se puede apreciar como efectivamente, el anhídrido maleico es el reactivo limitante ya que su área de pico es muy inferior a la de la olefina.

Para asegurar que la identificación de los picos es correcta se estudiará el cromatograma de patrón de anhídrido maleico.

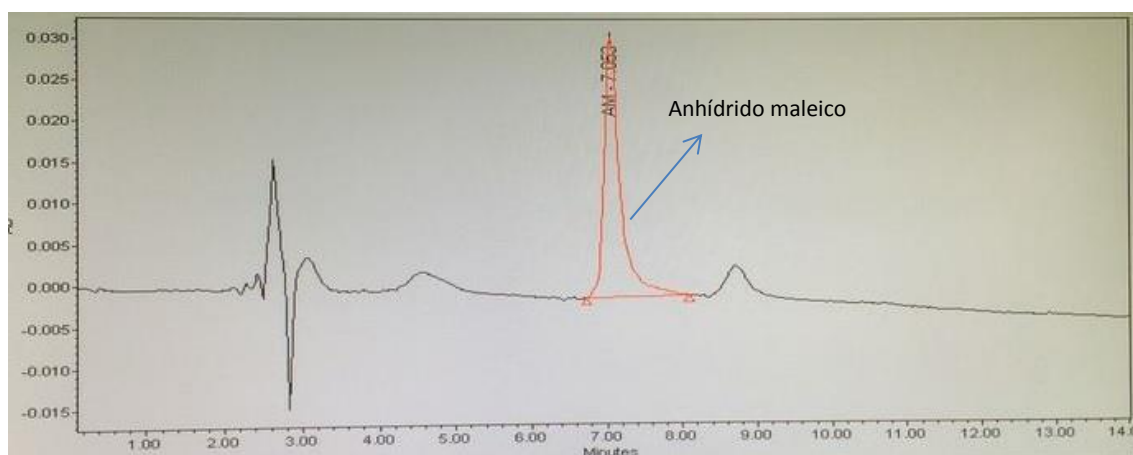


Figura 31. Cromatograma del patrón de anhídrido maleico.

En el cromatograma de muestra de proceso el pico del anhídrido maleico aparecía sobre los 7 minutos.

Si observamos el cromatograma del patrón vemos que aparecen varios picos, uno con mayor área que el resto. El pico de mayor área corresponde al anhídrido maleico pues el componente principal del patrón, mientras que los demás picos son restos de impurezas en los matraces de preparación del patrón.

El pico del maleico en el patrón aparece al mismo tiempo de retención que el compuesto que ya habíamos catalogado como anhídrido maleico en la muestra, también se comprueba que el espectro de los picos es el mismo, lo que confirma nuestras suposiciones.

Análisis finales

Una vez que se da por finalizada la reacción, cuando la concentración del anhídrido maleico está por debajo de un valor determinado, se procede a la destilación para eliminar el exceso de olefina.

Los parámetros a analizar para comprobar que el producto cumple las especificaciones exigidas, este caso son: viscosidad, densidad, color, índice de refracción, índice de acidez, apariencia y porcentaje de olefina libre y anhídrido maleico.

VISCOSIDAD

Fundamento del método

La viscosidad es la oposición de un fluido a las deformaciones tangenciales debido a sus fuerzas de cohesión moleculares.

El instrumento de medida de la viscosidad de un compuesto recibe el nombre de viscosímetro. En él un cuerpo de revolución (vástago), de forma cilíndrica o similar, con un cono acoplado a su extremo inferior, tal como se muestra en la Figura 32, gira a una frecuencia de rotación constante en el seno del producto que se está estudiando.

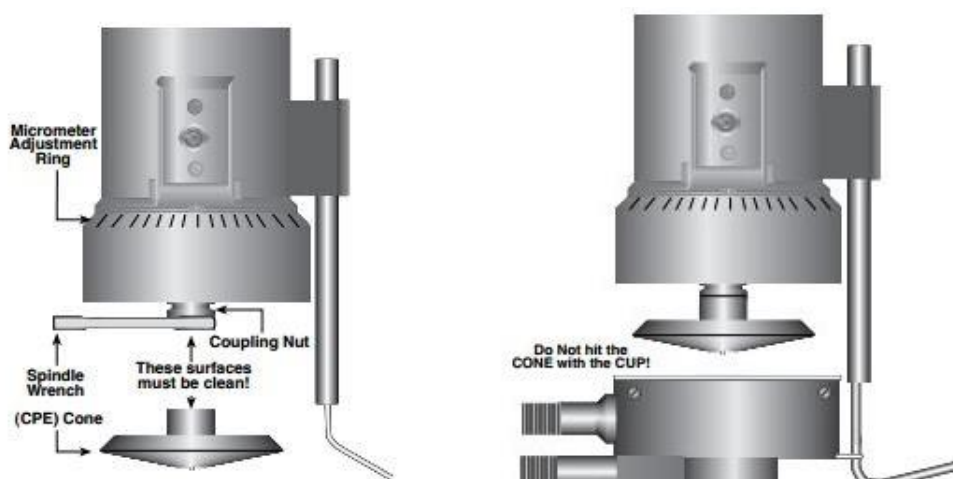


Figura 32. Acoplamiento vástago/cono en un viscosímetro.

El producto cuya viscosidad se quiere determinar se coloca en una pieza cilíndrica hueca que encaja perfectamente con el cilindro que recubre el vástago.

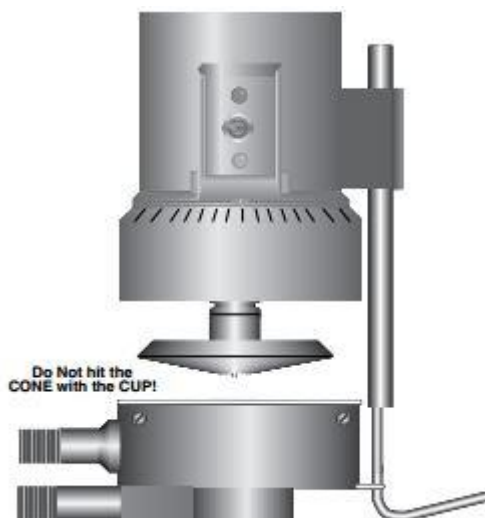


Figura 33. Pieza cilíndrica que contiene el producto de estudio.

Durante la medición ambas piezas se acoplan y permanecen cerradas herméticamente como si fueran un único cuerpo, tal y como se muestra en la siguiente figura.

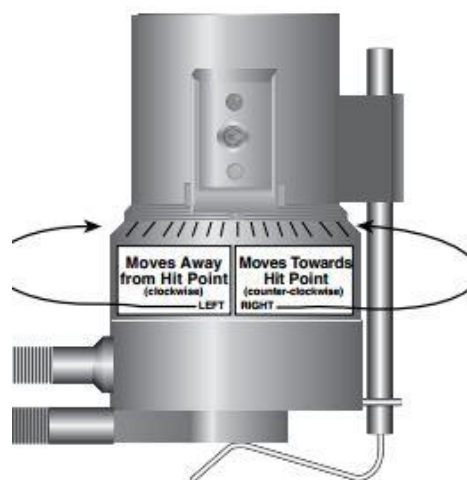


Figura 34. Acoplamiento hermético entre el cilindro que contienen el producto y el cilindro que recubre el vástago.

La resistencia ejercida por el fluido sobre el cono acoplado al vástago, que depende directamente de la viscosidad del producto, produce una respuesta en el equipo que es indicada por un aparato de medición adecuado. En este caso el equipo está digitalizado, por lo que el resultado se muestra en la pantalla en forma de valor numérico. La viscosidad medida depende del gradiente de velocidad al que están sujetos los productos durante la medición.

Existen diferentes tipos de conos y su elección dependerá del grado de viscosidad de la muestra. La combinación frecuencia de rotación/cono se elige teniendo en cuenta el valor de viscosidad a medir, la precisión deseada, y el grado de velocidad. Es necesario realizar esta elección de forma que ninguna medición corresponda a menos del 20% de la desviación de fondo de escala, pero para mejorar la precisión es aconsejable que está sea superior al 45%.

En el viscosímetro del laboratorio es posible medir la viscosidad de la muestra a diferentes temperaturas, ya que el equipo lleva acoplado un baño termostático que permite regular la temperatura de medida.

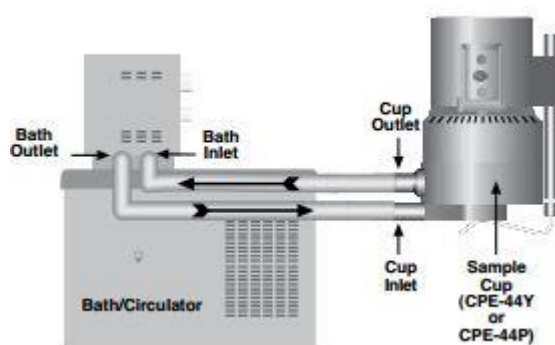


Figura 35. Vista frontal del viscosímetro.

Procedimiento operatorio

La viscosidad en el laboratorio se determina mediante la utilización de un viscosímetro de torsión.

La primera vez que se realiza una medida de viscosidad a una temperatura concreta es necesario calibrar el equipo. Si el equipo se apaga, o se cambia la temperatura aunque luego se reestablezca la inicial, también es necesario calibrarlo.

Para calibrar el equipo en primer lugar se comprueba que la burbuja de nivelación se encuentre dentro de la zona óptima, se selecciona la temperatura (en este caso 25°C) de medida y se espera a que ésta se alcance, se enrosca el cono al vástago, se acopla la pieza cilíndrica hueca sin producto y se enciende el interruptor.

A continuación, se gira la zona cilíndrica graduada en sentido contrario a las agujas del reloj, hasta que la luz amarilla del interruptor se enciende. Una vez encendida se gira el cilindro graduado en el sentido contrario hasta que la luz se apaga, y en ese punto se ajusta el marcador de referencia deslizante hacia la derecha, a la línea de graduación más próxima. Una vez ajustado el marcador, se mueve el cilindro graduado en el sentido de las agujas del reloj hasta la marca de graduación más próxima situada a la izquierda.

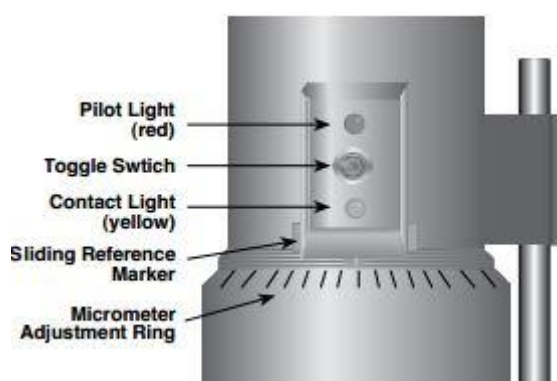


Figura 36. Interruptor, marcador de referencia deslizante y cilindro graduado.

Una vez que el equipo se ha calibrado basta con cubrir la base del cilindro hueco con el producto, acoplarlo al cilindro que recubre el vástago, cerrarlo herméticamente, seleccionar la velocidad en revoluciones por minuto a la que se realizará la medida y presionar START.

Cuando la determinación finaliza, en la pantalla se muestra el valor de viscosidad, la velocidad a la que se ha determinado y el % del torque. Estos tres datos han de registrarse en la hoja de control del laboratorio.

ÍNDICE DE REFRACCIÓN

El índice de refracción de una sustancia, para una longitud de onda determinada, es la relación entre los senos de los ángulos de incidencia y de refracción de un rayo de luz, de esta longitud de onda, determinada al hacerla pasar del aire a la sustancia.

Fundamento del método

Los refractómetros son los instrumentos de medida del índice de refracción de una sustancia.

El funcionamiento de los refractómetros se basa en la refracción de la luz cuando la ésta pasa de un medio a otro.

Está compuesto por un espejo que dirige la luz hasta una montura metálica con dos prismas. La luz es observada mediante un objetivo que se encuentra junto a una escala graduada que permite establecer su posición relativa respecto a los prismas.

En la pieza central hay una solapa que se puede abrir para permitir separar los dos prismas y colocar entre ellos la sustancia que se pretende analizar.

Procedimiento operatorio

Se coloca el refractómetro de forma que la trampilla de paso de luz (ver Figura 37) quede orientada hacia una fuente de luz como puede ser la ventana.

Abriendo el prisma secundario se colocan 2-3 gotas de ROPOL TPSA en el centro de la superficie del prisma principal y se cierra cuidadosamente sin que se derrame producto por los laterales.



Figura 37. Trampilla reguladora del paso de luz y prismas en un refractómetro.

Con el producto ya situado entre los 2 prismas se abre la trampilla reguladora del paso de luz y se comprueba que ésta incida perpendicularmente en el cristal.

Se observa a través del ocular y se gira la rueda de compensación del color (ver Figura 38) hasta que aparezca en el campo de visión un semicírculo oscuro con la línea de diámetro bien definida y dos líneas diagonales que intersectan en un punto.

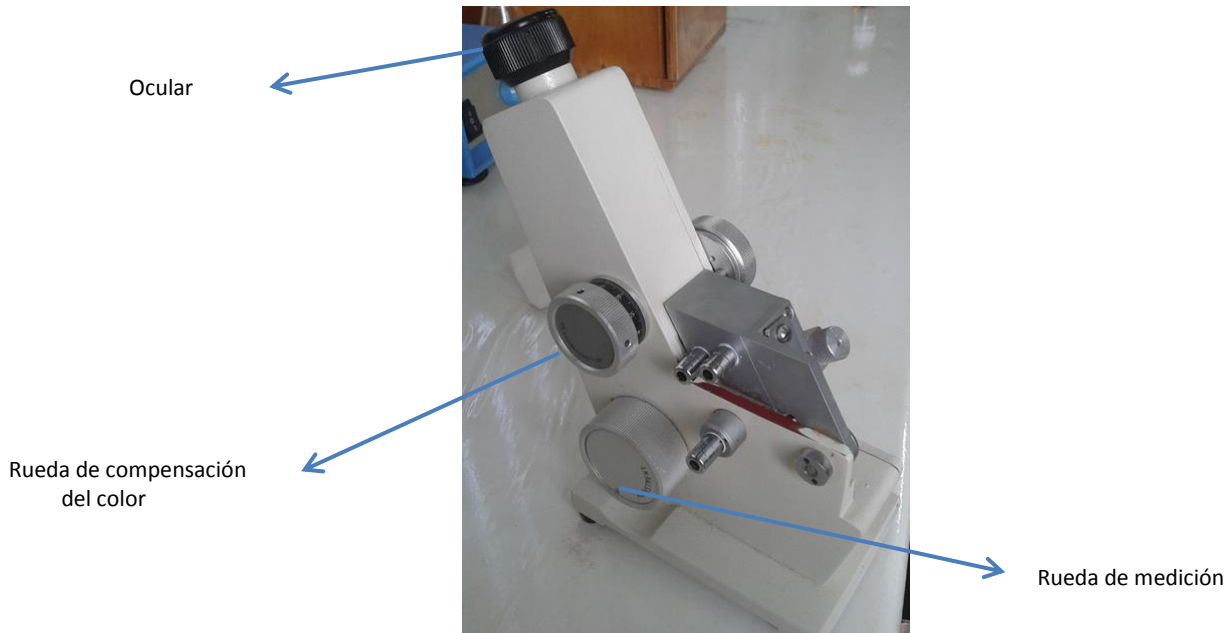


Figura 38. Rueda reguladora del color y rueda de medición.

Girando la rueda de medición se sitúa la línea de diámetro en el punto exacto de la intersección de las líneas diagonales y se lee el valor numérico en la escala de medida, tal y como se muestra en la siguiente figura.



Figura 39. Visión a través del ocular de un refractómetro.

Por último, se anota el valor del índice de refracción en la hoja de control del laboratorio.

COLOR GARDNER

La escala Gardner se emplea para determinar el color de muestras líquidas o sólidas fundidas coloreadas.

Fundamento del método

En la Norma ISO 4330-2:2006 se especifica un método para la evaluación, por medio de la escala de color Gardner, del color de productos líquidos transparentes y amarillos/parduzcos, con la ayuda de instrumentos de medida de color como el que se muestra en la siguiente figura.



Figura 40: Colorímetro.

La determinación se llevará a cabo haciendo incidir un haz de luz a través de la muestra y midiendo la fracción de luz transmitida.

La escala Gardner solo es aplicable a productos coloreados, con colores comprendidos entre el Gardner 1 y el Gardner 18, si se ensayan otros productos los resultados pueden ser erróneos

El color de una muestra líquida se mide utilizando un instrumento que sea capaz de medir el color transmitido (colorímetro) y registrarlo como color Gardner o en un sistema de color que se pueda transformar a color Gardner.

Procedimiento operatorio

Se enciende el colorímetro, si éste estuviera apagado, y se selecciona la escala de medida Gardner.

Las muestras de ROPOL TPSA no suelen presentar turbidez por lo que se vierten directamente en la cubeta de cuarzo hasta cubrir las tres cuartas partes de la misma.

En el caso de que la muestra si presentara turbidez, sería necesario filtrarla antes de verterla en la cubeta ya que las interferencias sólidas desvían el haz de luz dando lugar a resultados erróneos.

A continuación se introduce la cubeta en el colorímetro de forma que el haz de luz incidente quede perpendicular a sus caras transparentes, se baja la tapa y se pulsa READ. El equipo realiza la medida y el valor numérico se muestra en la pantalla digital.

Para asegurar la calidad del resultado obtenido, tras retirar la muestra, se introduce en el colorímetro un patrón de color perfectamente conocido y se determina su valor. Si el valor medido coincide con el valor real del patrón, el equipo no está cometiendo errores a la hora de realizar las mediciones y el dato de muestra es correcto, por lo que se anotaría en la hoja de control del laboratorio. También es necesario anotar el aspecto del producto, es decir, si es transparente o presenta turbidez.

En caso de que el dato obtenido para el patrón no coincidiese con el valor real, habría que revisar el equipo y no se podría aceptar el valor obtenido para la muestra.

ÍNDICE DE ACIDEZ

Se denomina índice de acidez a la cantidad de hidróxido potásico (en mg) que es consumido en la hidrólisis de 1g de producto.

Fundamento del método

Para determinar su índice de acidez, se hace reaccionar el ROPOL TPSA con un exceso de hidróxido sódico. Mediante el ataque del álcali al C carbonílico del grupo cetónico se produce la apertura del anillo tal y como se muestra en la siguiente reacción:

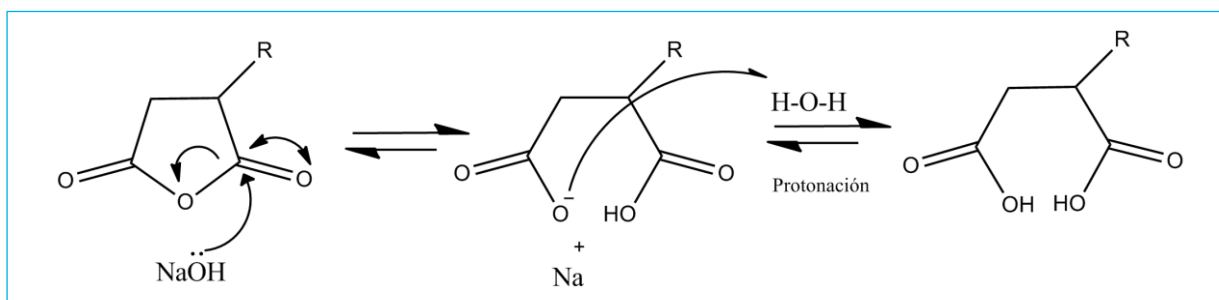
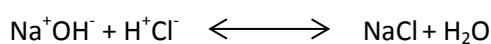


Figura 41. Reacción de apertura del anillo del ROPOL TPSA

El hidróxido sódico que no se ha consumido en la reacción se valora por retroceso con ácido clorhídrico estandarizado, según la siguiente reacción:



Para detectar el punto final de la reacción se empleará fenolftaleína como indicador. La fenolftaleína, en función del pH del medio, experimenta una transición cromática debido a cambios en su estructura. Es un ácido débil que puede perder sus protones en medio básico, pero además presenta tautomería cetoenólica según el medio en el que se encuentre. Esta tautomería es la responsable de los diferentes rangos de absorción de este indicador, y por tanto de los cambios de color que experimenta al pasar de un medio básico a uno ácido o viceversa.

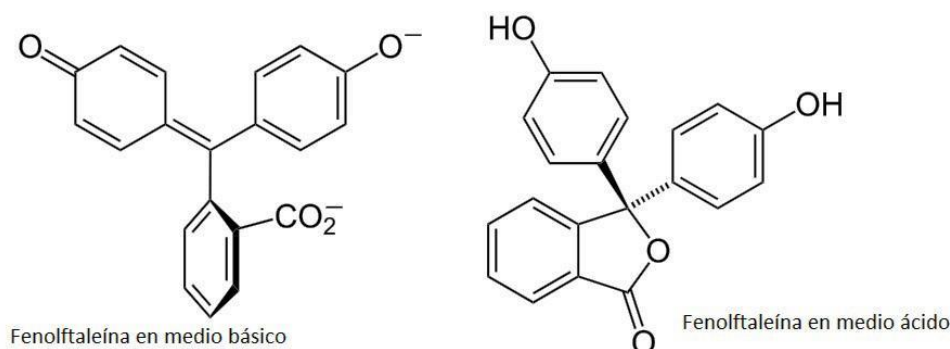


Figura 42. Cambios en la estructura de la fenolftaleína en función del pH del medio.

Procedimiento operatorio

El ensayo se realiza por duplicado, también se hace un blanco.

Para la preparación de las muestras se pesa una cantidad determinada de ROPOL TPSA en un balón y se añade cierto volumen de sosa. El blanco se someterá a las mismas operaciones que las muestras pero sin producto.

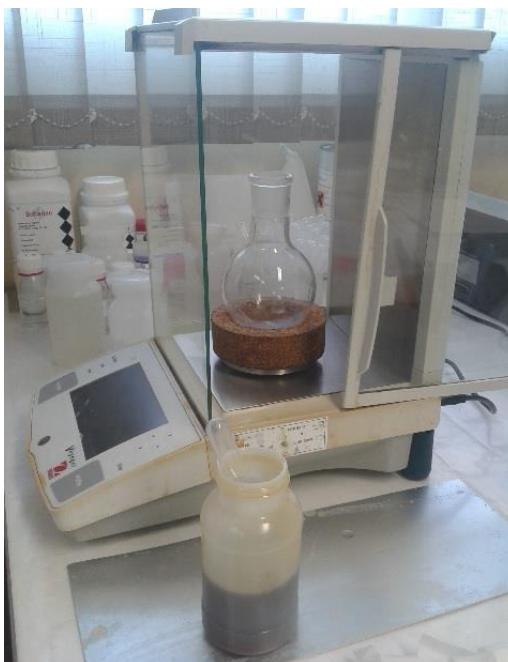


Figura 43. Pesada del producto ROPOL TPSA.

Se acopla un refrigerante en la boca de cada balón y se introducen en un baño termostatzado a 100°C durante cierto tiempo para favorecer la reacción entre el álcali y el producto, tal y como se muestra en la siguiente figura:



Figura 44. Balones con las muestras y con el blanco en el baño termostatzado.

Transcurrido el tiempo necesario para que se complete la reacción, se retiran los balones del baño, se enfrían bajo chorro de agua fría y se lavan los refrigerantes con IPA para arrastrar los posibles restos de producto.

Cuando los balones están atemperados se añaden 2-3 gotas del indicador fenolftaleína y se valora el contenido con ácido clorhídrico. El punto final de la reacción tendrá lugar cuando el indicador cambie de color.

En el blanco el indicador vira de incoloro a rosa, tal y como se muestra en la siguiente figura.



Figura 45. Cambio de color de la fenolftaleína en el blanco al alcanzarse el punto final.

Las muestras de color anaranjado, adquirirán un tono rosado al añadir el indicador. Una vez alcanzado el punto final recuperan su color inicial.



Figura 46. Cambio de color de las muestras al alcanzarse el punto final.

Teniendo en cuenta el volumen de ácido consumido por el blanco, el volumen de ácido consumido por cada muestra, la normalidad del ácido, el peso molecular del hidróxido sódico y el peso de muestra se puede determinar el índice de acidez de cada muestra.

En la hoja de control de laboratorio se anotará tanto volumen de ácido consumido por el blanco y por cada muestra y el índice de acidez de cada muestra.

DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE OLEFINA LIBRE Y DE ANHÍDRIDO MALEICO SIN REACCIONAR EN LA MUESTRA FINAL.

En la muestra final de TPSA el porcentaje de olefina y de maleico tiene que ser inferior a un % determinado. Esta determinación se realiza empleando patrones preparados en el momento, cada vez que se realiza el análisis

Procedimiento operatorio

El procedimiento para preparar la dilución de la muestra final que se pinchará en el cromatógrafo de líquidos es el mismo que para la preparación de las diluciones de las muestras de proceso.

La única diferencia es que en este caso la muestra está más concentrada para poder observar mejor los picos de los reactivos y así poder cuantificarlos.

Interpretación de los resultados

Para poder analizar en profundidad la muestra final de ROPOL TPSA, se va a realizar una comparación entre el cromatograma obtenido en su análisis y el cromatograma de muestra de proceso. De esta forma se irán explicando las principales diferencias y semejanzas entre ambos.

La Figura 47 que se adjunta a continuación corresponde al cromatograma obtenido tras analizar la muestra final de TPSA y la Figura 48 corresponde a la muestra de proceso que ya se había comentado en apartados anteriores.

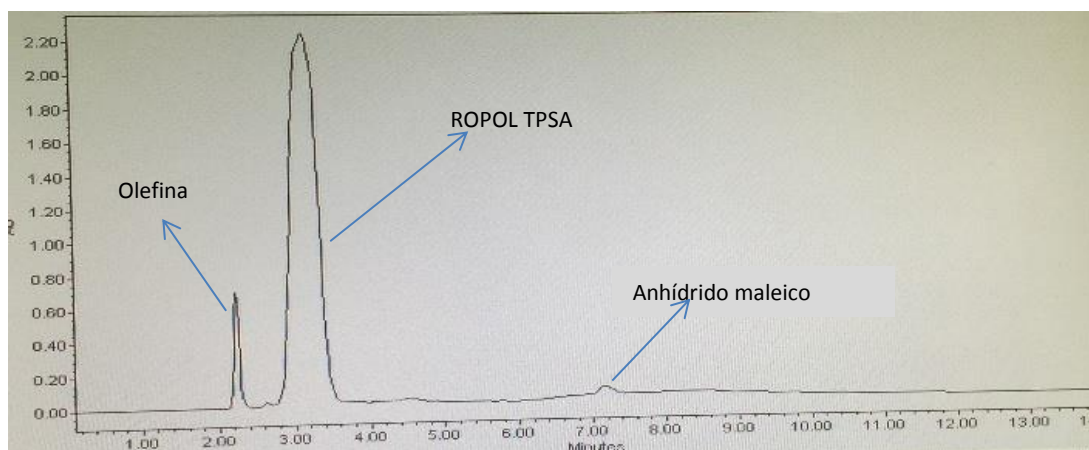


Figura 47. Cromatograma de la muestra final de ROPOL TPSA.

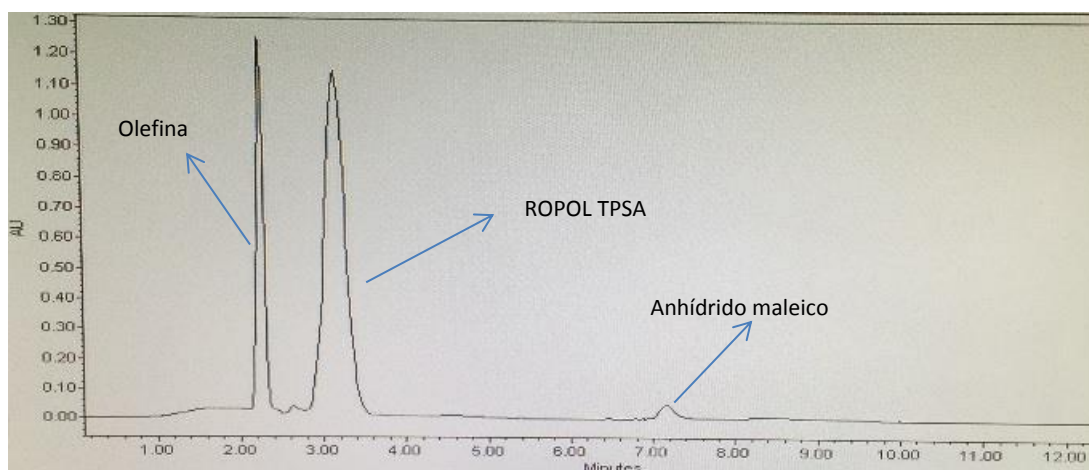


Figura 48. Cromatograma de muestra de proceso de TPSA.

Para poder comprender mejor el análisis comparativo hay fijarse que la escala de las unidades de absorbancia de ambos cromatogramas no es la misma. En el cromatograma de muestra de proceso la escala va de 0,10 en 0,10 hasta alcanzar un valor final de 130; en la muestra final la escala va de 0,20 en 0,20 hasta 2,20.

La olefina se analiza a una determinada longitud de onda, diferente a la del anhídrido maleico (debido a la diferente absorción).

Con esta comparación se quiere hacer especial hincapié en las dos aplicaciones diferentes que presenta una misma técnica cromatográfica en el análisis de un mismo producto en función de la etapa de síntesis en la que se encuentre:

- HPLC como técnica indicadora de la evolución de la reacción
- HPLC como técnica para determinar la pureza del producto final

Es precisamente esa versatilidad de la cromatografía la que hace que este tipo de técnicas de análisis tengan tantas y tan diferentes aplicaciones. Esto las hace indispensables tanto en los laboratorios clínicos donde la precisión es primordial, como en los laboratorios de control donde en ocasiones la rapidez prima sobre los demás factores.

2.2.3. Dimetilbencilamina (DMBA)

La dimetilbencilamina pertenece al grupo de los productos de Química Fina sintetizados en Arteixo Química. Es líquido incoloro, de olor fuerte (como todos los productos amínicos) empleado como catalizador en la síntesis de poliuretanos.

En planta se dispone de una instalación propia para la síntesis de la DBMA. El proceso es en continuo y tiene lugar en un circuito cerrado.

Controles de proceso

En el proceso de síntesis de la DBMA se hace reaccionar un exceso de dimetilamina con suficiente cantidad de agua para diluirla, con cloruro de bencilo y sosa según el siguiente esquema de reacción:

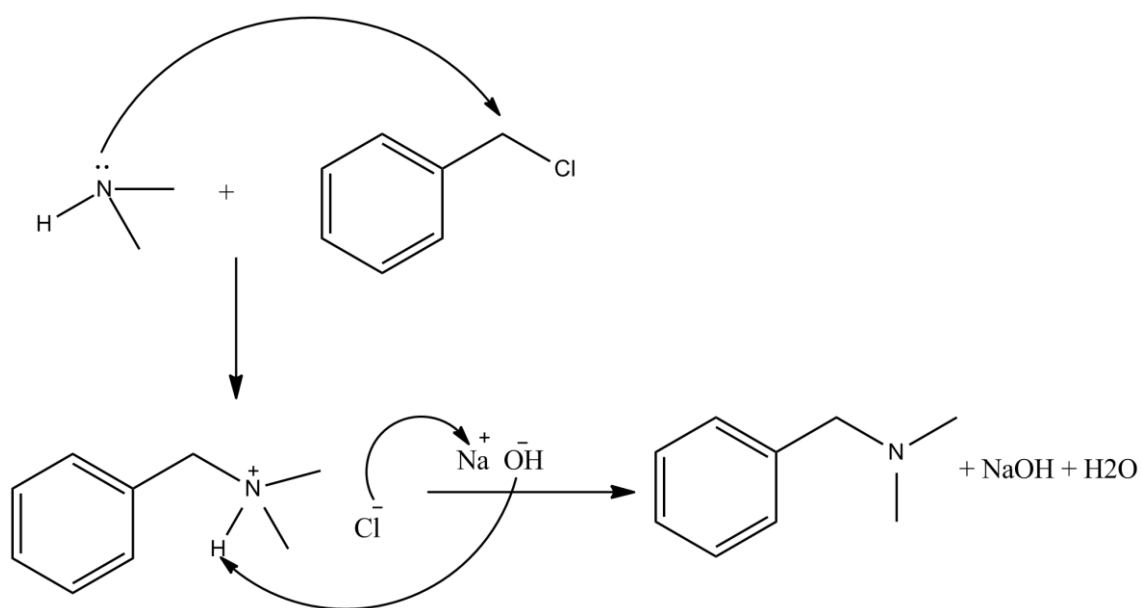


Figura 49. Reacción de síntesis de la BDMA.

Como producto secundario en esta reacción se genera agua. Una vez terminada la reacción se separa la dimetilamina que no reaccionó y se seca el producto para eliminar tanto el agua añadida durante la reacción como la formada como producto secundario.

PORCENTAJE DE H₂O EN LA MUESTRA MEDIANTE UNA VALORACIÓN CON EL REACTIVO KARL-FISCHER

La determinación del porcentaje de agua según el método de Karl Fischer forma parte de esas técnicas de análisis que resultaron nuevas para mí, pues ni durante la carrera ni durante el máster lo había utilizado.

Se trata de un método de análisis rápido y fiable, de uso muy extendido en los laboratorios industriales, por lo que en mi opinión, sería recomendable que los alumnos tuvieran oportunidad de utilizarlo durante su formación.

Para asegurar un producto final de calidad es necesario controlar el porcentaje de agua. Por este motivo la determinación de agua mediante una valoración Karl Fischer forma parte de los controles de proceso de la DBMA.

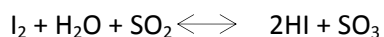
Fundamento del método

Según la norma UNE EN 13267:2002, el contenido de agua de una muestra *“es la cantidad de agua, agua de cristalización, agua absorbida o agua ocluida, expresada como % en masa.”*

La determinación del agua presente en la porción de ensayo según Karl Fischer, se basa en la reacción del agua con una disolución de yodo, dióxido de azufre, metanol y piridina en una mezcla adecuada (reactivo de Karl Fischer), que previamente ha sido calibrada por valoración con una masa de agua conocida de forma exacta. El contenido en agua se calcula a partir de la cantidad de reactivo utilizado como % en masa.

Las reacciones que tienen lugar son las que se describen a continuación:

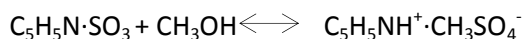
1. I₂, H₂O y SO₂ reaccionan con estequiometría 1:1:1 según la siguiente reacción, donde el yodo se reduce a ion yoduro y el dióxido de azufre se oxida a ion sulfato



2. Esta reacción, en realidad, tiene lugar en presencia de piridina por dos motivos fundamentales:
 - a. Fuerza la posición de equilibrio hacia los productos combinándose con el HI producido
 - b. Incrementa la estabilidad del reactivo Karl Fischer ya que forma complejos de transferencia de carga con el yodo y el dióxido de azufre, reduciendo así la presión de vapor de estas sustancias volátiles.



3. Es necesario trabajar con un exceso de metanol para evitar una posible reacción secundaria entre el complejo de azufre y el agua.



De acuerdo con las reacciones estequiométricas, la composición del reactivo de Karl Fischer debería ser, en base molar $1\text{I}_2 : 1\text{SO}_2 : 1\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Sin embargo pueden ocurrir entre estas sustancias numerosas reacciones secundarias, dando lugar al consumo de reactantes. Por este motivo se suele preparar el reactivo de Karl Fischer como una solución de yodo, SO_2 y piridina en metanol siendo las relaciones molares aproximadas: $1\text{I}_2 : 3\text{SO}_2 : 10\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, de esta forma la capacidad del reactivo para combinarse con el agua la determina el contenido de I_2 .

Aunque la norma UNE EN 13267:2002 prescribe un reactivo con piridina, en los últimos años se ha demostrado que la piridina, una sustancia tóxica, puede ser sustituida por imidazol, una amina mucho menos dañina.

El punto final de la reacción entre el reactivo Karl Fischer y el agua se determina electrométricamente. En el seno de la disolución a valorar hay dos electrodos de platino sometidos a una diferencia de potencial establecida. Mientras la disolución contiene trazas de agua, la polarización del cátodo se opone al paso de la corriente. En el punto final al desaparecer el agua, desaparece la polarización, y como consecuencia hay un aumento brusco en la intensidad de la corriente que detecta un microamperímetro.

Procedimiento operatorio

La primera vez que se utiliza el valorador automático de Karl Fischer cada día es necesario recircular el valorante de la bureta a la botella, de esta forma evitaremos la presencia de burbujas de aire que falsearán el dato del volumen de reactivo de añadido en la valoración.

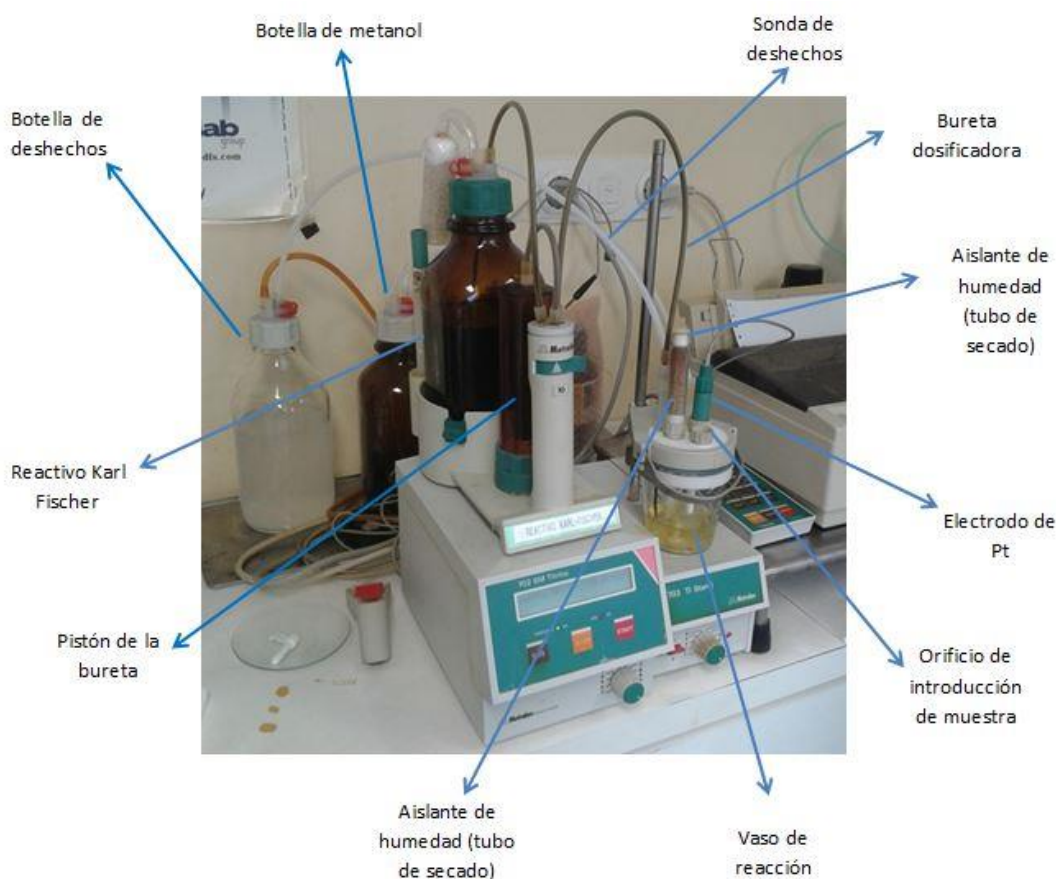


Figura 50. Partes de un valorador automático con reactivo de Karl Fischer.

La humedad atmosférica es la mayor fuente de interferencias en la valoración de Karl Fischer, por eso, antes de comenzar el análisis, debe tenerse especial cuidado en que no haya al más mínimo atisbo de agua en el instrumento. Para neutralizar cualquier traza de humedad

se valora el metanol del vaso con el reactivo Karl Fischer, este proceso recibe el nombre de acondicionamiento, y debe realizarse activando la agitación al máximo para asegurar que toda el agua que pueda haber quede perfectamente neutralizada.

El equipo acondiciona de forma automática pero es preferible, por lo menos al principio, hacerlo manualmente, agitando el vaso de reacción vigorosamente de arriba hacia abajo y de un lado al otro, hasta que la disolución vire de transparente a un tono ligeramente amarillo. La finalidad de acondicionar manualmente es arrastrar cualquier posible resto de humedad que pueda haber en la parte alta del vaso, a donde no llega la disolución de metanol y reactivo Karl Fischer. Tras repetir el proceso manual un par de veces, basta con pulsar el botón "START" del valorador para que el equipo continúe acondicionando solo hasta que la disolución se vuelva amarillo amarronado y en pantalla aparezca el mensaje "deriva ok".

Cuando se ha completado el acondicionamiento, es muy importante limpiar el orificio de introducción de muestra y secarlo bien por si quedaran restos de disolvente en el tapón.

Para determinar el % de agua de la DMBA se tara la balanza a cero, se pesa la pipeta vacía y a continuación se pipetea la cantidad de producto indicada en el procedimiento interno del laboratorio. Con el producto cargado en la pipeta se tara de nuevo la balanza a cero.

Es fundamental manipular la muestra con rapidez para evitar que adquiera humedad del ambiente y se obtenga un resultado erróneo, por lo que sin demora, se introduce el producto en el vaso de reacción con sumo cuidado de que la pipeta no toque sus paredes y de que todo el producto que se añade caiga en la disolución de metanol, pues de lo contrario no será valorado. Al añadir el producto se observa como la mezcla metanol/reactivo de Karl Fischer se vuelve incolora.

A continuación se pesa la pipeta vacía, y por diferencia de masas se verifica la cantidad de producto añadido, dato que junto con la referencia del producto se introducen manualmente en el equipo. Una vez que la valoración se ha completado, es el propio equipo el que calcula el % de agua de la muestra a partir del peso introducido y del volumen de valorante consumido. En la hoja de resultados de laboratorio se ha de anotar tanto el peso del producto como el porcentaje de agua.

Este análisis siempre se realiza por duplicado para asegurar un resultado fiable y de calidad. La norma UNE EN 13267:2002 establece que *"la diferencia absoluta entre los resultados de dos ensayos individuales independientes, obtenidos utilizando el mismo método, con idéntico material, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, empleando el mismo equipo en un intervalo corto de tiempo de tiempo, no debe exceder el límite de repetibilidad, r, en más del 5% de los casos. Este límite debe ser:*

- *Inferior o igual a 0,005g/100g para un contenido de agua de aproximadamente el 0,07%(m/m).*
- *Inferior o igual a 0,3g/100g para un contenido de agua de aproximadamente el 12,2%(m/m).*

Inferior o igual a 0,46g/100g para un contenido de agua de aproximadamente el 65,8%(m/m). "

Análisis finales

Una vez que se ha ajustado el porcentaje de agua en función de las especificaciones del cliente mediante secado a vacío, se destila el producto para purificarlo, se filtra y se sube muestra final a la que se realizan los siguientes análisis: porcentaje de agua mediante valoración de Karl Fischer, color Hazen y riqueza.

PORCENTAJE DE H₂O EN LA MUESTRA MEDIANTE UNA VALORACIÓN CON EL REACTIVO KARL-FISCHER

En el producto final es necesario ajustar el porcentaje de agua en función de las necesidades del cliente que lo demande.

COLOR HAZEN

La escala HAZEN/APHA se emplea para determinar el color de las muestras líquidas o sólidas fundidas poco coloreadas.

Fundamento del método

El objetivo de este método es determinar el color de una muestra líquida o sólida fundida por el paso de un haz de luz a su través y midiendo la fracción de luz transmitida.

La escala HAZEN/APHA “American Public Health Association” es conocida como escala platino-cobalto, pues cada unidad se refiere al color de una disolución que contiene 1 mg Pt/L.

Es aplicable a productos líquidos y sólidos fundidos, cuyas características colorimétricas sean cercanas o idénticas a los estándares, concretamente a productos claros que no superan el amarillo pálido.

Procedimiento operatorio

Se enciende el equipo en caso de estar apagado y en el menú se selecciona la escala Pt/Co.

El color siempre se determina sobre la muestra de DBMA filtrada en planta. Si se realizase sobre la muestra directamente descargada sin filtrar podría presentar turbidez y los sólidos en suspensión dispersan el haz de luz dando un resultado erróneo.

Una vez seleccionado el método, el equipo realiza un autocero antes de introducir la muestra. A continuación, se vierte la muestra de DBMA en la cubeta hasta cubrir sus 3 cuartas partes, se introduce en el camino óptico del haz de luz con la parte transparente perpendicular al él, se cierra la tapa del colorímetro y se pulsa READ para que el equipo realice la lectura.

Una vez finalizada la determinación, el equipo muestra el resultado en la pantalla. Este valor ha de anotarse en la hoja de control del laboratorio.

Para asegurar la calidad analítica del resultado, tras retirar la muestra se introduce en el colorímetro un patrón de color perfectamente conocido y se determina su valor. En el laboratorio se dispone de una escala de patrones para color Hazen. La elección del patrón dependerá del valor de color obtenido para la muestra, de forma que el valor del patrón se asemeje lo más posible al valor de la muestra.

El valor de color obtenido para el patrón también se anota en la hoja de control del laboratorio.

RIQUEZA MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE GASES

Para determinar la riqueza de la muestra, es decir el porcentaje de BDMA puro en el producto final, se analiza la muestra mediante cromatografía de gases.

A través de este análisis se puede ver otra aplicación más de las técnicas cromatográficas en los análisis rutinarios. En la muestra de Retanal RST Concentrado se empleó la cromatografía de gases para determinar el porcentaje de disolvente de reacción presente en el producto final, en el ROPOL TPSA se analizó la muestra mediante HPLC para controlar el estado de la reacción y para determinar el porcentaje del reactivo en exceso en el producto terminado y en este caso se utilizará nuevamente la cromatografía de gases para cuantificar el

porcentaje de DMBA y de impurezas en el producto final y determinar así la riqueza del producto.

Procedimiento operatorio

En primer lugar se abren las llaves de paso del gas portador (He) y de los gases que darán lugar a la llama en el detector (H₂ y aire sintético).

A continuación se enciende el equipo y el ordenador, se selecciona la columna y se carga el método de análisis.

Mientras el equipo alcanza las condiciones de temperatura que se establecen en el método se rellenan los viales de lavado con acetonitrilo y se comprueba que el vial de deshechos no está lleno.

Cuando el equipo está listo para pinchar, se agita la muestra de DBMA para homogeneizarla y se rellena un vial directamente sin hacer dilución.

Cuando se termina el análisis se carga un método de apagado, se cierran las válvulas del hidrógeno y del aire y se espera a inyector, horno y detector alcancen la temperatura de apagado antes de cerrar la válvula del gas portador.

Interpretación de los resultados

La Figura 51 corresponde al cromatograma obtenido durante un análisis de muestra de DBMA. En él se puede apreciar un pico mayoritario correspondiente a la dimetilbencilamina.

En éste método de análisis la cuantificación se realizará por áreas por lo que es necesario integrar muy bien todos los picos que aparecen. El área de la suma de todos los picos constituye el 100% de las áreas. El propio método calcula qué porcentaje le corresponde al área de cada pico.

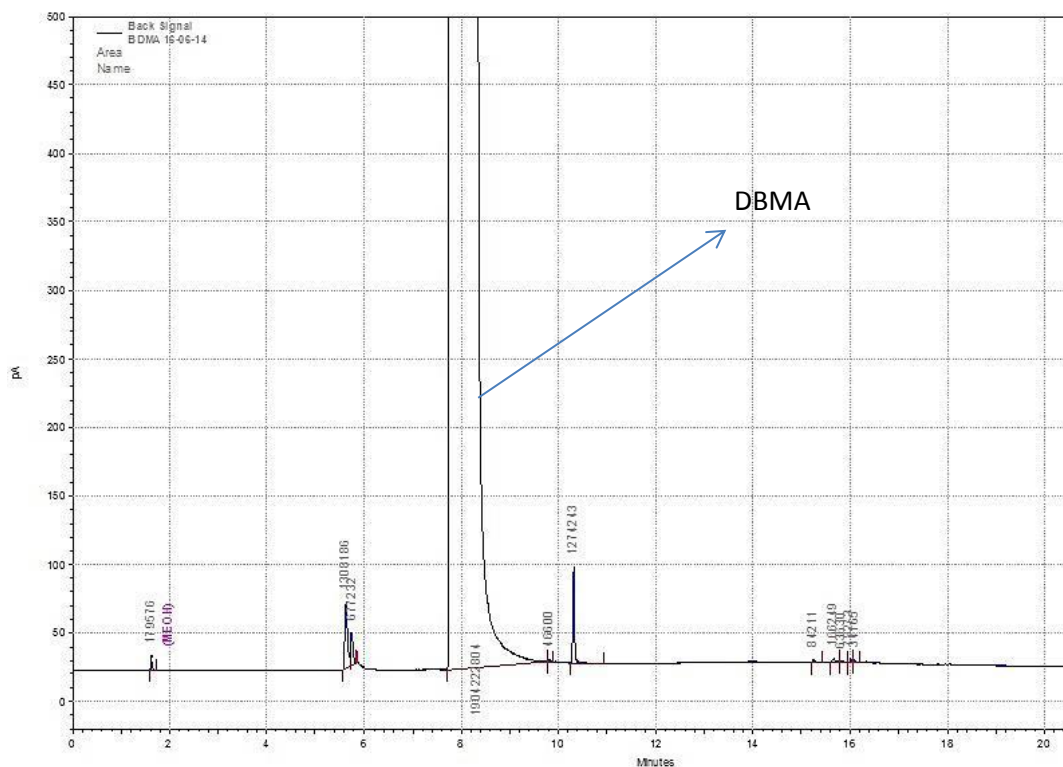


Figura 51. Cromatograma de la muestra de BDMA.

Debido al modo de cuantificación, en este método la identificación de las impurezas no desempeña un papel clave, basta con integrar bien sus picos. Si se quisieran estudiar en profundidad las impurezas presentes, la muestra final de BDMA debería estudiarse mediante HPLC con derivatización.

Las principales impurezas que puede presentar la DMBA son dimetilamina (DMA) e impurezas benciladas procedentes del cloruro de bencilo usado en la reacción de síntesis de la dimetilbencilamina: benzaldehído, clorotolueno y diclorotolueno.



Figura 52. Estructura de la DMA.

Debido a que la DMA no posee un grupo cromóforo en su estructura (ver Figura 52), para que fuese detectado mediante el HPLC con detector de fotodiodos del que se dispone en el laboratorio, se emplearía la derivatización química usando el fluorenilmetilcloroformato (FMOC) como agente derivatizante.

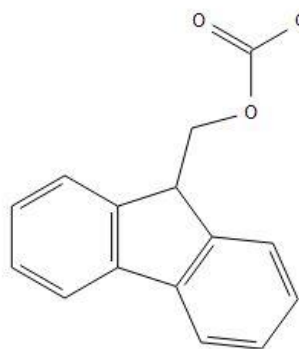


Figura 53. Estructura de FMOC.

El detector de fotodiodos detecta señales de compuestos que absorben en el UV/VIS, por lo que sólo es válido para aquellos compuestos que presentan dobles enlaces resonantes. La DMA no tiene esta propiedad, de ahí la necesidad de la derivatización.

2.2.4. Análisis de las aguas de la depuradora

Como se mencionó anteriormente, en Arteixo Química hay una estación depuradora de aguas residuales.

A partir de los condicionantes establecidos en la Autorización Ambiental Integrada, se implantaron los procesos necesarios para que el vertido de aguas residuales y pluviales sea conforme a lo establecido legalmente. Para ello, se debían:

- Conocer los caudales máximos del vertido.
- Determinar analíticamente las características de las aguas residuales.
- Definir el tratamiento necesario para que el efluente cumpla los límites de vertido.
- Definir y establecer la gestión correcta para los lodos resultantes de tratamiento de depuración.

En el tratamiento de las aguas se distinguen dos tipos: aguas residuales industriales y aguas pluviales.

AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES Y FECALES

Arteixo Química S.L. vierte esta agua a la red de alcantarillado del Polígono de Industrial de Sabón después de pasar por la estación depuradora de la empresa, por lo que los valores límite son los estipulados por el titular de la red.

A la salida del sistema de depuración se efectúan los siguientes controles: pH, sólidos en suspensión, DQO, nitrógeno total, amonio, nitratos y fósforo.

Además, también se efectúan en continuo las medidas de pH y caudal de vertido.

AGUAS RESIDUALES PLUVIALES

Arteixo Química S.L.U. acreditó que no existe riesgo de contaminación de las aguas pluviales mediante las analíticas realizadas por una OCA, por lo que está exenta de los controles analíticos a este tipo de agua. Únicamente se controla el caudal de vertido con un caudalímetro certificado por entidad externa.

En la Figura 54 se muestra un esquema de la estación depuradora; en él se pueden ver los distintos tratamientos a los que se somete el agua, desde que entra en la planta hasta que sale.

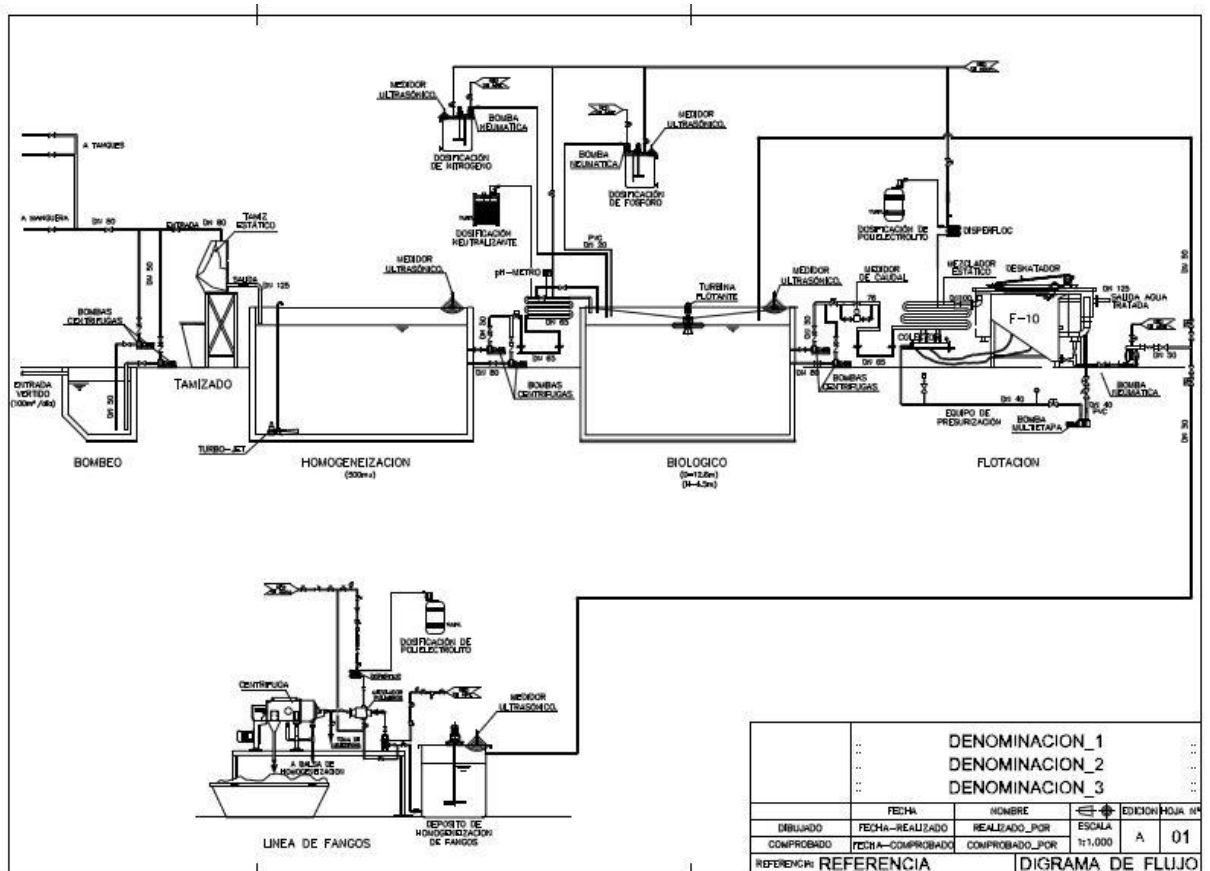


Figura 54. Esquema de la estación depuradora.

TRATAMIENTO DE LAS AGUAS INDUSTRIALES

Los vertidos generados se recogen en una arqueta y se someten a un primer tratamiento físico de desbaste de sólidos a través de un tamiz estático (Figura 55).



Figura 55. Tamiz estático.

Tras atravesar el tamiz, las aguas industriales alcanzan la balsa de homogenización de 600m³ de capacidad (Figura 56) y dotada de dispositivos de agitación.

En la imagen que se adjunta a continuación se puede ver la tubería por la que pasa el agua desde el tamiz hasta el tanque y el homogeneizador desde arriba.



Figura 56. Homogeneizador.

En la balsa de homogenización se mezclan los vertidos y se intentan amortiguar los cambios de las distintas corrientes que entran, antes de enviarlos al reactor biológico (Figura 57), de 500m³ de capacidad, dotado de turbina flotante y de un dispositivo de adición de nutrientes. En el reactor biológico que tiene lugar el tratamiento aerobio del vertido.



Figura 57. Reactor biológico.

Finalmente, el agua que sale del reactor biológico se somete a una floculación en línea mediante un mezclador estático (Figura 58) en el que se realiza un tratamiento químico de floculación-coagulación antes de verterlos al exterior.

La Figura 58 es una vista lateral del homogeneizador estático, donde se puede apreciar la tubería en espiral a través de la que se añaden el coagulante, el floculante y se inyecta el aire.

La Figura 59 es una vista desde arriba en la que se pueden apreciar las rasquetas superficiales que eliminan los fangos.



Figura 58. Vista lateral del mezclador estático.



Figura 59. Mezclador estático visto desde arriba.

Diariamente se debe retirar primero, una cantidad estipulada de agua del reactor biológico y a continuación reponer, desde el homogeneizador, la misma cantidad de agua que se ha eliminado.

Para un correcto crecimiento y desarrollo de la biomasa en el reactor, el pH del agua del reactor biológico se debe encontrar entre 7,0-7,5 por lo que se añade HCl al tanque de homogenización o una disolución de NaOH al 25% al tanque biológico en función de los valores obtenidos diariamente del pH.

También se controla la purga o el recirculado de los fangos siempre en función de conseguir el objetivo de que la concentración de sólidos en suspensión totales del reactor se encuentre entre 1000-1500ppm.

Asimismo, es necesario añadir como nutriente entre 20-40L de una disolución de fosfato al 10% en el reactor, cuando la concentración de fosfatos se encuentre por debajo de 1ppm.

ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS AGUAS INDUSTRIALES

Con el fin de cumplir con la legislación vigente, en Arteixo Química se controlan semanalmente las características de las aguas residuales derivadas de la actividad industrial que son vertidas por la empresa al alcantarillado del polígono. Adicionalmente, aunque no esté legislado, también se determinan determinados parámetros analíticos en las aguas del homogeneizador con el fin de realizar un seguimiento de las propiedades del agua antes y después de ser tratada.

Sobre el efluente o aguas de salida se realizan los siguientes análisis: pH, color, conductividad, amonio, nitratos, fósforo, nitrógeno total y DQO.

Sobre las aguas del homogeneizador se determinan: pH, conductividad, nitrógeno total y DQO.

Los análisis de amonio, nitratos, fósforo, nitrógeno total y DQO se realizan con kits de ensayo.

Los kits de ensayo son reactivos contenidos en una cubeta, que ya están listos para su uso, aunque requieren un pequeño pretratamiento de la muestra, y permiten realizar el análisis de una forma más rápida, cómoda y fácil.

DQO

La DQO (demanda química de oxígeno) indica la cantidad de oxígeno procedente de dicromato potásico que, bajo las condiciones de trabajo del procedimiento indicado, reacciona con las sustancias oxidables contenidas en 1L de agua.

1 mol de $K_2Cr_2O_7$ corresponde a 1,5 moles de O_2 .

Indicación en mg/l de DQO (=mg/l de O_2).

En este método, la muestra de agua se oxida con una solución sulfúrica caliente de dicromato potásico y sulfato de plata como catalizador. Los cloruros son enmascarados con sulfato de mercurio. A continuación se determina fotométricamente la concentración de los iones $Cr_2O_7^{2-}$ amarillos no consumidos.

Este test determina las sustancias orgánicas e inorgánicas oxidables con dicromato.

Excepciones: algunos heterociclos (p. ej. Piridina), compuestos de nitrógeno cuaternario e hidrocarburos fácilmente volátiles.

Nitratos

En solución sulfúrica y fosfórica los iones nitrato forman con 2,6-dimetilfenol (DMP) el compuesto 4-nitro-2,6-dimetilfenol, que se determina fotométricamente.

El test no es adecuado para aguas con contenidos de cloruro superiores a 1000mg/l y valores de DQO superiores a 500mg/l o con contenidos de cloruro superiores a 2000mg/l y valores de DQO superiores a 1000mg/l.

Amonio

El nitrógeno amónico (NH_4-N) se presenta, en parte en forma de iones amonio, y en parte en forma de amoníaco. Entre ambas formas de aparición existe un equilibrio dependiente del pH.

En solución fuertemente alcalina, en la que prácticamente solo existe amoníaco, tiene lugar, con iones hipoclorito, una transformación en monocloramina. Ésta forma con un fenol sustituido, un derivado azul de indofenol, que se determina fotométricamente.

El test determina tanto los iones amonio como amoníaco disuelto.

Fosfatos

En solución sulfúrica los iones ortofosfato con los iones molibdato dan ácido molibdofosfórico. Este último, con ácido ascórbico, se reduce a azul de fosfomolibdeno, que se determina fotométricamente.

El test determina solamente ortofosfatos. Para la determinación de fósforo total es necesaria una disgregación de la muestra.

Nitrógeno total

Los compuestos orgánicos e inorgánicos de nitrógeno se transforman en nitratos por el método de Koroleff por tratamiento con un oxidante en un termorreactor. Estos nitratos, en solución sulfúrica y fosfórica, forman con 2,6-dimetilfenol, el compuesto 4-nitro-2,6-dimetilfenol, que se determina fotométricamente.

Para todas estas medidas sólo son necesarios dos instrumentos, un termorreactor, en el que las reacciones tienen lugar a la temperatura y tiempo establecidos por el operario, y un fotómetro, que da los resultados directamente.



Figura 60. a) Termorreactor b) fotómetro.

La dilución de la muestra de salida o del homogeneizador se prepara para que sea posible medir los parámetros anteriores.

3. Resolución de problemas planteados y conclusiones

La actividad de Arteixo Química está regida por el principio de producción en línea. El laboratorio de la empresa se ve directamente influenciado por este modelo de fabricación, haciendo de la rapidez a la hora de proporcionar los resultados de un análisis una premisa fundamental, garantizando en todo momento la calidad analítica de los resultados.

Es precisamente en este equilibrio entre la rapidez del análisis y la precisión de los resultados donde radica la clave del funcionamiento de un laboratorio de control.

La actividad en fábrica depende directamente de la actividad del laboratorio, de forma que, si en el laboratorio se ralentiza la determinación de alguno de los parámetros de control de un compuesto, en planta se ralentizará el proceso de síntesis del producto en cuestión. Esto llevaría al incumplimiento de los plazos estipulados con el cliente para la entrega, lo que podría suponer una pérdida de confianza en la empresa y a largo plazo grandes pérdidas económicas.

Si algún parámetro de análisis de rutina no cumple con las especificaciones exigidas, se aplicarán las correcciones estipuladas, fruto del estudio en profundidad de cada proceso de síntesis para garantizar ese equilibrio entre rapidez y calidad del resultado.

A modo de ejemplo se comentó en la parte experimental el caso de la determinación del porcentaje de MEK en Retanal RST Concentrado. El análisis de este parámetro no estaba incluido en las especificaciones del producto, pero por exigencias internas del laboratorio se decidió realizar su determinación. El nuevo análisis implicaba la optimización de un método cromatográfico con muy poco tiempo de margen, que permitiera cuantificar el porcentaje de MEK con fiabilidad. El objetivo se alcanzó sin complicaciones debido a la gran experiencia del personal de laboratorio, que con frecuencia se ve obligado a solventar situaciones de este tipo.

A nivel personal mi estancia de prácticas, durante dos meses y medio, en la empresa me ha permitido:

- Conocer de cerca el trabajo que se lleva a cabo en el laboratorio de una empresa química y tomar contacto con un sector de la industria.
- Enfrentarme a problemas y dificultades no esperados; es decir, a casos reales.
- Conocer el ritmo de trabajo y las cualidades necesarias para desenvolver las tareas de un laboratorio, ya que los primeros días me costó un poco adaptarme a la forma de trabajo, a la rapidez con la que hay que realizar ciertos análisis, a trabajar con distintas técnicas instrumentales, etc., pero gracias a la supervisión y ayuda del personal, fui superando las dificultades y siendo capaz de llevar a cabo el trabajo que me encomendaban.
- Conocer a gente encantadora, que me intentó ayudar y enseñar en todo momento, y que me permitió sentirme integrada y muy a gusto en el ambiente de trabajo.
- Adquirir destreza en operaciones básicas de laboratorio y aprender a realizar otras que desconocía; trabajé mucho con técnicas cromatográficas, lo que me ayudó a comprender la teoría y a saber aplicarla a casos reales.

Quiero agradecer enormemente a todo el personal de la empresa, desde mi tutora Sonia y mi compañera del laboratorio Alba que tan bien se portaron conmigo y de las que tanto aprendí durante este periodo, hasta el personal de fábrica y administración por el excelente que recibí de todos y cada uno de ellos.

4. Bibliografía

Normas UNE

- Norma UNE-EN ISO 9001 “Sistemas de gestión de calidad. Requisitos”.
- Norma UNE- EN ISO 4330-1 “Líquidos transparentes. Evaluación del color utilizando la escala Gardner. Parte 1: Método visual”.
- Norma UNE-EN 4330-2 “Líquidos transparentes. Evaluación del color utilizando la escala Gardner. Parte 2: Método espectrofotométrico”.
- Norma UNE-EN 53124 “Materiales plásticos. Determinación de contenido en sólidos de las resinas de aminoplastos en disolución acuosa”.
- Norma UNE-EN “Adhesivos. Determinación de contenido en sólidos convencional y del contenido en sólidos a masa constante”.
- Norma UNE-EN 55015 “Cuerpos grasos, índice de refracción”.
- Norma UNE-EN 1262 “Agentes de superficie. Determinación del valor de pH en disolución de dispersiones”.
- Norma UNE-EN 13267 “Agentes de superficie. Determinación del contenido en agua. Método de Karl Fischer”.

Páginas web

- http://www.mncn.csic.es/docs/repositorio/es_ES/investigacion/cromatografia/cromatografia_de_gases.pdf
- <http://www.losadhesivos.com/termoestable.html>
- http://kenbi.eu/kenbipedia_5.php?seccion=kenbipedia&capitulo=5
- <http://www.unitsgroup.com/>
- <http://es.slideshare.net/labsiprec/2-fis-cagnoni-cavallo-motensin-superficial-en-el-agua-y-otros-fluidossquera>
- <http://es.wikipedia.org/wiki/Tensoactivo>
- <http://www.bib.uia.mx/gsd/docdig/didactic/IngCienciasQuimicas/lqoa011.pdf>
- <http://www.scfarmclin.org/docs/higiene/part3/32.pdf>
- <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/POLIMEROS.Tema1.Copolimeros.2009.2010.pdf>
- <http://es.scribd.com/doc/11532964/Diferenciar-Resinas-Ftalicas-Isoftalicas-y-Tereftalicas-Por-Cromatografia-de-Gases>
- http://es.wikipedia.org/wiki/Polaridad_de_un_disolvente#Constante_diel.C3.A9ctrica_y_momento_dipolar
- <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6686/06Txrj6de14.pdf;jsessionid=18B0F319C914BC4B0853331C5E51BBB3.tdx2?sequence=6>
- http://ge-iiic.com/files/fichas%20productos/Polaridad_viscosidad_ebullicion_disolventes.pdf

- <file:///C:/Users/Ana/Downloads/Análisis%20Farmaceutico%20de%20Impurezas.pdf>
- http://ocw.uv.es/ciencias/3-1/practicas_analisis_industrial_nuevo.pdf

Libros

- Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holle **“Fundamentos de química analítica, Volumen 1”**.
- Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holle **“Fundamentos de química analítica, Volumen 2”**.
- William D. Callister **“Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales, Volumen 2”**.
- **Manual de Auxiliar de Farmacia. Temario General. Módulo II. Farmacia Practica.e-book.**
- Santiago V. Luis Lafuente, María Isabel Burguete Azcárate, Belén Altava Benito **“Introducción a la química orgánica”**.
- Belén Reija Otero **“Estudio estructural y dinámico de sistemas organizados mediante sondas fluorescentes”**
- María del Carmen Doria Serrano **“Experimentos de química en microescala para nivel medio superior”**
- Arthur W. Adamson, G. Martín Guzmán, A. Munné Navarro **“Química física”**.
- Kenneth A. Connors **“Curso de análisis farmacéutico (ensayo del medicamento)”**.
- Adela Mauri Aucejo, María José Llobat Estellés, Rosa Herráez Hernández **“Laboratorio de análisis instrumental”**.