



**UNIVERSIDAD DE (A CORUÑA/SANTIAGO DE COMPOSTELA/VIGO)  
MÁSTER UNIVERSITARIO EN INVESTIGACIÓN QUÍMICA Y QUÍMICA  
INDUSTRIAL**

**TRABAJO FIN DE MÁSTER**  
**Curso académico 2020/2021**  
**Orientación: Profesionalizante**

**ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MONÓMERO Y  
POLÍMERO DEL CLORURO DE DIALILDIMETILAMONIO  
(DADMAC) EN EL LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD**

Tutor en la empresa: Sonia Vilariño Patiño  
Tutor académico: María del Carmen Prieto Blanco  
Arteixo Química, S.L. Laboratorio de Control de calidad.

Presentado por: Edgar Aponte Carballo.

Septiembre, 2021



---

## ÍNDICE

<b>1. Arteixo Química, S.L.....</b>	<b>7</b>
<b>2.- Resumen/ Resumo/ Abstract .....</b>	<b>8</b>
<b>3.- Introducción.....</b>	<b>12</b>
<b>3.1.- Industria química española .....</b>	<b>12</b>
<b>3.2.-Sistemas de gestión de la empresa Arteixo Química, S.L.....</b>	<b>15</b>
<b>3.2.1.- Sistemas de gestión de la calidad (Norma UNE-EN ISO 9001) .....</b>	<b>15</b>
3.2.1.1.- Ventajas de implementar un sistema de gestión de la calidad.....	16
<b>3.2.2.- Sistema de gestión medioambiental (Norma UNE-EN ISO 14001) .....</b>	<b>17</b>
3.2.2.1.- Ventajas de implementar un sistema de gestión medioambiental.....	18
<b>3.3.- Aspectos generales sobre el Poli-DADMAC.....</b>	<b>19</b>
<b>3.3.1.- Uso de polímeros en el tratamiento de aguas .....</b>	<b>19</b>
<b>3.3.2.-Tipos de polímeros .....</b>	<b>21</b>
<b>3.3.3.-Poli-DADMAC: Síntesis .....</b>	<b>23</b>
<b>3.3.4- Poli-DADMAC: Aplicaciones en el tratamiento de aguas.....</b>	<b>24</b>
<b>3.3.5- Poli-DADMAC: Mecanismos de acción .....</b>	<b>24</b>
<b>3.3.6.- Poli-DADMAC: Toxicidad de los polímeros. ....</b>	<b>26</b>
<b>4.- Objetivos .....</b>	<b>28</b>
<b>5.- Materiales y métodos .....</b>	<b>29</b>
<b>5.1.- Instrumentación .....</b>	<b>29</b>
<b>5.2.- Materiales .....</b>	<b>29</b>
<b>5.3.- Reactivos .....</b>	<b>29</b>
<b>5.4.- Parámetros determinados durante el control de calidad .....</b>	<b>30</b>
<b>5.4.1.- Procedimiento de determinación del pH (Monómero y polímero).....</b>	<b>30</b>
<b>5.4.2.- Procedimiento de determinación del residuo seco (Monómero y polímero) .....</b>	<b>31</b>
<b>5.4.3.- Procedimiento para la determinación de la viscosidad (Monómero y polímero) .....</b>	<b>32</b>
<b>5.4.4.- Procedimiento para el análisis de impurezas volátiles (Monómero)...</b>	<b>34</b>

5.4.5.- Procedimiento para la determinación cuantitativa del color Hazen (Monómero y polímero).....	35
5.4.6.- Procedimiento para la determinación del contenido en cloruro total (Monómero).....	36
5.4.7.- Procedimiento para la determinación del contenido en cloruro sódico (Monómero).....	38
5.4.8.- Procedimiento para la determinación del contenido en materia activa en poli-DADMAC (Polímero).....	39
5.4.9.- Procedimiento para la determinación del contenido en monómero residual (Polímero).....	39
6.- Resultados y discusión.....	41
6.1.- Parámetros analíticos comunes para m-DADMAC y el poli-DADMAC. ....	41
6.1.1.- Determinación del pH.....	42
6.1.2.- Determinación del residuo seco.....	42
6.1.2.- Determinación cuantitativa del color Hazen.....	43
6.1.3.- Determinación de la viscosidad.....	44
6.2.- Parámetros analíticos de control específicos para el m-DADMAC.....	45
6.2.1.- Análisis de impurezas volátiles.....	45
6.2.2.- Determinación del contenido en cloruro total.....	50
6.2.3.- Determinación del contenido en cloruro sódico.....	51
6.3.- Parámetros analíticos de control para el Poli-DADMAC.....	52
6.3.1.-Determinación del contenido en materia activa.....	53
6.3.2.- Determinación del contenido en monómero residual.....	53
7.-Conclusiones.....	56
8.-Valoración personal.....	56
9.- Bibliografía.....	58

**ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 1.-Distribución sectorial de la industria química española en 2019 .....	14
Figura 2.-Estructuras de los polielectrolitos catiónicos cloruro de polidialildimetilamonio (Poli-DADMAC), polímeros de epiclorhidrina y dimetilamina (ECH / DMA), poliacrilamida catiónica (CPAM), quitosano y poliacrilamida aniónica (APAM) .....	22
Figura 3.-Síntesis del m-DADMAC.....	23
Figura 4.-Estructura química del Poli-DADMAC.....	24
Figura 5.-Modelo de una cadena de polímero adsorbida .....	25
Figura 6.-Representación de una floculación por puente (a) y re-estabilización por cadenas poliméricas adsorbidas (b).....	26
Figura 7.- pH-metro .....	31
Figura 8.- Termobalanza.....	31
Figura 9.- Gráfica de pérdida de humedad en %.....	32
Figura 10.- Viscosímetro.....	33
Figura 11.- Interruptor, marcador de referencia y cilindro graduado.....	34
Figura 12.- Cromatógrafo de gases y Headspace.....	35
Figura 13.- Espectrofotómetro UV/Vis.....	36
Figura 14.- Valorador automático.....	37
Figura 15.- Curva de valoración.....	37
Figura 16.- Valorador automático de sodio .....	38
Figura 17.- Curva de valoración del contenido en NaCl .....	39
Figura 18.- Equipo de HPLC.....	40
Figura 19.- Cromatograma correspondiente a la 1 <sup>era</sup> etapa (1era adición de cloruro de alilo).....	46
Figura 20.- Cromatograma correspondiente a la 2 <sup>da</sup> etapa (NaOH + 2da Adición de cloruro de alilo) .....	48
Figura 21.- Cromatograma (después de destilaciones y purificaciones) .....	49
Figura 22.- Representación del efecto de la sal (NaCl) sobre un polímero.....	51
Figura 23.-Cromatograma del Patrón de m-DADMAC .....	54
Figura 24.- Cromatograma de la muestra de poli-DADMAC.....	55

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.-Distribución de empresas químicas por empleados en 2019 .....	13
Tabla 2.-Cifras de la industria química española en 2017 .....	14
Tabla 3.- Valores de pH del m-DADMAC y Poli-DADMAC en los casos de estudio ....	42
Tabla 4.- Residuo seco (%) para el m-DADMAC y poli-DADMAC en distintas condiciones.....	43
Tabla 5.- Valores de color (APHA/CU) para las muestras estudiadas.....	44
Tabla 6.-Valores de viscosidad para las muestras .....	44
Tabla 7.- Tiempos de retención (tr) y áreas de las impurezas volátiles del m-DADMAC para el caso de estudio (Etapa 1) .....	47
Tabla 8.- Tiempos de retención (tr) y áreas de las impurezas volátiles del m-DADMAC (Etapa 2).....	48
Tabla 9.- Tiempos de retención (tr) y áreas de las impurezas volátiles del m-DADMAC (Etapa 3).....	50
Tabla 10.- Contenido en cloruro total (%) del m-DADMAC.....	51
Tabla 11.- Contenido en NaCl (%) para el m-DADMAC .....	52
Tabla 12.- Contenido en materia activa (%) para el poli-DADMAC .....	53

## 1. Arteixo Química, S.L

Las prácticas externas y el trabajo de fin de máster que se presenta a continuación fueron realizados en la planta de la empresa Arteixo Química, S.L, la cual tiene su ubicación en el polígono industrial de Sabón en Arteixo, A Coruña, España, su dirección y datos de contacto se muestran a continuación:

**Dirección:** Polígono Industrial Sabón, Parc 51, Arteixo, 15142, A Coruña, Galicia, España. **Teléfono:** 981 901 906. **Web:** [www.cromogenia.com](http://www.cromogenia.com).

Esta empresa se dedica a la fabricación, transformación o manipulación de diversos productos químicos, tensioactivos, y otros, así como a la compra, venta, importación y exportación de los mismos.

Arteixo Química (antigua ROBUSA S.A) fue comprada en 1998 por Cromogenia Units S.A, la cual forma parte del Grupo Units. Cromogenia Units S.A. fue fundada en 1942 y desde ese momento desarrolla y fabrica una gran cantidad de especialidades químicas destinadas a una amplia variedad de industrias, como la textil, curtidos, pintura, recubrimientos, adhesivos, construcción, cauchos, tratamiento de aguas, lubricantes y metalurgia, entre otras, con una vocación de servicio y de alcance multinacional. La sede central se encuentra en Barcelona (España) y cuenta con una potente estructura industrial, conformada por diferentes centros productivos en todo el mundo.

El principal objetivo es desarrollar, producir y comercializar especialidades químicas que satisfagan las necesidades de las personas y ayuden a mejorar su calidad de vida. La estrategia de crecimiento se centra en aquellos campos donde las capacidades de I+D+i son esenciales y también en las áreas donde se puede crear una ventaja competitiva siguiendo una tecnología diferenciada.

La empresa está plenamente comprometida con todos los aspectos relativos a calidad y seguridad en su producción, y por tanto se adhieren a las principales normas internacionales como ISO 9001 e ISO 14001, así como otras certificaciones de calidad más específicas para cada sector de actividad.

Desarrolla, fabrica y vende una gama completa de especialidades para la industria del cuero, siendo unos proveedores globales para esta Industria y una de las compañías de referencia a nivel mundial. También, fabrica productos químicos que son utilizados como materia prima por formuladores de

especialidades químicas textiles, se utilizan principalmente en procesos de tintura, fijado, suavizado, estampación, recubrimientos y acabados textiles.

La empresa cuenta con variedad de diferentes moléculas para múltiples aplicaciones, incluyendo un buen número de catalizadores especiales, desarrollando sus actividades también en industrias como la de fundición y el bio-diesel. También fabrican productos químicos intermedios para síntesis farmacéutica, así como biocidas y otras moléculas especiales para procesadores de química fina.

Las prácticas profesionales y el trabajo de fin de máster presentado a continuación fueron realizados en el laboratorio de control de calidad de la empresa.

## **2.- Resumen/ Resumo/ Abstract**

### **Resumen**

Las prácticas profesionales llevadas a cabo en la empresa Arteixo Química S.L durante un tiempo estimado de 3 meses, se basaron en la realización de diversas actividades involucradas con el aseguramiento de la calidad de diversos productos elaborados en la planta industrial de la empresa. Dichos parámetros son de relevancia, ya que los productos a la hora de ser distribuidos a nivel nacional e internacional deben cumplir con altos estándares de calidad.

Arteixo Química S.L durante los últimos años ha ido cambiando y actualizando su portafolio de productos, siempre innovando y apuntando a la diversificación, manteniendo los estándares de calidad que los caracterizan. En este sentido, la empresa ha desarrollado una línea de polímeros catiónicos, con excelentes propiedades coagulantes diseñados para sustituir de forma definitiva el conjunto de coagulantes inorgánicos del mercado.

Este trabajo de fin de máster se centra especialmente en el análisis y la caracterización del poli (cloruro de dialildimetilamonio) (poli-DADMAC), que es un polímero catiónico y del cloruro de dialildimetilamonio (m-DADMAC), el cual es el monómero con el que posteriormente se sintetiza el poli-DADMAC.

Estos productos fueron objeto de estudio, ya que representan el trabajo y la innovación por la que apuesta la empresa en el área de tratamiento de aguas.



Estos se analizan diariamente en el laboratorio de control, ya que se fabrican a gran escala durante todas las semanas, debido a su alta demanda. Algunos de los parámetros estudiados no se aplican exclusivamente a los polímeros o monómeros en estudio para este trabajo, sino que abarcan un amplio rango de productos fabricados en la empresa.

La determinación de la pureza de los productos estudiados en este trabajo, requirieron el uso de técnicas de análisis complejas, como la cromatografía de gases (CG) y la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

En el presente trabajo se describen los ensayos realizados, así como la metodología involucrada. Por otra parte, debido al acuerdo de confidencialidad existente y firmado con la empresa, los resultados obtenidos para las muestras analizadas no se exponen en el trabajo de forma detallada.

## **Resumo**

As prácticas profesionais levadas a cabo na empresa Arteixo Química S.L durante un tempo estimado de 3 meses, baseáronse na realización de diversas actividades relacionadas coa garantía da calidade dos diversos produtos fabricados na planta industrial da empresa. Estes parámetros son relevantes, xa que os produtos cando se distribúen a nivel nacional e internacional deben cumprir uns altos estándares de calidade.

Arteixo Química S.L nos últimos anos foi cambiando e actualizando a súa carteira de produtos, sempre innovando e tendo como obxectivo a diversificación, mantendo os estándares de calidade que os caracterizan. Neste sentido, a compañía desenvolveu unha liña de polímeros catiónicos, con excelentes propiedades coagulantes, deseñados para substituír permanentemente todos os coagulantes inorgánicos no mercado.

Este traballo de fin de mestrado céntrase especialmente na análise e caracterización do poli (cloruro de dialilmetilamonio) (poli-DADMAC), que é un polímero catiónico, e do cloruro de dialilmetilamonio (m-DADMAC), que é o monómero co que posteriormente se sintetiza o poli-DADMAC.

Estes produtos foron obxecto de estudo, xa que representan o traballo e a innovación pola que a empresa aposta na área de tratamento de auga. Estes son analizados a diario no laboratorio de control, xa que son fabricados a gran escala cada semana, debido á súa alta demanda. Algúns dos parámetros estudados non se aplican exclusivamente aos polímeros ou monómeros estudados para este traballo, senón que abarcan unha ampla gama de produtos fabricados na empresa.

Para determinar a pureza dos produtos estudados neste traballo requiriuse o uso de técnicas de análise complexas, como a cromatografía de gases (GC) e a cromatografía de líquidos de alto rendemento (HPLC).

O presente traballo describe as probas realizadas, así como a metodoloxía implicada. Por outra banda, debido ao acordo de confidencialidade existente asinado coa empresa, os resultados obtidos para as mostras analizadas non se revelan polo miúdo no traballo.

### **Abstract**

The professional practices carried out in the company Arteixo Química S.L for an estimated time of 3 months, were based on the performance of various activities involved with ensuring the quality of various products made in the company's industrial plant. These parameters are of relevance since the products when being distributed nationally and internationally must comply with high quality standards.

Arteixo Química S.L in recent years has been changing and updating its product portfolio, always innovating, and aiming for diversification, maintaining the quality standards that characterize them. In this sense, the company has developed a line of cationic polymers, with excellent coagulant properties, designed to permanently replace the set of inorganic coagulants on the market.

This master's thesis focuses especially on the analysis and characterization of poly (diallyldimethylammonium chloride) (poly-DADMAC), which is a cationic polymer, and of diallyldimethylammonium chloride (m-DADMAC), which is the monomer with which subsequently poly-DADMAC is synthesized.

These products were the object of study since they represent the work and innovation that the company is committed to in water treatment. These are analyzed daily in the control laboratory, since they are manufactured on a large scale every week, due to their high demand. Some of the parameters studied do not apply exclusively to the polymers or monomers under study for this work, but rather cover a wide range of products manufactured in the company.

The determination of the purity of the products studied in this work required the use of complex analysis techniques, such as gas chromatography (GC) and high-performance liquid chromatography (HPLC).

The present work describes the tests carried out, as well as the methodology involved. On the other hand, due to the existing confidentiality agreement signed with the company, the results obtained for the analyzed samples are not presented in detail in the report.

### 3.- Introducción

Este trabajo fin de máster está realizado en una industria química que trabaja con un sistema de gestión calidad y de gestión ambiental como marco referencial. Por esta razón, los dos primeros apartados de esta introducción estarán dedicados a analizar el estado actual de la industria química española y las aportaciones de los sistemas de gestión de la calidad y ambiental. En un último apartado, se revisarán aspectos generales del producto, de alto volumen de producción, el polímero catiónico, poli (cloruro de dialildimetilamonio) que ha sido estudiado en este trabajo y que permitirá examinar los antecedentes y el estado actual del tema.

#### 3.1.- Industria química española

La industria química está integrada por múltiples y heterogéneos sectores, que se agrupan en tres grandes subsectores:

- **Química básica:** que integra productos de química orgánica e inorgánica, gases industriales, materias primas plásticas y caucho sintético, abonos y compuestos nitrogenados, fertilizantes, colorantes y pigmentos.
- **Química de la salud:** compuesto por fitosanitarios, materias primas farmacéuticas, especialidades farmacéuticas y especialidades zoonosanitarias.
- **Química para la industria y el consumo final:** incluye pinturas, tintas, esmaltes, adhesivos, aceites minerales, explosivos, detergentes, jabones, etc.

La industria química es uno de los mayores y más consolidados sectores de este país. Su peso específico como motor económico de España se traduce en la generación del 5.8% del PIB y del 3.5% del empleo de España, si sumamos sus efectos indirectos e inducidos. Con una cifra de negocios que asciende a 66.500 millones de euros, de los cuales casi el 60% se facturaron en mercados exteriores, cuya cifra alcanza los 38.500 millones de euros, así como un peso creciente en países fuera de la UE. El sector químico es el segundo mayor exportador de la economía española, justo detrás de la automotriz (Feique, 2020).

En el ámbito del empleo, el sector químico es un buen ejemplo de actividad industrial generadora de empleo, proporcionando empleo directo a 205.200 personas, cifra que asciende hasta los 700.000 si contamos también los empleos indirectos. El salario promedio por trabajador asciende a 37.500 euros y el 93% de contratos son indefinidos.

Esta industria es además líder en inversión de I+D+i y protección del medio ambiente, aglutinando el 20% de las inversiones nacionales en este ámbito. Asimismo, 1 de cada 5 investigadores del sector privado son contratados por la industria química (Feique, 2020).

A continuación, en la **tabla 1** se puede apreciar la distribución de empresas químicas por número de empleados en 2019.

Tabla 1.-Distribución de empresas químicas por empleados en 2019 (Adaptado de Feique, 2020)

Número de empleados	Número de empresas	% del total
Menos de 10	1688	55
De 10 a 49	879	28
De 50 a 99	223	7
De 100 a 199	121	4
De 200 a 499	113	4
500 o más	48	2
<b>Total</b>	<b>3072</b>	<b>100</b>

Uno de los principales rasgos de este sector y clave de su consolidación radica en su carácter transversal, puesto que interviene en prácticamente todas las cadenas de valor de las industrias manufactureras. De hecho, el 98% de las actividades productivas, requieren de la química en algún punto del proceso de fabricación, ya sea en los campos de la salud, el consumo, la movilidad, la construcción, la alimentación, o la energía, por lo que su demanda es siempre derivada. De ahí, que se trate sin lugar a duda, de una industria esencial y estratégica para garantizar el funcionamiento y desarrollo de nuestra sociedad actual (Feique, 2020).

A continuación, en la **tabla 2** se presentan algunas cifras de la industria química española por comunidad autónoma.

Tabla 2.-Cifras de la industria química española en 2017 (Adaptado de Feique, 2020).

Comunidad autónoma	Millones de euros (en 2017)	% total
Cataluña	27.134	43%
Madrid	8.501	13.5%
Andalucía	8.015	12.7 %
Comunidad Valenciana	5299	8.4%
Galicia	839	1.3%
Resto	13.312	21.1%
<b>Total</b>	<b>63.100</b>	<b>100%</b>

Asimismo, en la **figura 1**, se puede apreciar la distribución por sectores y las cifras de negocio del 2019 para industria química española.

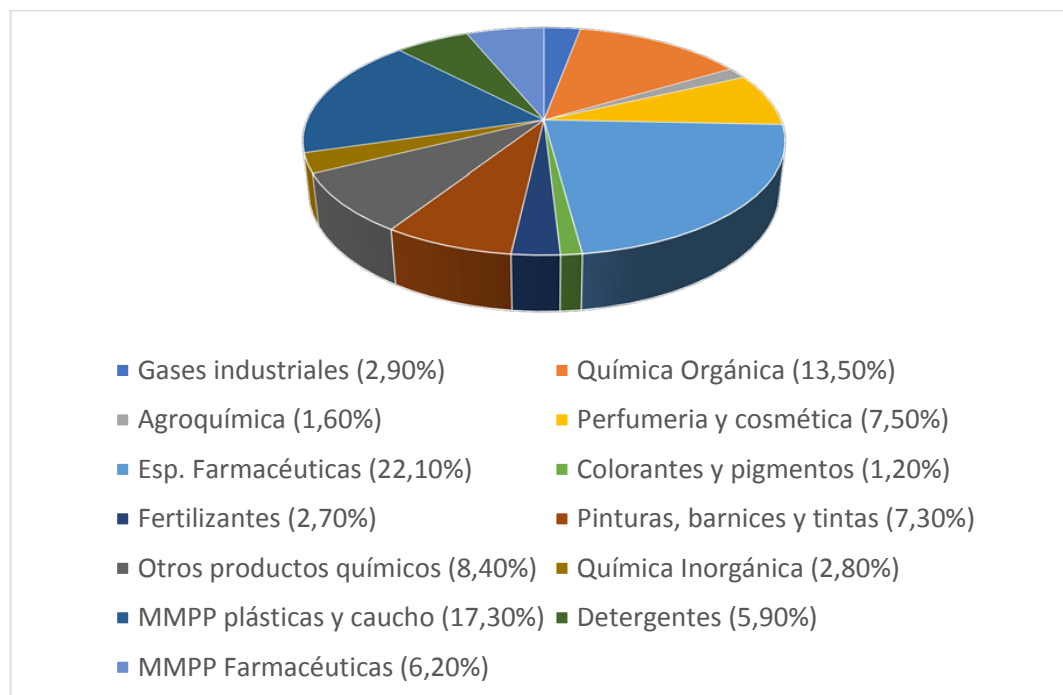


Figura 1.-Distribución sectorial de la industria química española en 2019 (Adaptado de Feique, 2020)

### **3.2.-Sistemas de gestión de la empresa Arteixo Química, S.L**

La empresa Arteixo Química S.L. tiene implantado un sistema de gestión de calidad según Norma UNE-EN ISO 9001 y de gestión ambiental según Norma UNE-EN ISO 14001 cuyas principales características se describen a continuación.

#### **3.2.1.- Sistemas de gestión de la calidad (Norma UNE-EN ISO 9001)**

Un sistema de gestión de calidad es una herramienta que le permite a cualquier organización planear, ejecutar y controlar las actividades necesarias para el desarrollo de su misión, a través de la prestación de servicios con altos estándares de calidad, los cuales son medidos a través de los indicadores de satisfacción de los usuarios.

ISO 9001 es una norma de sistemas de gestión de la calidad (SGC) reconocida internacionalmente, siendo un referente mundial en SGC. En este sentido, la empresa Arteixo Química, S.L ha puesto todo el empeño en garantizar resultados óptimos y con garantía de calidad y para lograr este propósito se certificó en el año 2002, implantando y aplicando su sistema de gestión de calidad ISO 9001:2015.

La norma ISO 9001 es aplicable a cualquier organización, independientemente de su tamaño y ubicación geográfica. Una de las principales fortalezas de la norma ISO 9001 es su gran atractivo para todo tipo de organizaciones. Al centrarse en los procesos y en la satisfacción del cliente en lugar de en procedimientos, es igualmente aplicable tanto a proveedores de servicios como a fabricantes.

La norma ISO 9001 de sistemas de gestión de la calidad proporciona la infraestructura, procedimientos, procesos y recursos necesarios para ayudar a las organizaciones a controlar y mejorar su rendimiento y conducirles hacia la eficiencia, servicio al cliente y excelencia en el producto (Curso interno, Arteixo Química, S.L.).

La Norma ISO 9001 establece los requisitos que debe cumplir un sistema de gestión de la calidad y, en consecuencia, es la que se utiliza para la certificación de dichos sistemas. Se trata de una norma aplicable para cualquier tipo y tamaño

de organización, su redacción deja abiertas diferentes formas de enfocar cada requisito.

De esta manera, se especifican los requisitos para toda organización que necesite demostrar su capacidad para proporcionar productos bajo esta norma certificable, que además cumplan los requisitos de sus clientes y reglamentarios que le sean de aplicación (AEC, 2019).

Puede utilizarse a tres niveles:

- Internamente, para mejorar el funcionamiento de la propia organización.
- Para la certificación, dado que es la única norma aplicable para conseguir la misma.
- Con fines contractuales, como modo de acordar los criterios con el cliente (Curso interno, Arteixo Química, S.L.).

### **3.2.1.1.- Ventajas de implementar un sistema de gestión de la calidad**

Las mayores ventajas que podemos encontrar a la hora de implementar un sistema de gestión de calidad en la norma ISO 9001, son las siguientes:

- Mejora de la satisfacción del cliente. Los sistemas de gestión de calidad posibilitan que el proceso productivo esté enfocado tanto en las necesidades de los consumidores como en los parámetros de la empresa, permitiendo integrar las demandas del cliente en el producto o servicio final, lo que permitirá que tenga acceso a una mejor oferta y esté más satisfecho.
- Aumento de la eficiencia y reducción de costes. Debido a que el sistema de gestión de calidad establece cuál es el procedimiento óptimo para crear un producto o servicio, la organización podrá eliminar los pasos innecesarios, desarrollar una gestión del tiempo más eficiente, detectar las áreas de mejora y reducir los fallos o errores en la fabricación del producto o prestación del servicio, consiguiendo una mayor eficiencia y el ahorro en costes innecesarios.
- Incremento de la rentabilidad económica. Si la empresa logra la satisfacción del cliente con el menor coste posible, la consecuencia es que aumentará las



ventas y reducirá gastos, teniendo esto un impacto directo en el balance financiero de la compañía.

- Potenciación de la imagen positiva de la empresa. El hecho de contar con un sistema de gestión de calidad va a favorecer que mejore la reputación de la marca en el mercado, tanto entre los consumidores actuales, que podrán acceder a productos y servicios de alto valor, como en los potenciales clientes, quienes oirán hablar del buen trabajo que desarrolla la empresa.
- Impulso de la motivación de los trabajadores. Integrar a los empleados en el análisis de los procesos, para estudiar los aspectos mejorables, hará que se sientan más implicados con los objetivos de la empresa. Además, al conocer en todo momento cómo deben llevar a cabo el trabajo y qué se espera de ellos, les permitirá conseguir los resultados esperados, incrementando su satisfacción (Curso interno, Arteixo Química, S.L.).

### **3.2.2.- Sistema de gestión medioambiental (Norma UNE-EN ISO 14001)**

Un sistema de gestión medioambiental es el método empleado para que una organización logre un funcionamiento conforme a las metas ambientales establecidas, respondiendo de forma eficaz tanto a exigencias reglamentarias como a los aspectos ambientales.

Una buena forma de lograr el importante objetivo de proteger nuestro entorno es el establecimiento en las organizaciones de sistemáticas de gestión que ayuden a la empresa a cumplir los requisitos y recomendaciones a nivel ambiental. En este sentido, desde el año 2018, Arteixo Química, S.L, ha puesto todo su empeño en garantizar el cuidado del medioambiente, implantando su sistema de gestión medioambiental ISO 14001: 2015.

ISO 14001 es una Norma internacional sobre gestión ambiental tienen como finalidad proporcionar a las organizaciones los elementos de un sistema de gestión ambiental efectivo, que puede ser integrado con otros requisitos de gestión para ayudar a las empresas a conseguir algunos objetivos ambientales y económicos.

La ISO 14001:2015 es el sistema de referencia, para la implantación y certificación por un tercero de un Sistema de Gestión Ambiental, más extendido e implantado del mundo.

Su objetivo fundamental es proporcionar a las empresas una herramienta de gestión que les permita controlar y actuar sobre los impactos medioambientales producidos.

El espíritu de la norma va dirigido hacia la prevención de la contaminación y hacia el compromiso de las empresas a cumplir con toda la legislación que les aplica desde el punto de vista ambiental (Curso interno, Arteixo Química, S.L.).

### **3.2.2.1.- Ventajas de implementar un sistema de gestión medioambiental**

Las mayores ventajas que podemos encontrar a la hora de implementar un Sistema de Gestión Ambiental basado en la norma ISO 14001, son las siguientes:

- Aumento de la eficacia ambiental.
- Disminución de costes durante el tratamiento.
- Reducción en la utilización de materias primas y energía.

Si nos centramos un poco más en los detalles podemos obtener muchas más ventajas de la implantación de un Sistema de Gestión Ambiental, como pueden ser:

- Se anticipa a los problemas ambientales que nos podamos encontrar, previniendo que aparezcan estos.
- Ayuda a la organización a disminuir la contaminación emitida por esta.
- Aumenta la confianza de las partes interesadas, como pueden ser, accionistas, inversores, trabajadores, proveedores, etc.
- Para ser mucho más concretos podemos definir las diferentes ventajas en los diferentes campos, como el campo legal, comercialización, marketing, costes ambientales, producción y gestión (Curso interno, Arteixo química, S.L.).

### **3.3.- Aspectos generales sobre el Poli-DADMAC**

Inicialmente en este apartado, se examinará el contexto general del poli-DADMAC como polímero para el tratamiento de aguas junto a otros tipos de polímeros empleados en la actualidad. Posteriormente se revisará, su síntesis, principales aplicaciones, mecanismos de acción como floculante y su potencial toxicidad.

#### **3.3.1.- Uso de polímeros en el tratamiento de aguas**

La necesidad de tratamiento de residuos, particularmente el de aguas, crece a medida que aumenta la población y los usuarios de recursos en el mundo. Entre los diferentes métodos utilizados para los sistemas de tratamiento de aguas residuales, la floculación es el método más eficaz y ampliamente utilizado (Renault et al., 2009).

Las aguas residuales industriales generalmente consisten en partículas orgánicas, inorgánicas y metálicas en suspensión. La sedimentación de estas partículas es un proceso complicado debido a las cargas superficiales disponibles que aumentan las fuerzas de repulsión entre ellas (Bratby, 2016).

En este contexto, se utilizan diferentes floculantes para la sedimentación rápida de las partículas coloidales en suspensión. Los floculantes generalmente se clasifican en floculantes inorgánicos, polímeros sintéticos y biopolímeros. Los floculantes inorgánicos se utilizan ampliamente debido a sus bajos costos, pero tienen como limitaciones su baja eficiencia, alta sensibilidad al pH y la formación de contaminación secundaria (Aldajani et al., 2020).

Los polímeros utilizados en el tratamiento del agua son solubles en esta y principalmente de naturaleza sintética, aunque algunos productos naturales pueden ser de interés también para este fin. En este sentido, se pueden destacar los biofloculantes naturales, como el quitosano, los taninos, la celulosa, el mucílago, etc. Estos floculantes orgánicos naturales, normalmente formados por polisacáridos o por polímeros naturales, podrían ser de interés, ya que son productos naturales y al mismo tiempo son respetuosos con el medioambiente (Lee et al., 2014).

Los polímeros se han utilizado en procesos de coagulación y floculación. En el primer caso, estos se usan generalmente en el tratamiento de aguas naturales e industriales para aglomerar los sólidos en suspensión. La coagulación consiste en la neutralización de las cargas eléctricas de los coloides que componen una solución. Por otra parte, los floculantes son polímeros que favorecen el proceso de formación de flóculos, actuando de puentes para captar las partículas en suspensión. Existen tres tipos de floculantes, los aniónicos, los catiónicos y los no iónicos. Los aniónicos se utilizan en la sedimentación de partículas minerales; los catiónicos en la sedimentación de partículas de origen orgánico y los no iónicos en la sedimentación de partículas tanto orgánicas como inorgánicas. Su selección primaria además de depender del origen de las partículas también obedece al pH de la solución donde se aplique (Romero et al., 2017).

Algunas de las ventajas que se derivan del uso de polímeros en el tratamiento del agua son:

- Requisito de dosis de coagulante más bajo.
- Menor volumen de lodos.
- Menor aumento de carga iónica del agua tratada.
- Ahorro en costos de hasta un 30%.

Los polímeros son especialmente beneficiosos para hacer frente a los problemas de flóculos de sedimentación lenta en la coagulación a baja temperatura, mejorando la sedimentación y aumentando la dureza de los flóculos. La capacidad de una instalación de tratamiento puede duplicarse con la formación de flóculos más grandes y fuertes, la velocidad de separación de las fases sólida y acuosa puede aumentarse significativamente y la dosis de otros productos químicos puede reducirse. Además, los tipos de aguas que se pueden tratar son más amplios. Por supuesto, existen desventajas, con costos más altos en situaciones particulares y los factores ambientales son la principal preocupación (Bolto & Gregory, 2007).

El mecanismo de coagulación requiere que el polímero esté en forma disuelta y pueda adsorber a la superficie coloidal para producir agregación. Factores adicionales que afectan la coagulación son la química de la superficie coloidal,

la concentración de coloide y los componentes orgánicos (por ejemplo, sustancias húmicas) e inorgánicos (por ejemplo, arcilla) del agua.

Ningún polímero produce los mejores resultados para todos los tipos de agua, ya que cada tipo de agua natural es única. Ciertos polímeros (por ejemplo, EPI-DMA) son adecuados para aguas coloreadas que contienen grandes cantidades de sustancias húmicas que forman muy frágiles flóculos. Las aguas que contienen grandes cantidades de arcillas inorgánicas suelen ser las mejores al tratarlos con el poli-DADMAC y las poliaminas tienden a funcionar mejor para aguas que contienen algas y bacterias (Wilson, 2008).

### **3.3.2.-Tipos de polímeros**

Un polímero puede definirse como una molécula de gran tamaño con unidades que se repiten, unidas unas a otras por enlaces covalentes. Las moléculas que se combinan para formar las cadenas de polímero se denominan monómeros y las reacciones a través de las cuales tiene lugar dicha formación se llaman reacciones de polimerización.

Por tanto, la base de la estructura de los polímeros orgánicos es covalente, pudiendo además existir, simultáneamente, otros tipos de enlaces o interacciones, como puentes de hidrógeno, interacciones dipolares o de Van der Waals (Calderon, 2007).

Los polímeros se caracterizan ampliamente por su naturaleza iónica: catiónica, aniónica y no iónica. Los polímeros estrictamente iónicos deben llamarse poli-electrolitos (Bolto & Gregory, 2007). Al clasificar los polímeros orgánicos sintéticos, se tienen en cuenta la carga, el peso molecular y la forma de comercialización del producto. El polímero puede existir en forma de polvo seco, solución acuosa o emulsión. La clasificación en términos de peso molecular puede variar: bajo peso molecular ( $10^4$  a  $10^5$  g mol<sup>-1</sup>), medio ( $10^5$  a  $10^6$  g mol<sup>-1</sup>), alto ( $10^6$  a  $5 \times 10^6$  g mol<sup>-1</sup>) y muy alto (mayor de  $5 \times 10^6$  g mol<sup>-1</sup>). Aunque hay más de 1500 productos registrados, se pueden agrupar esencialmente de 15 a 20 sustancias químicas.

Los polímeros de acrilamida son los llamados polímeros coagulantes. Todos los polímeros de este grupo tienen acrilamida como monómero o co-monómero, se

caracterizan por su alto peso molecular y son esencialmente no iónicos o aniónicos.

Hay muchas variedades de polímeros catiónicos disponibles. Las estructuras de los polímeros más utilizados se muestran en la **figura 2**. Por lo general, pero no siempre, poseen grupos de amonio cuaternario que tienen una carga positiva formal independientemente del pH y se denominan polímeros electrolíticos fuertes. También se encuentran disponibles polímeros de electrolitos débiles que adquieren propiedades catiónicas en medios ácidos.

Entre los polímeros registrados para el agua potable más comúnmente utilizados destacan la Poliacrilamida (PAM), Polietilenimina (PEI), Epiclorhidrina-poliamina (EPI-PA), Policloruro de dialildimetilamonio (Poli-DADMAC), Epiclorhidrina-dimetilamina (EPI-DMA), Metacrilato de dimetilaminoetilo (poli-DMAEMA), etc.

Se sabe que los polímeros Poli-DADMAC y EPI-DMA son los polímeros más utilizados en todo el mundo, y los informes sugieren que forman el 80% de los polímeros vendidos a la industria del agua potable en los EE. UU (Wilson, 2008).

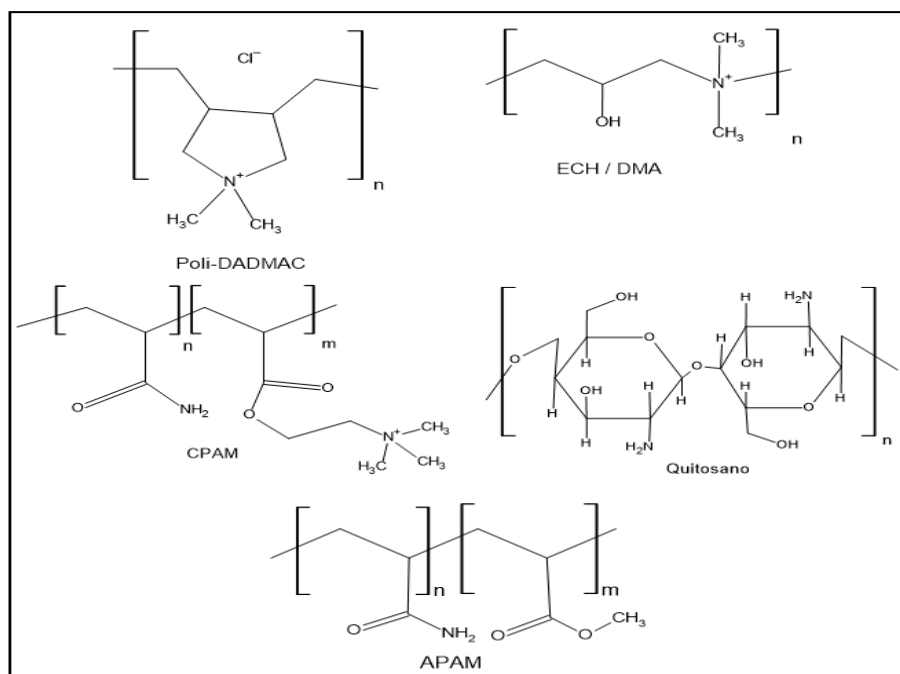


Figura 2.-Estructuras de los polielectrolitos catiónicos cloruro de polidialildimetilamonio (Poli-DADMAC), polímeros de epiclorhidrina y dimetilamina (ECH / DMA), poliacrilamida catiónica (CPAM), quitosano y poliacrilamida aniónica (APAM) (adaptado de Bolto & Gregory, 2007)

### 3.3.3.-Poli-DADMAC: Síntesis

El monómero de cloruro de dialildimetilamonio (m-DADMAC) se prepara a partir de la reacción de cloruro de alilo con dimetilamina (**figura 3**). Entre las características más relevantes del m-DADMAC destacan su estabilidad a temperatura ambiente, que no hidroliza, no es inflamable, es poco reactivo a la piel y tiene una baja toxicidad. El m-DADMAC es un producto con una amplia variedad de aplicaciones en distintas industrias (Cromogenia, 2018). A continuación, el monómero se polimeriza para formar poli-DADMAC (**figura 4**), mediante polimerización por adición iniciada por radicales libres (Wilson, 2008).

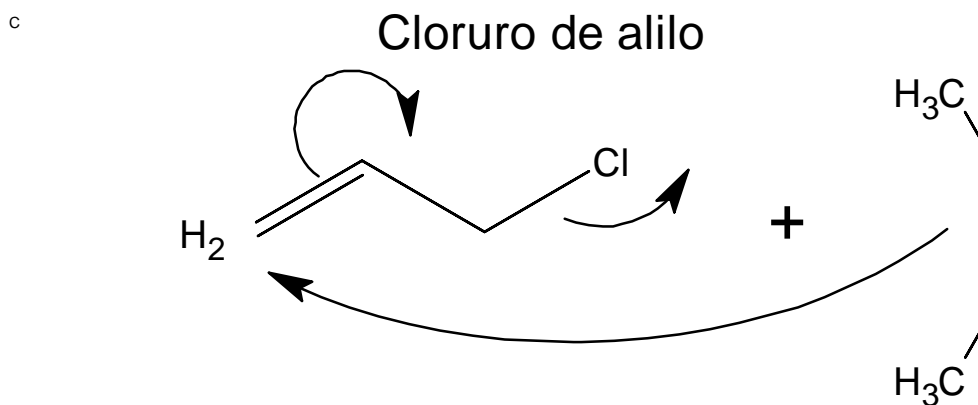


Figura 3.-Síntesis del m-DADMAC (Adaptado de Boothe, 1969).

El polímero resultante es de naturaleza catiónica, con anillos de pirrolidina repetidos. Los polímeros poli-DADMAC son bien conocidos por ser los más resistentes al cloro y operan en un amplio rango de pH. Este polímero es de peso molecular de bajo a medio. Se han elaborado copolímeros de mayor peso molecular con acrilamida (Bolto & Gregory, 2007).

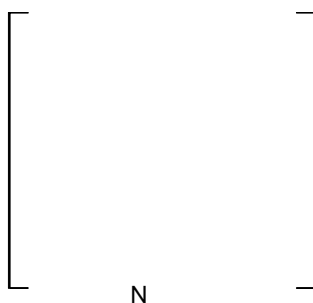


Figura 4.-Estructura química del Poli-DADMAC.

### 3.3.4- Poli-DADMAC: Aplicaciones en el tratamiento de aguas

El policloruro de dialildimetilamonio (poli-DADMAC) es un polímero que se emplea en el tratamiento de potabilización para coagular y flocular material coloidal, así como partículas suspendidas finas, para facilitar su eliminación. El poli-DADMAC se utiliza generalmente en la corriente principal de tratamiento de clarificación y filtración, donde pueden ser usados solamente como floculantes o para reforzar la acción de sales metálicas para coagular y flocular (Consuegra, 2007; BOE, 2018).

El poli-DADMAC contiene un grupo radical catiónico fuerte, que puede desestabilizar y flocular los sólidos suspendidos y las materias solubles en agua cargadas negativamente. Es muy eficaz para flocular, decolorar, matar algas y eliminar sustancias orgánicas. El poli-DADMAC incluso al usarse en pequeñas dosis puede causar grandes flóculos, precipitación rápida y residuos de baja turbidez. Este producto no es un producto peligroso ni intrínsecamente reactivo, sin embargo, en una solución diluida puede reaccionar o descomponerse, con algunos agentes oxidantes y de desinfección que se utilizan en el tratamiento del agua (AENOR, 2008).

### 3.3.5- Poli-DADMAC: Mecanismos de acción

Los mecanismos de floculación de partículas por polímeros son los siguientes:

- Mecanismo de formación de puentes
- Neutralización de carga
- Floculación por agotamiento



El último de estos, **la floculación por agotamiento** (por ejemplo, Jang et al., 2004), que depende de la presencia de polímero, probablemente no sea significativo en el tratamiento del agua en términos prácticos y no se considerará aquí. Los otros efectos dependen fundamentalmente de la adsorción de polímeros en la superficie de las partículas (Bolto & Gregory, 2007).

En el estudio del **mecanismo de formación de puentes** hay que tener en cuenta que los polímeros de cadena larga adsorbidos en partículas de la manera que se muestra a continuación (**figura 5**), puede tener bucles y colas que se extienden de alguna manera en disolución.

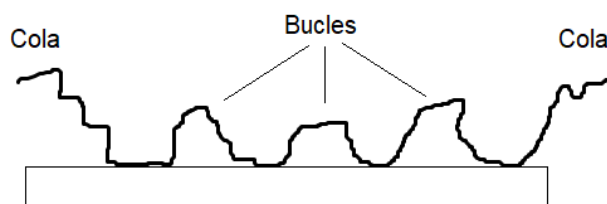


Figura 5.-Modelo de una cadena de polímero adsorbida (Adaptado de Bolto & Gregory, 2007).

Esto da la posibilidad de unir estos segmentos de polímero "colgando" a otras partículas, "formando un puente" de partículas juntas. Tal mecanismo ha sido reconocido desde la década de 1950 y es extremadamente importante en la práctica (Ruehrwein & Ward, 1952).

Una imagen esquemática de las partículas puenteadas por polímero adsorbido se muestra a continuación en la **figura 6.a**.

Un requisito esencial para la floculación por puente es que debe haber suficiente superficie desocupada en una partícula para la unión de segmentos de cadenas de polímeros adsorbidos en otras partículas. De ello se deduce que la cantidad adsorbida no debe ser demasiado alta, de lo contrario las superficies de las partículas se volverán tan cubiertas que no habrá suficientes sitios de adsorción disponibles. En este punto se dice que las partículas están re-estabilizadas (**figura 6.b**). Por supuesto, la cantidad adsorbida no debe ser demasiado baja; de lo contrario, no se podrían formar suficientes contactos de puente (Bolto & Gregory, 2007).

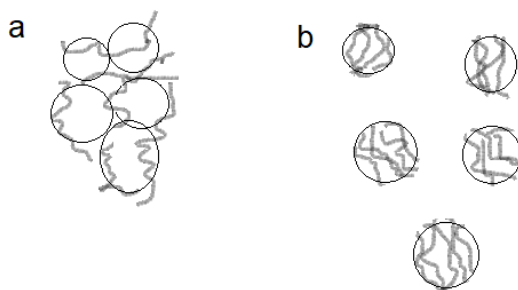


Figura 6.-Representación de una floculación por puente (a) y re-estabilización por cadenas poliméricas adsorbidas (b) (Fuente: Bolto & Gregory, 2007).

Con respecto a la **neutralización por carga**, es sabido que, en muchos casos prácticos, las partículas de impurezas se cargan negativamente y se encuentra que los polielectrolitos catiónicos son los floculantes más eficaces. Es bien sabido que la interacción electrostática genera una fuerte adsorción en estos sistemas, así como la neutralización de la superficie de las partículas e incluso inversión de carga. Por tanto, existe la posibilidad de que la floculación pueda ocurrir simplemente como resultado de la carga superficial reducida de las partículas y por lo tanto una disminución de la repulsión eléctrica entre ellas.

En muchos estudios se ha encontrado que la floculación óptima ocurre en dosis de polielectrolito alrededor de lo necesario para simplemente neutralizar la carga de partículas, o dar un potencial Z cercano a cero (Kleimann et al., 2005). También se ha encontrado que los polielectrolitos de densidad de carga (CD) alta son más efectivos, simplemente porque, para una dosis determinada, entregan más carga a la superficie de la partícula.

Dado que los polímeros con alto contenido de CD tienden a adsorberse en una configuración bastante plana, hay pocas oportunidades para interacciones puente. Los polielectrolitos de alto CD, como el poli-DADMAC, son floculantes bastante eficaces (Bolto & Gregory, 2007).

### 3.3.6.- Poli-DADMAC: Toxicidad de los polímeros.

Los polímeros aniónicos y no iónicos normalmente utilizados son de baja toxicidad en general, pero los tipos catiónicos son más tóxicos, especialmente para los organismos acuáticos. La preocupación sobre el efecto de los contaminantes ha llevado a que Japón y Suiza no permitan el uso de polielectrolitos en el tratamiento de agua potable, mientras que Alemania y Francia han establecido límites estrictos. Los monómeros son más tóxicos que

los polímeros (Criddle, 1990). Los límites en la concentración del monómero son estrictamente controlados, especialmente con productos de acrilamida, donde, como regla general, el contenido máximo permitido de acrilamida libre es 0.025%, y el residuo en el agua potable es limitado a 0.5 µg / L. Para poli-DADMAC, el límite de contenido de monómero es del 0.5% en Europa y del 2% en EE. UU (BSI, 2008).

Para la producción de agua potable, la Fundación Nacional de Saneamiento en los EE. UU ha recomendado dosis máximas para polímeros comerciales de uso frecuente. Los límites son generalmente de 50 µg / L para poli-DADMAC.

Para determinar la toxicidad de los polímeros para las especies acuáticas, hay diferentes parámetros en comparación con los aditivos no poliméricos (Vitvitskaya et al., 1988). Los polímeros sintéticos tienden a no ser absorbidos fácilmente por organismos, y su toxicidad puede ser alterada sustancialmente por componentes acuáticos de importancia (Hamilton et al., 1994). Los polímeros catiónicos tienen una clasificación de toxicidad moderada a alta, y son notablemente más tóxicos para organismos acuáticos que los polímeros aniónicos o no iónicos (Hamilton et al., 1994).

#### 4.- Objetivos

- El objetivo principal de este trabajo se basa en analizar y caracterizar el monómero y polímero del cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC) en el laboratorio de control. Para ello se han establecido los siguientes objetivos específicos:
- Determinar el contenido de monómero residual cloruro de dialildimetilamonio (m-DADMAC) presente en la producción del polímero catiónico Poli-DADMAC mediante cromatografía de gel permeación (GPC) y evaluar los siguientes parámetros de calidad para el Poli-DADMAC: viscosidad, residuo seco, pH y color.
- Determinar las impurezas volátiles en el monómero cloruro de dialildimetilamonio (m-DADMAC) mediante cromatografía de gases por espacio de cabeza (HS-GC) y evaluar los siguientes parámetros de calidad para el m-DADMAC: pH, color, residuo seco, contenido de cloruro de sodio y contenido en materia activa.

## **5.- Materiales y métodos**

### **5.1.- Instrumentación**

- Balanza electrónica de precisión analítica
- pH-metro comercial CRISON Basic 20 con electrodo combinado
- Baño de ultrasonidos
- Valorador automático con dosímetro de nitrato de plata
- Termobalanza A & D modelo Mx-50
- Viscosímetro Brookfield
- Valorador termométrico Metrohm
- Espectrofotómetro UV/Vis Spectroquant Prove 300
- Cromatógrafo de gases marca AGILENT con sistema de inyección de muestra por espacio de cabeza (headspace) y detector de ionización de llama (FID)
- Cromatógrafo de líquidos de alto rendimiento marca WATERS con columna de alta resolución para cromatografía de gel permeación de gel acuoso (GPC) y un detector de refracción diferencial (IR).

### **5.2.- Materiales**

- Pipetas de volúmenes variables
- Material de vidrio común en el laboratorio volumétrico y no volumétrico (matraces aforados, matraces Erlenmeyer, vasos de precipitados, probetas, pesasustancias, etc)
- Filtro de jeringa
- Jeringas de plástico sin aguja.
- Cubeta de vidrio de diversos tamaños
- Otros materiales: Agitador magnético, platillos de muestra de diversos tamaños, pipetas Pasteur de diversas capacidades, discos de microfibra de vidrio de diámetro apropiado, etc.

### **5.3.- Reactivos**

- Agua ultrapura mediante sistema de purificación Mili-Q<sup>®</sup>
- Solución tampón de pH 4, 7 y 9.21
- Disolución de nitrato de plata 0.1 M

- Fase móvil: Solución tampón equimolar de reactivo 1/reactivo 2
- Solución madre de m-DADMAC
- Otros reactivos disponibles en el laboratorio.

#### **5.4.- Parámetros determinados durante el control de calidad**

En este apartado se describen los parámetros y los procedimientos seguidos tanto para el monómero y el polímero que se determinan con el propósito de garantizar la calidad de las muestras en el laboratorio de control.

##### **5.4.1.- Procedimiento de determinación del pH (Monómero y polímero)**

Este método se basa en la determinación del pH por medición potenciométrica, empleando un pH-metro comercial con una precisión de lectura de 0,01. El elemento principal del pH-metro es el electrodo de vidrio combinado, que está formado por una membrana de vidrio sensible a los iones  $H^+$  y por un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata.

El pH-metro necesita ser calibrado diariamente para asegurarse de que las medidas obtenidas sean fiables. Esta calibración se realiza a primera hora de la mañana utilizando tres disoluciones patrón certificadas con un valor de pH conocido; estos valores son 4, 7 y 9,21. En la **figura 7**, se muestra un pH-metro.

Para realizar la medida del pH de las diferentes muestras, el producto se pesa en un vaso de precipitados, se añade un volumen conocido de agua destilada y se agita hasta que el producto esté perfectamente disuelto. A continuación, se introduce el electrodo de vidrio, limpio y seco, en la disolución problema hasta que la membrana del electrodo y el puente salino estén totalmente en contacto con la disolución y, una vez que la lectura se estabilice, se lee en la pantalla el valor de pH obtenido.



Figura 7.- pH-metro

#### 5.4.2.- Procedimiento de determinación del residuo seco (Monómero y polímero)

Este método se basa en la determinación, mediante el empleo de una termobalanza, del contenido en humedad de las muestras. En función de este valor, el equipo calcula automáticamente el porcentaje de residuo seco de las mismas.

La medición se lleva a cabo en “modo estándar” que proporciona mediciones del contenido de humedad. Las condiciones de medida están preconfiguradas en el equipo. En la **figura 8**, se muestra la termobalanza empleada en el laboratorio.



Figura 8.- Termobalanza

Primero se coloca un platillo de aluminio y un filtro sobre la termobalanza y se tara. Con ayuda de una pipeta Pasteur se pesa una determinada cantidad de muestra repartida de forma uniforme sobre el filtro. Se cierra la tapa de la termobalanza y se procede a la determinación.

La medición finaliza cuando la tasa de secado se vuelve menor que el valor configurado para la exactitud. El valor del residuo seco del producto se determina por diferencia una vez que se cuantifica la pérdida de humedad hasta peso constante. De acuerdo con el producto a analizar, las medidas se realizarán en un rango de 105-120 °C. En la **figura 9** se puede observar la representación gráfica proporcionada por el equipo para la pérdida de humedad de una muestra.

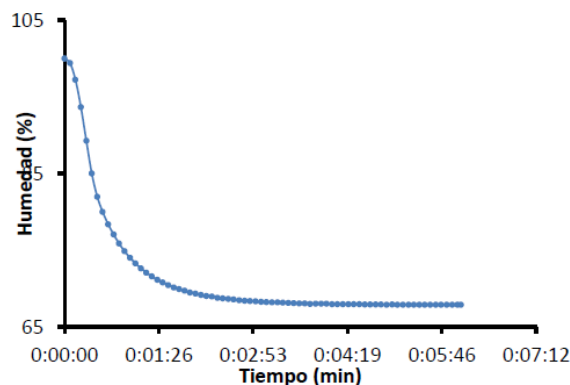


Figura 9.- Gráfica de pérdida de humedad en %

#### 5.4.3.- Procedimiento para la determinación de la viscosidad (Monómero y polímero)

La viscosidad o resistencia para fluir de un líquido es la oposición que tiene un determinado fluido a las deformaciones tangenciales como consecuencia de sus fuerzas de cohesión moleculares. La viscosidad se determina utilizando el viscosímetro que se muestra en la **figura 10**.



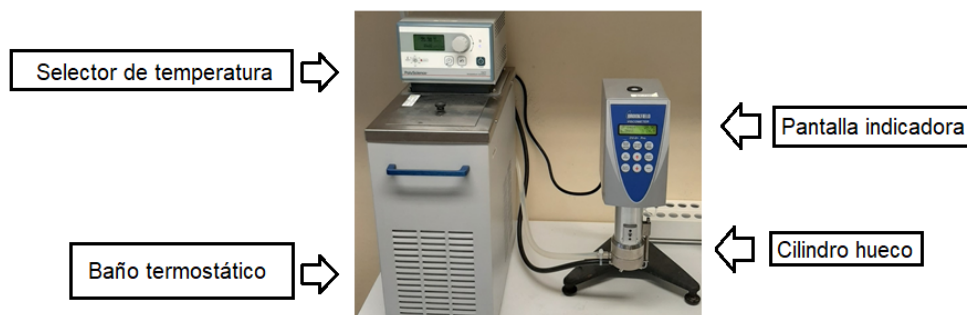


Figura 10.- Viscosímetro

El viscosímetro cuenta con un vástago que tiene un cono plato, que gira a una velocidad constante en el seno del producto que se está estudiando, acoplado a su extremo inferior. El producto cuya viscosidad se quiere determinar, se introduce en una pieza cilíndrica hueca, que encaja a la perfección con el cilindro que recubre el vástago, y que está termostatizada a una temperatura seleccionada previamente para realizar la medida.

Existen diferentes conos para medir la viscosidad. El tipo de cono seleccionado depende de la viscosidad de la muestra, la precisión deseada y la velocidad de medida. Es importante que el porcentaje del torque para todas las medidas no sea inferior al 20%. Además, es recomendable que la medida se realice con el torque más alto posible, para asegurar la fiabilidad de esta. Este último parámetro mencionado, el torque, se refiere al momento de fuerza o momento dinámico y se trata de una magnitud vectorial que se obtiene a partir del punto de aplicación de la fuerza. El viscosímetro utilizado en este trabajo tiene un baño termostático que permite regular la temperatura de la medida.

Siempre que comienza la jornada laboral, se lleva a cabo la calibración del equipo. Esta etapa de calibración es necesario repetirla si el equipo se apaga a lo largo del día o si se cambia la temperatura del baño termostático.

El primer paso para calibrar el equipo es comprobar que la burbuja de nivelación esté situada en la zona óptima. Una vez que el baño alcance la temperatura de medida deseada, en este caso 25°C, se realiza un autocero y después se acopla el cono plato al vástago y se acciona el interruptor, lo que hace que se encienda una luz roja.

El siguiente paso es girar la zona cilíndrica graduada en sentido contrario a las agujas del reloj hasta que se encienda una luz amarilla. Una vez encendida, se ajusta el marcador de referencia deslizante hacia la línea de graduación del cilindro más próxima. Finalmente, se gira el cilindro graduado en el sentido de las agujas del reloj hasta la marca de graduación, situada a la derecha, más próxima. En la **figura 11**, se muestra el interruptor, el marcador de referencia y el cilindro graduado del viscosímetro.

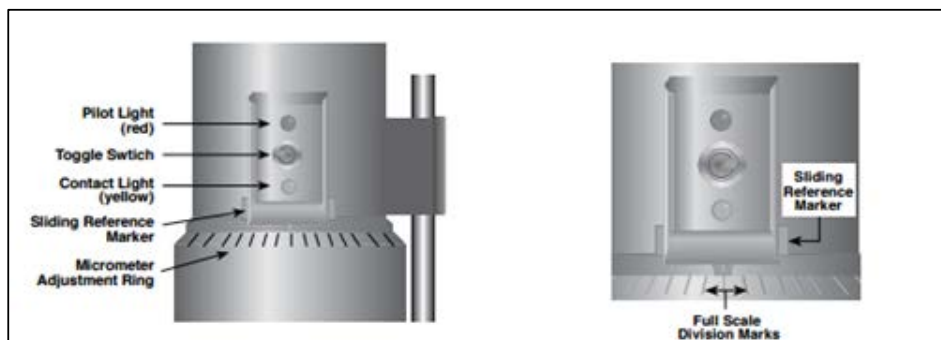


Figura 11.- Interruptor, marcador de referencia y cilindro graduado (Fuente: Manual No. M/03-165-C0508W Brookfield DV-II+ Pro Programmable Viscometer)

Una vez que ha culminado la calibración del equipo, se lleva a cabo la medida de la viscosidad del producto deseado. Para ello, se cubre la base del cilindro hueco con el producto, se cierra y se selecciona la velocidad de medida que se desea (en revoluciones por minuto). En la pantalla del viscosímetro se muestra el valor de la viscosidad, la velocidad a la que se ha determinado y el porcentaje del torque. La temperatura de trabajo puede variar entre 25-75 °C de acuerdo con el producto a analizar.

#### 5.4.4.- Procedimiento para el análisis de impurezas volátiles (Monómero)

El análisis de las impurezas volátiles del m-DADMAC se lleva a cabo mediante cromatografía de gases (GC). El sistema de introducción de muestras utilizado es de espacio de cabeza "headspace" (HS) y el detector utilizado es de ionización de llama (FID). En la **figura 12** se muestra el equipo utilizado en el laboratorio. Las condiciones cromatográficas son consideradas información confidencial en la empresa.



Figura 12.- Cromatógrafo de gases y Headspace

Para la determinación de las impurezas volátiles del m-DADMAC, no es necesario realizar ningún pretratamiento de la muestra. Así, el producto se pesa directamente en el interior del vial y se introduce en el carrusel del *headspace* para su posterior análisis cromatográfico. Para ello, una vez acondicionado el equipo, se selecciona el método de análisis correspondiente y se procede a la determinación.

#### **5.4.5.- Procedimiento para la determinación cuantitativa del color Hazen (Monómero y polímero)**

La escala Hazen, también conocida como escala APHA (American Public Health Association), se aplica a productos líquidos o sólidos fundidos y que tengan un color ligeramente amarillo. En este método la determinación del color de una muestra se lleva a cabo al hacer incidir un haz de luz a través de la muestra y realizando una medida de la fracción de luz transmitida.

La medida del color del m-DADMAC se lleva a cabo empleando un espectrofotómetro UV/Vis (**figura 13**). Una vez encendido el colorímetro, se debe seleccionar el método correspondiente, el cual viene asociado a una escala ideal de acuerdo con el tipo de muestra. Posteriormente se mide el valor del blanco con la cubeta vacía, luego se lleva a cabo la medición correspondiente generándose así en la pantalla del equipo el resultado.

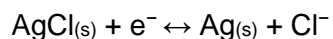


Figura 13.- Espectrofotómetro UV/Vis

#### 5.4.6.- Procedimiento para la determinación del contenido en cloruro total (Monómero)

El contenido de cloruros del m-DADMAC se determina con una valoración argentométrica empleando como indicador un electrodo selectivo de cloruros, en este caso el electrodo plata-cloruro de plata. La disolución de valoración es nitrato de plata 0,1 M.

El electrodo de plata-cloruro de plata consiste en un electrodo de plata sumergido en una disolución de cloruro de potasio (KCl), previamente saturada con cloruro de plata (AgCl). El potencial de este electrodo está determinado por la siguiente semirreacción:



Esta determinación se realiza en un valorador automático, cuyas partes se muestran en la **figura 14**.

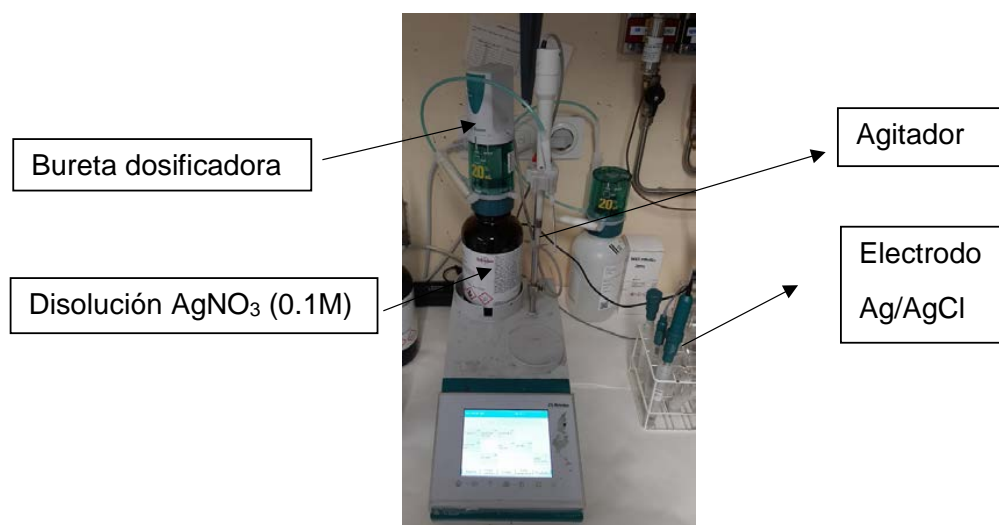


Figura 14.- Valorador automático

Antes de comenzar la valoración es importante asegurarse de que no existan burbujas en la bureta, para lo cual es necesario dosificar el nitrato de plata. Esto se hace seleccionando la opción de “Preparar” en el valorador automático.

A continuación, se pesa una determinada cantidad de m-DADMAC en un vaso de precipitados, se añade cierta cantidad de agua destilada y se agita para que el m-DADMAC se disuelva.

Por último, una vez disuelta la muestra de interés, se procede a realizar la valoración automática con nitrato de plata 0,1 M. Una vez finalizada la valoración, el equipo muestra en la pantalla el porcentaje de cloruros que contiene la muestra, el volumen de nitrato de plata consumido y la curva de la valoración, la cual se presenta en la **figura 15**.

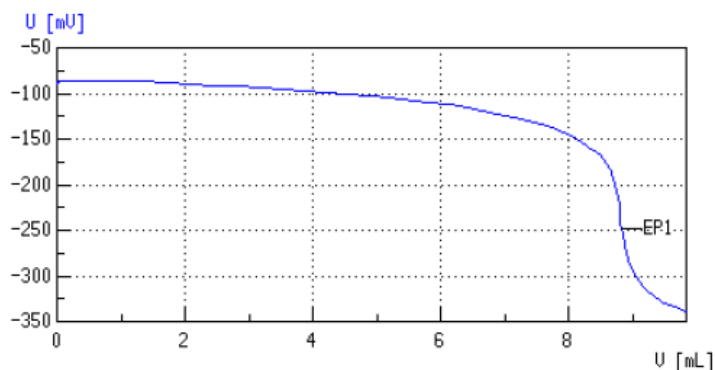


Figura 15.- Curva de valoración

#### 5.4.7.- Procedimiento para la determinación del contenido en cloruro sódico (Monómero)

En un vaso de precipitados se pesa una determinada cantidad de m-DADMAC, se añade cierto volumen de agua destilada y un volumen determinado de un agente complejante. Dicho agente complejante es el bifluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ ), que es el que proporciona el ion fluoruro. Esta mezcla se agita y se valora en el valorador automático de sodio, que se muestra en la **figura 16**, con una disolución de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{KNO}_3$ .

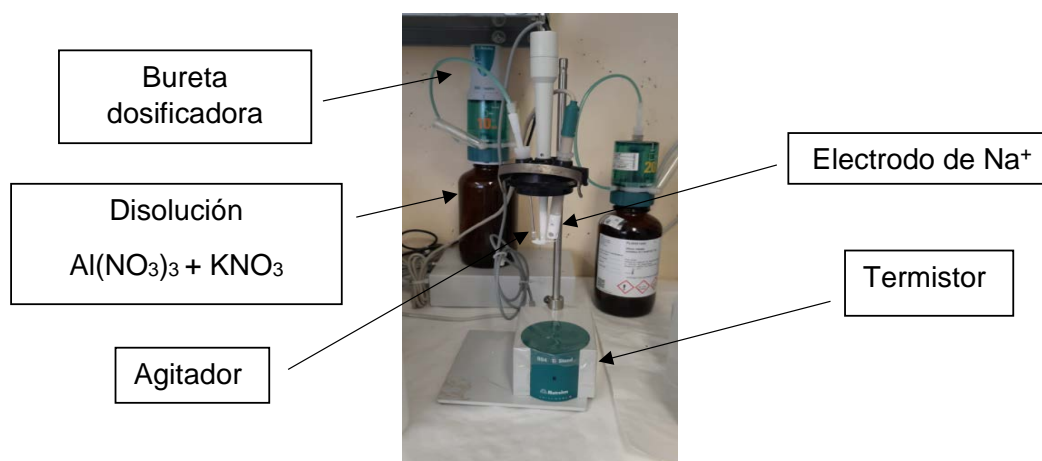


Figura 16.- Valorador automático de sodio

Una vez finalizada la valoración, el equipo proporciona automáticamente el volumen consumido y la curva de la valoración (véase **figura 17**). Como en la optimización del método se introdujo los factores de conversión correspondientes a la reacción en el software del equipo, también se puede leer el contenido en cloruro sódico de la muestra.

La primera vez que se realiza esta valoración en el día, es necesario realizar un blanco para evitar interferencias de la matriz, diferencias en el punto final o trazas de  $\text{Na}^+$  en la matriz de la muestra. Este blanco solamente es necesario realizarlo una vez encendido el equipo.

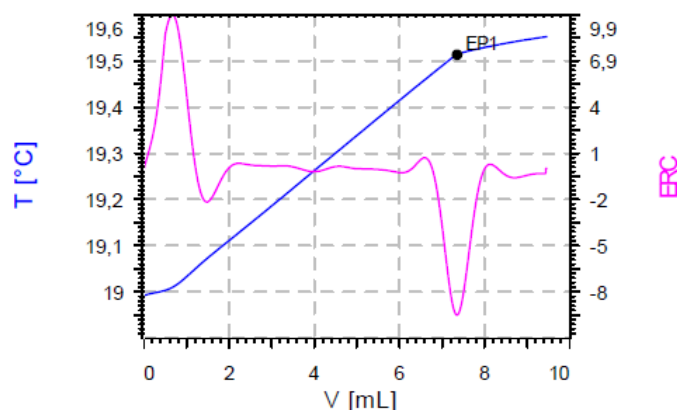


Figura 17.- Curva de valoración del contenido en NaCl

#### 5.4.8.- Procedimiento para la determinación del contenido en materia activa en poli-DADMAC (Polímero)

La valoración se realiza con una disolución de nitrato de plata 0,1 M y el electrodo indicador utilizado es el electrodo de plata-cloruro de plata. En la sección 5.4.6 se explica el funcionamiento del electrodo de plata-cloruro de plata y se muestra una imagen del valorador automático utilizado para la determinación de la materia activa.

El procedimiento seguido para la determinación del contenido en materia activa en el poli-DADMAC es el mismo que se realiza para la determinación de cloruros en el m-DADMAC (sección 5.4.6) La diferencia es que el peso equivalente va a variar, ya que ahora se va a utilizar el peso equivalente del polímero en lugar de utilizar el del cloro.

El contenido de materia activa del poli-DADMAC va a corresponderse con el porcentaje de residuo seco, cuyos valores se comentaron anteriormente en la sección 5.4.2.

#### 5.4.9.- Procedimiento para la determinación del contenido en monómero residual (Polímero)

Este procedimiento se basa en la norma UNE-EN 1408:2008 que en su apartado 5.2.3.1. indica que para la determinación del contenido de monómero residual en el polímero se use cromatografía de gel permeación. En la figura 18 se muestra un esquema del equipo de cromatografía de líquidos de alta resolución, HPLC, empleado.

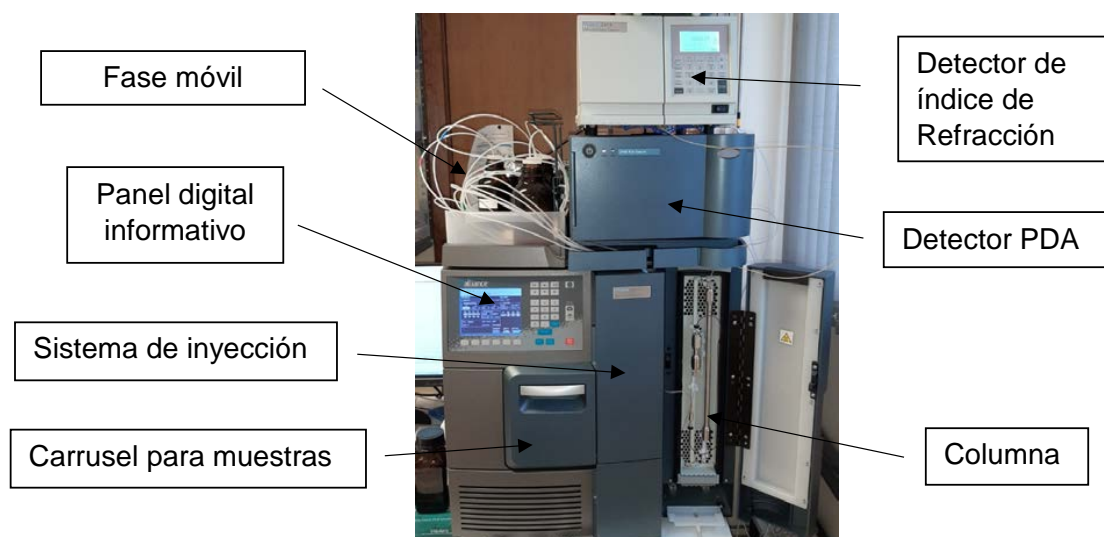


Figura 18.- Equipo de HPLC

La columna cromatográfica utilizada es tipo Toso Haass TSK gel PWXL G 2500, mientras que la fase móvil consiste en una disolución tampón acuosa de reactivo 1/ reactivo 2 en la proporción correspondiente, a pH: XX. Para determinar el contenido de monómero del poli-DADMAC se trabaja con un flujo de XX mL/min y un volumen de inyección de XX  $\mu$ L.

#### **Preparación del patrón y de la muestra**

Para preparar el patrón de disolución madre se pesan aproximadamente XX g de m-DADMAC en el interior de un matraz aforado de 50 mL, se añade un cierto volumen de fase móvil, se agita y se enrasa con la fase móvil. Dado que la concentración de monómero es muy elevada, es necesario realizar una dilución 1:10. Este patrón se inyecta directamente en el HPLC.

Para la preparación de la muestra, se pesa XX g en un matraz aforado de 25 mL, se añade un cierto volumen de fase móvil, se agita y se enrasa. La muestra se inyecta directamente en el HPLC.



## **6.- Resultados y discusión**

Este apartado está estructurado en tres partes, la primera dedicada a los parámetros analíticos comunes para el monómero y el polímero, una segunda parte que aborda los parámetros específicos de control del monómero y por último en la tercera se estudian los parámetros específicos que aseguran la calidad del polímero.

Para salvaguardar la confidencialidad de los datos de la empresa, se muestran los resultados obtenidos para tres muestras del monómero y tres del polímero en los parámetros comunes. En los parámetros específicos, se hace un seguimiento analítico en las distintas etapas del proceso mostrando solamente los datos brutos (áreas y alturas obtenidas en la separación cromatográfica), y obviándose datos finales obtenidos en la cuantificación. Así la discusión de los resultados ha estado centrada en la importancia de cada parámetro en el control del producto, en el fundamento de las técnicas y en los métodos analíticos utilizados.

### **6.1.- Parámetros analíticos comunes para m-DADMAC y el poli-DADMAC.**

El pH, la viscosidad y el residuo seco son los tres parámetros analíticos aplicables para asegurar la calidad tanto del monómero como del polímero. Asimismo, en este apartado también se incluye la determinación de la viscosidad al ser un control de carácter general aplicable al polímero.

Algunos de los parámetros estudiados son rutinarios y no se aplican exclusivamente a los polímeros o monómeros en estudio para este trabajo, sino que abarcan un amplio rango de productos fabricados en la empresa y que también tienen alta demanda, como es el caso del monoperoxi ftalato de magnesio, que se utiliza para la limpieza y desinfección, específicamente de quirófanos. Este producto, así como otros, fueron analizados durante las prácticas de forma rutinaria, sin embargo, no son objeto de estudio en el presente trabajo.

### 6.1.1.- Determinación del pH

El pH nos da el coeficiente de acidez o alcalinidad de un medio o de una solución y su control en análisis industrial no solo es útil en procesos de neutralización, sino que a menudo forma parte de las especificaciones de un producto elaborado, sea polvo, pasta o líquido.

Según la Norma UNE-EN 1408, el valor de pH correspondiente al polímero tiene que estar comprendido entre 4 y 7. En cambio, el valor de pH del monómero va a depender de las especificaciones acordadas con el cliente. La relevancia del control de este parámetro está basada en que existen reacciones de polimerización, especialmente la del poli-DADMAC, iniciada por radicales libres, cuyo rango de pH es importante para alcanzar el rendimiento y la efectividad del iniciador a la hora de generar los radicales libres (Gugliotta, 2021). De acuerdo con lo anteriormente expuesto, se puede observar en la **tabla 3**, que los valores están en el intervalo de especificación.

Tabla 3.- Valores de pH del m-DADMAC y Poli-DADMAC en los casos de estudio

Tipo de muestra	pH $\pm$ 0.01 (100%)	pH $\pm$ 0.01 (8%)	pH $\pm$ 0.01 (10%)
Monómero 1	5.45	4.95	No aplica
Monómero 2	5.10	4.70	No aplica
Monómero 3	4.93	4.61	No aplica
Polímero 1	No aplica	No aplica	5.96
Polímero 2	No aplica	No aplica	5.86
Polímero 3	No aplica	No aplica	5.97

### 6.1.2.- Determinación del residuo seco

Con este parámetro se mide el porcentaje de residuos no volátiles o las partículas no volátiles presentes en el material analizado y este puede usarse para determinar la pureza de una muestra. Esta determinación es una importante prueba de control de calidad para los productos en los que la presencia de residuos de cualquier tipo podría afectar la calidad, el rendimiento o la funcionalidad de estos. Un factor importante que permite llevar a cabo una

determinación de calidad es un pesaje exacto de las muestras, ya que la obtención del resultado final se basa en la aplicación de un pesaje diferencial.

En la **tabla 4**, se puede apreciar que los valores de residuo seco para el monómero se mantienen en valores cercanos al 66%, medidos a una temperatura de 105 °C, mientras que, para el polímero, dependiendo de la temperatura de medida, estos valores oscilan entre 39% y 40 %. En ambos casos, de acuerdo con la normativa interna del laboratorio, son valores que están en el intervalo de especificación.

Tabla 4.- Residuo seco (%) para el m-DADMAC y poli-DADMAC en distintas condiciones.

Tipo de muestra	Residuo seco ± 0.01 (%) T: 105 ±1 °C	Residuo seco ± 0.01 (%) T: 110 ± 1°C	Residuo seco ± 0.01 (%) T: 120 ± 1°C
Monómero 1	66.90	No aplica	No aplica
Monómero 2	66.41	No aplica	No aplica
Monómero 3	66.29	No aplica	No aplica
Polímero 1	No aplica	39.65	40.52
Polímero 2	No aplica	39.53	39.63
Polímero 3	No aplica	39.63	39.06

### 6.1.2.- Determinación cuantitativa del color Hazen

La medición del color mediante la escala APHA para el monómero y polímero se lleva a cabo mediante métodos distintos, en este caso el monómero con el ADMI 50 y el polímero con el ADMI 10. La numeración 10 y 50 corresponden al camino óptico de cada cubeta de muestra utilizada, en este caso 10 mm y 50 mm, y las siglas ADMI provienen del idioma inglés, cuyo significado es American Dye Manufacturer's Institute.

En el caso del polímero, esta escala es útil para determinar el grado de coloración amarilla de los mismos, siendo el valor de APHA más alto en la medida de que el polímero tiene una tonalidad más amarilla (Hunter & Harold, 1987).

De acuerdo con los resultados obtenidos en la **tabla 5**, en todos los casos los productos analizados están dentro del intervalo de especificación.

Tabla 5.- Valores de color (APHA/CU) para las muestras estudiadas

Tipo de muestra	Color (APHA)	Color (CU)
Monómero 1	15.2	5.1
Monómero 2	20.2	7.1
Monómero 3	20.1	5.5
Polímero 1	239	No aplica
Polímero 2	178	No aplica
Polímero 3	227	No aplica

### 6.1.3.- Determinación de la viscosidad

El valor de la viscosidad obtenido para el polímero proporciona una indicación fiable del peso molecular relativo cuando se comparan distintos lotes de un producto determinado, pero no tiene significado en términos absolutos por ser fuertemente dependiente de la composición del producto, del procedimiento de preparación de la solución, del dispositivo de medida y de las condiciones de ensayo utilizadas (AENOR, 2008).

Tabla 6.-Valores de viscosidad para las muestras

Tipo de Muestra	Viscosidad (cP) (T: 25 ± 1°C)	rpm	Torque (%)
Monómero 1	No aplica	-	-
Monómero 2	No aplica	-	-
Monómero 3	No aplica	-	-
Polímero 1	1729	30	100
Polímero 2	1880	20	73
Polímero 3	1810	20	69

De acuerdo con la **tabla 6**, se pueden observar valores de viscosidad entre 1700 y 1900 cP, siendo estos valores dependientes del tipo de muestra analizada y las condiciones de temperatura, torque y revoluciones por minuto (rpm). En este

caso, los valores obtenidos, son valores que están en el intervalo de especificación del producto. En el caso del monómero, el cálculo de la viscosidad no representa un dato relevante, por lo que no se considera en este apartado.

## **6.2.- Parámetros analíticos de control específicos para el m-DADMAC**

Para el control del monómero se usan técnicas potenciométricas con electrodos selectivos de iones (cloruro y sodio) en valoraciones volumétricas y termométricas. Además para el análisis de impurezas volátiles se empleó la cromatografía de gases con inyección en espacio de cabeza (*head-space gas chromatography*, HS-GC).

Cuando se realiza un análisis por cromatografía de gases, la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica, que contiene la fase estacionaria. La muestra es transportada a través de la fase estacionaria por la fase móvil, la cual se trata de un gas inerte que no interacciona con las moléculas de analito. El tiempo de retención de los analitos va a estar condicionado por la volatilidad de estos y las interacciones existentes entre los compuestos de interés y la fase estacionaria. La temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso de separación es un factor clave, por lo que la columna cromatográfica se sitúa en el interior de un horno termostatzado (McMahon, 2008).

En cuanto al detector usado, el detector de ionización de llama (FID) es uno de los detectores más empleados en cromatografía de gases para detectar una amplia variedad de compuestos orgánicos. En este detector, el gas procedente de la columna con el analito llega a una llama compuesta de una mezcla de hidrógeno/aire donde se pirolizan los compuestos orgánicos. Encima de esa llama se encuentra un colector cilíndrico polarizado, que recoge los iones generados y se mide la corriente iónica que se establece entre la punta del quemador y el electrodo colector (Cela et al., 2002).

### **6.2.1.- Análisis de impurezas volátiles**

El análisis de las impurezas volátiles para el m-DADMAC se llevó a cabo por HS-GC en diversas etapas de la producción, para realizar un seguimiento de la reacción y garantizar que al final del proceso, los niveles de impurezas no sobrepasen los valores normales establecidos internamente y que permitan

asegurar la calidad del producto. En este sentido, se llevó a cabo el análisis en las siguientes etapas del proceso:

1. Después de la primera adición de cloruro de alilo
2. Luego de añadir sosa, seguido de una segunda adición de cloruro de alilo.
3. Después de una etapa de destilaciones y purificaciones.

Las impurezas en este caso se tratan del alcohol alílico (procedente de la hidrólisis del cloruro de alilo), cloruro de alilo (materia prima) y la dimetilalilamina (DMAA), el cual es un producto de reacción formado entre la dimetilamina (DMA) y el cloruro de alilo.

A continuación, y a modo de ejemplo, se presentan los cromatogramas obtenidos para un lote en las diversas etapas en estudio del proceso de producción del m-DADMAC.

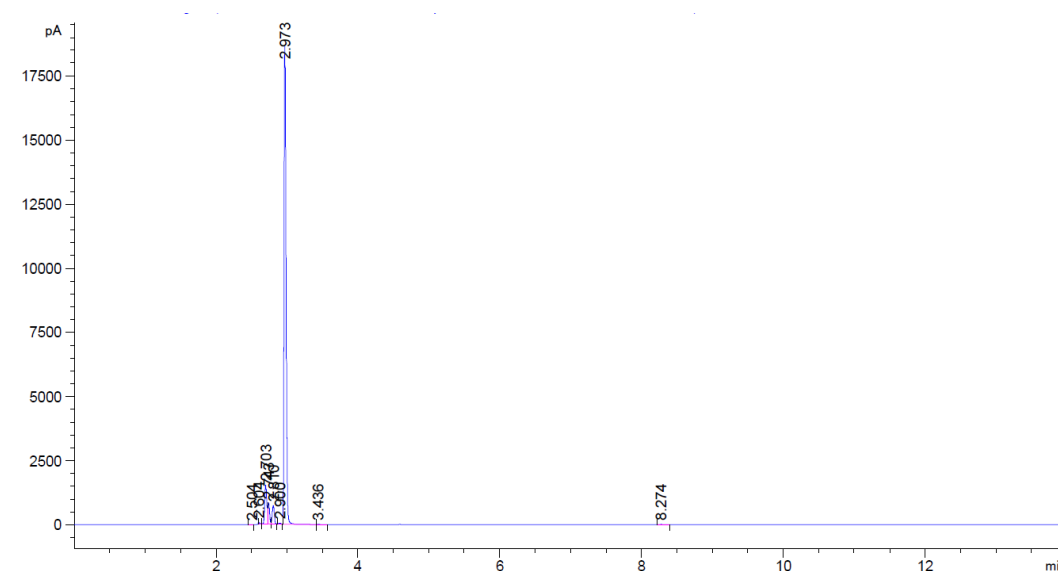


Figura 19.- Cromatograma correspondiente a la 1<sup>era</sup> etapa (1era adición de cloruro de alilo)

En este caso, en la **figura 19**, se puede apreciar el cromatograma correspondiente a las impurezas volátiles en la primera etapa de adición del cloruro de alilo, donde se puede observar un pico mayoritario con un tiempo de retención de 2.973 min, que se identificó como el correspondiente a la dimetilalilamina (DMAA) así mismo, existen otros picos de menor área identificados como alcohol alílico y cloruro de alilo (véase **tabla 6**). El resto de

los picos observados en el cromatograma carecen de relevancia para efectos de la producción, así como para este trabajo.

Tabla 7.- Tiempos de retención (tr) y áreas de las impurezas volátiles del m-DADMAC para el caso de estudio (Etapa 1)

Impureza Volátil	Tr (min)	Area (pA*s)
Alcohol alílico	2.810	1453.1
Cloruro de alilo	2.703	2960.7
DMAA	2.973	37217.7

A partir de los resultados de la **tabla 7**, se llevó a cabo el seguimiento del proceso de producción del m-DADMAC, determinando en este punto la cantidad de impurezas en la muestra. Así se cuantifica después de la integración de los picos cromatográficos estableciendo una relación entre el área del pico y la concentración, haciendo uso de una recta de calibrado elaborada previamente. Por otra parte, es importante destacar que, para efecto de los cálculos, se tiene en cuenta el porcentaje de residuo seco obtenido a una temperatura de 105 °C, esto con el propósito de llevar la muestra al 100%.

En la segunda etapa del proceso de producción del m-DADMAC (luego de añadir sosa, seguido de una segunda adición de cloruro de alilo) se llevó a cabo nuevamente el estudio por HS-GC, obteniéndose el cromatograma de la **figura 20**.

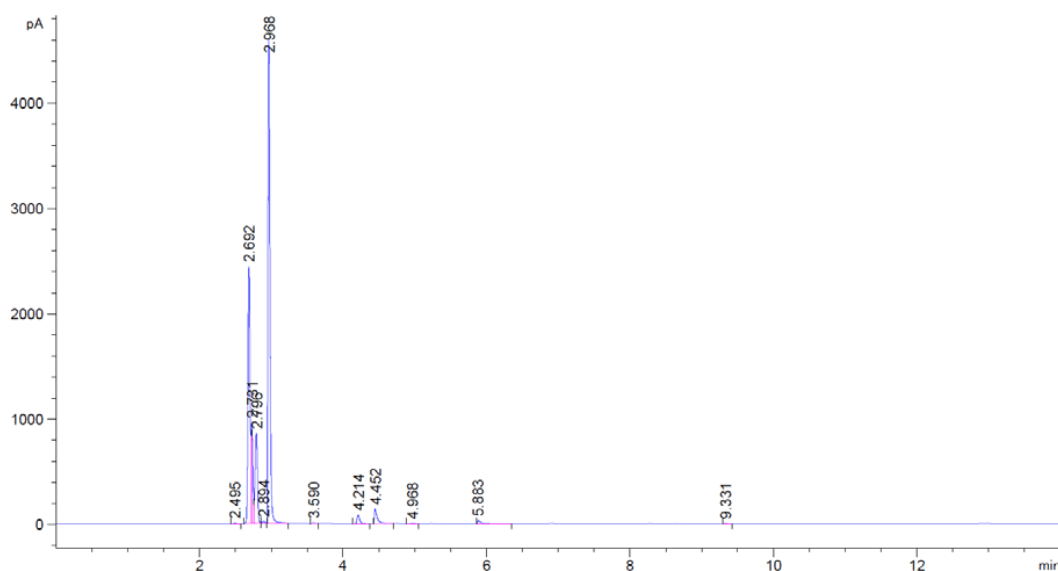


Figura 20.- Cromatograma correspondiente a la 2<sup>da</sup> etapa (NaOH + 2da Adición de cloruro de alilo)

De acuerdo con la **figura 20**, se pueden apreciar diversos picos correspondientes a las impurezas volátiles presentes en esta etapa del proceso, destacándose como uno de los picos mayoritarios, el pico con un tiempo de retención de 2.968 min, correspondiente a la DMAA. Sin embargo, existen otros picos en el cromatograma que al igual que en el caso anterior, carecen de relevancia para efectos de la producción, así como para este trabajo. Los tiempos de retención y las áreas obtenidas de las impurezas volátiles en estudio, se detallan a continuación en la **tabla 8**.

Tabla 8.- Tiempos de retención (tr) y áreas de las impurezas volátiles del m-DADMAC (Etapa 2)

Impureza Volátil	Tr (min)	Area (pA*s)
Alcohol alílico	2.796	2005.5
Cloruro de alilo	2.692	4899.8
DMAA	2.963	4599.7



Si comparamos los resultados de la tabla 7 y 8, se evidencia una disminución importante del área de la DMAA en la segunda etapa con respecto a la primera etapa.

La tercera etapa del proceso se basa en el análisis por HS-GC de una muestra final, después de las destilaciones y purificaciones pertinentes, siendo este análisis el más importante, con el fin de garantizar que el producto final cumpla satisfactoriamente con los requisitos de calidad, previos a su venta y distribución. Es importante destacar en este punto, que el monómero se vende para polimerizar (producto intermedio) y también se vende como producto final, esto basado en los resultados de los análisis realizados y en las características del producto final, de acuerdo con la normativa interna de la empresa. En este sentido, se muestra en la **figura 21**, el cromatograma obtenido para el análisis de esta etapa del proceso.

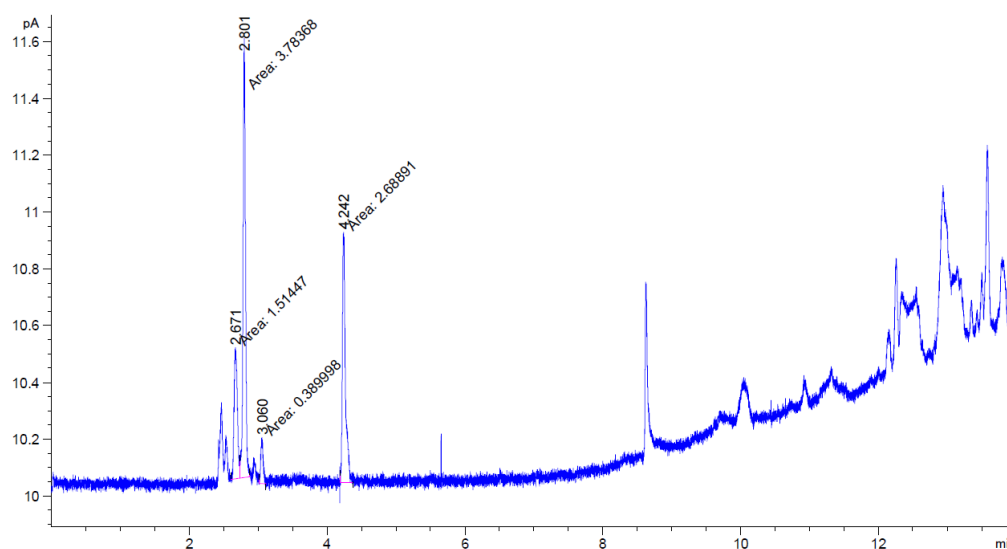


Figura 21.- Cromatograma (después de destilaciones y purificaciones)

Se puede apreciar en el cromatograma de la figura 20, diversos picos y entre ellos el correspondiente a la DMAA con un tr de 3.060 min. Se puede evidenciar a partir de las áreas, como a medida que el proceso avanza hacia la etapa final de purificación, las impurezas van disminuyendo, garantizando así un producto final con las características adecuadas para su venta y distribución. Los tiempos

de retención y las áreas obtenidas de las impurezas volátiles en estudio, se detallan a continuación en la **tabla 9**.

Tabla 9.- Tiempos de retención (tr) y áreas de las impurezas volátiles del m-DADMAC (Etapa 3)

Impureza Volátil	Tr (min)	Area (pA*s)
Alcohol alílico	2.801	3.7837
Cloruro de alilo	2.671	1.5145
DMAA	3.060	0.3899

De acuerdo con los resultados anteriormente expuestos, se puede decir que las impurezas volátiles en la muestra final se encuentran dentro del intervalo de especificación establecido internamente en el *know-how* del producto. La razón por la que se lleva a cabo este control de las impurezas volátiles, especialmente para el DMAA, es porque se ha determinado, que es un compuesto contaminante del agua (nivel WGK: 3), por lo que requiere especial atención en cuanto a sus concentraciones presentes (MERCK, 2021). Es importante destacar en este punto, que la WGK es una categoría alemana (cuyas siglas provienen de la frase Wassergefährdungs-klassen, que traducido del alemán significa, clases de peligro para el agua) y esta categoría evalúa el riesgo de contaminación del agua, siendo su menor valor el 0 (no peligroso para el agua) y el máximo valor el 3 (muy peligroso).

### 6.2.2.- Determinación del contenido en cloruro total

En este caso, se llevó a cabo la determinación del contenido del m-DADMAC, el ion cloruro (Cl<sup>-</sup>) a través de un método volumétrico con electrodo selectivo de ion cloruro usado como indicador. Existen clientes que exigen de acuerdo con sus normativas, la medida de este parámetro para conocer la cantidad presente en la muestra. De acuerdo con los resultados obtenidos en la **tabla 10**, se puede decir que la cantidad de cloruros totales en tres muestras de monómero analizadas están dentro de especificación.

Tabla 10.- Contenido en cloruro total (%) del m-DADMAC

Tipo de muestra	Cloruro total (%)
Monómero 1	14.99
Monómero 2	14.91
Monómero 3	14.96

### 6.2.3.- Determinación del contenido en cloruro sódico

La producción del m-DADMAC implica en su proceso de síntesis, la formación de NaCl (de acuerdo con la **figura 22**), por lo cual es importante medir al final del proceso la cantidad presente de esta sal. Debido a que el m-DADMAC se utiliza para la producción del poli-DADMAC, es fundamental conocer la cantidad de NaCl presente, ya que existen parámetros como la viscosidad del polímero, que se pueden ver afectados por la cantidad de NaCl presente. Este efecto puede ser explicado por una neutralización de las cargas del polímero debido a que la sal ionizada neutraliza la macromolécula, ocasionando que la cadena colapse y disminuya su volumen hidrodinámico, lo cual se puede apreciar en la figura 21 (Velázquez, 2011).

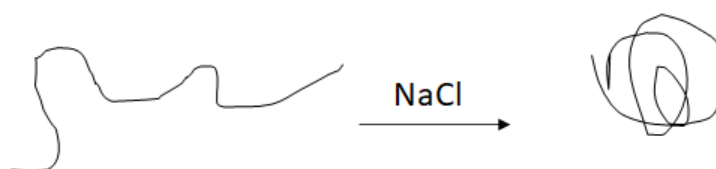
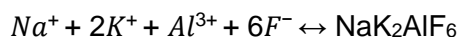


Figura 22.- Representación del efecto de la sal (NaCl) sobre un polímero (Adaptado de Velázquez, 2011)

El porcentaje de cloruro sódico se determina mediante una valoración termométrica, que emplea el calor de entalpía que se produce en una reacción química para realizar la determinación del punto final.

El sodio reacciona exotérmicamente con el aluminio en presencia de un exceso de iones  $K^+$  y  $F^-$  para dar  $NaK_2AlF_6$ , conocido como “elpasolite”. Este método se basa en la precipitación exotérmica de  $NaK_2AlF_6$ , que provoca un incremento de la temperatura de la disolución problema, lo que proporciona la cantidad de sodio presente en la muestra. La reacción que tiene lugar se muestra a continuación:



Para realizar esta valoración es necesario disponer de un termistor y un electrodo selectivo de ion sodio. El termistor es un sensor de temperatura muy sensible al ruido instrumental; por este motivo la muestra tiene que estar agitada a alta velocidad. El electrodo selectivo de sodio posee una membrana de vidrio específica para el sodio. Su constitución es similar a la de un electrodo de pH, pero utilizando un vidrio sensible al ion sodio.

Se analizaron tres muestras del monómero de diferentes lotes de producción con esta metodología cuyos resultados se muestran en la **tabla 11**, el porcentaje de NaCl que se obtuvo para las tres muestras analizadas está dentro del intervalo de especificación.

Tabla 11.- Contenido en NaCl (%) para el m-DADMAC

Tipo de muestra	NaCl (%)
Monómero 1	1.48
Monómero 2	1.58
Monómero 3	1.56

### 6.3.- Parámetros analíticos de control para el Poli-DADMAC

Los parámetros analíticos usados para el control del polímero, además de los estudiados en el apartado 6.1 fueron el contenido en materia activa y la determinación del contenido en monómero residual. Las técnicas analíticas utilizadas fueron la potenciometría y la cromatografía de líquidos de gel permeación.

La cromatografía líquida de alta resolución es una técnica de separación que se utiliza para mezclas de compuestos no volátiles o termolábiles, es decir, que se degradan con la temperatura. La separación de los compuestos se basa en la distribución de los analitos de interés entre la fase estacionaria y la fase móvil, en función de la mayor o menor afinidad que el analito presente por cada una de ellas. Por otra parte, existe la cromatografía de gel permeación (GPC), técnica de separación utilizada en este caso, donde la muestra analizar es arrastrada por la fase móvil hacia la columna del GPC que contiene un material poroso (fase

estacionaria). En dicha fase, las partículas más pequeñas quedan retenidas durante más tiempo y, las partículas más grandes salen de la columna en un tiempo menor. De esta forma, se puede determinar la proporción de partículas retenidas en función del tiempo de retención en la fase estacionaria (Peñalver, 2020).

### 6.3.1.-Determinación del contenido en materia activa

La materia activa del poli-DADMAC puede determinarse por medición del contraíón del polímero, en este caso el ion cloruro. Para la determinación se emplea un método volumétrico con un electrodo selectivo de cloruros como indicador y se expresa el contenido de cloruros como porcentaje de materia activa.

En este sentido, de acuerdo con los resultados de la **tabla 12**, los análisis de materia activa para tres muestras analizadas se encuentran dentro del intervalo de especificación.

Tabla 12.- Contenido en materia activa (%) para el poli-DADMAC

Tipo de muestra	Materia activa (%)
Polímero 1	22.51
Polímero 2	21.67
Polímero 3	22.13

### 6.3.2.- Determinación del contenido en monómero residual

El análisis del contenido de monómero residual después de la polimerización del poli-DADMAC, se lleva a cabo debido a que, al finalizar el proceso siempre queda una pequeña cantidad de monómero residual en la matriz polimérica. Este monómero residual indeseable influye en gran medida en las propiedades y aplicaciones de los polímeros (Feng et al., 2021).

Este método se basa en el análisis del producto mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). La separación y detección se consiguen utilizando una columna de alta resolución para cromatografía de gel permeación (GPC) y un detector de índice de refracción (IR).

La cuantificación del contenido de monómero residual se llevó a cabo mediante la comparación con un patrón del m-DADMAC, cuyo resultado se puede observar en la **figura 23**.

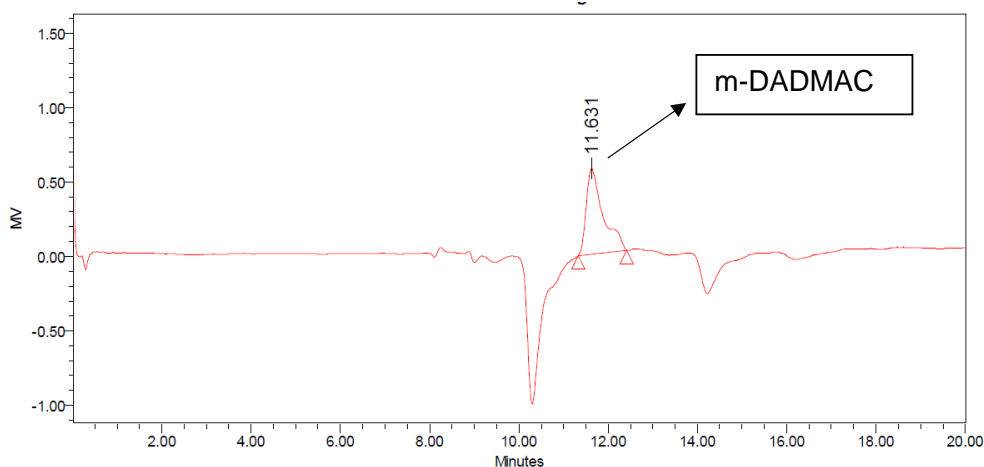


Figura 1.-Cromatograma del Patrón de m-DADMAC

De acuerdo con la **figura 23**, se puede apreciar en el cromatograma el pico debido a la presencia del m-DADMAC cuyo tiempo de retención es de 11.631 min y altura de 0.578. Este cromatograma permitió establecer una relación entre la altura del pico del monómero y su concentración, para posteriormente llevar a cabo la cuantificación a un punto (donde se requiere que la altura del pico del patrón y muestra sean similares), se pudo determinar finalmente la cantidad de monómero residual en el polímero.

En la **figura 24**, se puede observar el cromatograma obtenido para una muestra del polímero analizada con el mismo método cromatográfico.

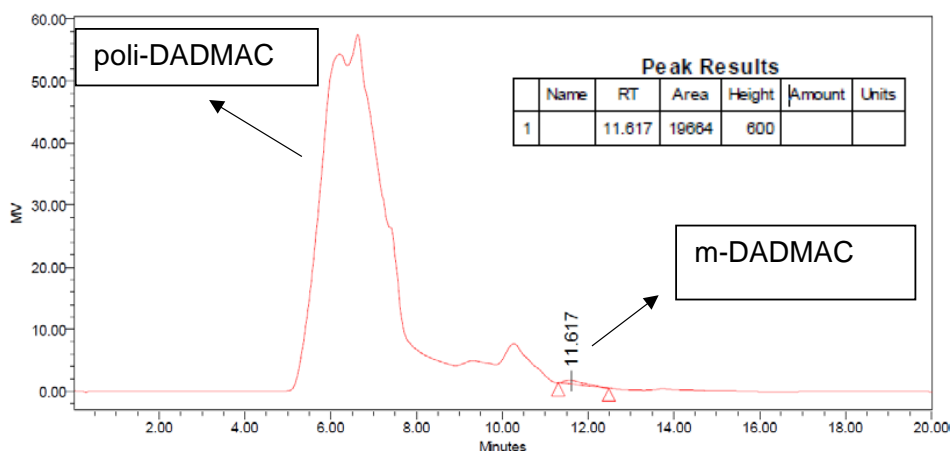


Figura 2.- Cromatograma de la muestra de poli-DADMAC

De acuerdo con la **figura 24**, se puede apreciar los picos correspondientes a la presencia del polímero y del monómero, este último con un tr de 11.617 y altura de 600. El orden de elución de la muestra, en la que primero eluye el polímero, es debido a que las moléculas muy grandes quedan excluidas del lecho empaquetado y son las primeras que eluyen. Las moléculas más pequeñas podrán penetrar en los poros en diverso grado, en función de su tamaño, siendo las más pequeñas las que más se difunden en la estructura del poro y las últimas en eluirse (Agilent, 2015).

De acuerdo con los resultados anteriormente expuestos, se puede decir que las concentraciones del monómero en las muestras se encuentran dentro del intervalo de especificación.

## 7.-Conclusiones

A continuación, se indican las conclusiones del trabajo realizado:

- La garantía de calidad para el monómero DADMAC se basó en los análisis del pH, color, contenido de cloruro de sodio, impurezas volátiles, residuo seco y contenido de materia activa.
- La determinación de los parámetros de calidad para el poli-DADMAC se basó en los análisis de pH, color, viscosidad, cantidad de monómero DADMAC sin reaccionar y residuo seco.
- Los parámetros analizados para el monómero DADMAC y el poli-DADMAC cumplieron de forma satisfactoria con los requisitos de calidad y arrojaron valores que están en el intervalo de especificación.
- El método empleado mediante HS-GC permitió la determinación de impurezas volátiles en las muestras del monómero cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), dando como resultado en este caso, concentraciones bajas, con valores en el intervalo de especificación.
- La técnica de HPLC permitió determinar la cantidad de monómero DADMAC sin reaccionar presente en las muestras de poli-DADMAC, con valores en el intervalo de especificación.

## 8.-Valoración personal

La culminación de este trabajo de fin de máster, llevado a cabo en las instalaciones del laboratorio de control de calidad de la empresa Arteixo Química, S.L, ha sido una experiencia enriquecedora, la cual me permitió poner en práctica los conocimientos adquiridos durante la licenciatura en química y los del máster, asimismo, me permitió ampliar mi visión y mi experiencia en términos de la industria química actual. Por otra parte, esta experiencia me permitió familiarizarme con técnicas ampliamente utilizadas en la industria química, como lo son la cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) y la cromatografía de gases (GC).

Uno de los elementos de mayor importancia en esta experiencia, ha sido la excelente relación con mis tutoras tanto de la empresa como de la universidad, siempre pendiente de cualquier detalle y garantizando que esta experiencia fuera



exitosa. En este sentido, doy una valoración muy positiva, ya que esto me permitió establecer buenos lazos y contacto con la empresa.

El trabajo llevado a cabo durante estos 3 meses resultó bastante interesante, ya que el tipo de productos que se analizaron, han venido cambiando en los últimos años la forma de ver el tratamiento de aguas, buscando optimizar los resultados en este sentido, con el fin de garantizar la purificación de un recurso tan valioso y fundamental como lo es el agua.

Por último, me gustaría agradecer a la empresa Arteixo Química, S.L por darme la oportunidad de formar parte de su equipo de trabajo, brindándome en todo momento la confianza y el apoyo en términos de conocimientos, experiencia y demás herramientas que hicieron posible una estadía exitosa y de mucho aprendizaje durante este tiempo. Especialmente agradezco a Sonia, por su profesionalismo y ganas de hacer las cosas siempre con excelencia. Asimismo, agradezco a Myriam, Alba e Izaskun por ser un excelente apoyo en todo momento.

## 9.- Bibliografía

- AEC. (2019). Obtenido de Asociación española de calidad: <https://www.aec.es/web/guest/centro-conocimiento/sistemas-de-gestion-de-la-calidad>. [Consultado: 29 de marzo de 2021].
- AENOR. (s.f.). Productos químicos utilizados en el tratamientos del agua destinada al consumo humano, Poli (cloruro de dialildimetilamonio). UNE-EN 1408. España, 2008.
- Agilent. (2015). *Agilent Technologies*. Obtenido de Agilent : <https://www.agilent.com/cs/library/primers/public/5991-3651ES.pdf>
- Aldajani, M., Alipoormazandarani, N., Kong, F., & Fatehi, P. (2020). Acid hydrolysis of kraft lignin-acrylamide polymer to improve its flocculation affinity. *Separation and purification technology*, Volume 258, part 1. 117964.
- BOE. (s.f.). *Sustancias para el tratamiento del agua destinada a la producción de agua de consumo humano*, BOE-A-2018-10940. España, 2018.
- Bolto, B., & Gregory, J. (2007). Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Research*, 40, 2031-2324.
- Boothe, J. (1969). Synthesis of dimethyl diallyl ammonium chloride. US-Patent No. 623,558. .
- Bratby, J. (2016). Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment. *Water Intell*, 15, p. 341.
- BSI. (s.f.). Chemicals used for treatment of water intended for human consumption—poly(diallyldimethylammonium chloride). *British Standards Institution*, BS EN 1408. GB, 2008.
- Calderon, V. (2007). Síntesis, Caracterización, Propiedades y Aplicaciones de Nuevas Poliamidas Aromáticas con Subestructuras Benzoéter Corona y Benzopodandos en la Cadena Lateral. (Doctorado). *Universidad de Burgos*.
- Cela, R., Lorenzo, R., & Casas, R. (2002). Técnicas de separación en Química analítica. *Madrid. Ed. Síntesis*.
- Consuegra, R. (2007). Potabilización del agua para uso y consumo humano -policloruro de dialildimetilamonio- especificaciones y métodos de prueba. *Norma Mexicana*, NMX-AA-136-SCFI-2007.
- Criddle, J. (1990). A review of the mammalian and aquatic toxicity of polyelectrolytes. *Foundation for Water Research.*, NR 2545.
- Cromogenia. (2018). Obtenido de Cromogenia Units: <https://www.cromogenia.com/noticias/207-dadmac-uno-de-los-productos-mas-solicitados-en-tratamiento-de-aguas.html>. [Consultado: 1 de abril de 2021].
- Feique. (2020). Obtenido de Federación empresarial de la industria química española: <https://www.feique.org>. [Consultado: 26 de abril de 2021]
- Feng, L., Xiang, S., Liu, Y., Bian, X., & Chen, X. (2021). Determination of residual monomers in poly(lactide-co-ε-caprolactone) using gas chromatography. *Polymer testing*, Vol. 93. 106998.
- Gugliotta, L. (2021). *CONICET*. Obtenido de <http://www.gp.santafe-conicet.gov.ar/>: <http://www.gp.santafe-conicet.gov.ar/cursos/b/b.17.pdf>

- Hamilton, J., Reinert, K., & Freeman, M. (1994). Aquatic risk assessment of polymers. *Environ. Sci. Technol*, 28 (4), A187–A192.
- Hunter., R. S., & Harold, R. W. (1987). *La medida de la apariencia*. Wiley. Pag. 211.
- Jang, W., Nikolov, A., Wasan, D., & Dispers, J. (2004). Effect of depletion force on the stability of food emulsions. *Sci. Technol*, 25(6), 817–821.
- Kleimann, J., Gehin-Delval, C., Auweter, H., & Borkovec, M. (2005). Super-stoichiometric charge neutralization in particle-polyelectrolyte systems. *Langmuir*, 21 (8), 3688–3698.
- Lee, C., Robinson, J., & Chong, M. (2014). A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process safety and environment protection*, 92, 489-508.
- Manual No. M/03-165-C0508W Brookfield DV-II+ Pro Programmable Viscometer. (s.f.).
- McMahon, G. (2008). Analytical Instrumentation: a guide to laboratory, portable and miniaturized instruments. *Dublín. Ed. Wiley*.
- MERCK. (2021). Obtenido de MERCK Millipore: [https://www.merckmillipore.com/ES/es/product/NN-Dimethylallylamine,MDA\\_CHEM-818197](https://www.merckmillipore.com/ES/es/product/NN-Dimethylallylamine,MDA_CHEM-818197) [Consultado: 27 de mayo de 2021].
- Peñalver, A. (2020). Estudio de la arquitectura molecular durante la síntesis del poliglicerol sebacato y optimización de su proceso de producción. (Máster). *Universitat politècnica de Valencia*.
- Renault, F., Sancey, B., Charles, J., Moni-Crini, N., Baddot, P., & Winterton, P. (2009). Chitosan flocculation of cardboard-mill secondary biological wastewater. *Chem. Eng. J*, 155 (3),775-783.
- Romero, S., Menés-Vuelta, G., & Rodríguez, A. (2017). Tratamiento por coagulación-floculación a efluente de la empresa del Níquel comandante Ernesto Che Guevara. *Centro de investigaciones del níquel (CEDINIC)*, 175.
- Ruehrwein, R., & Ward, D. (1952). Mechanism of clay aggregation by polyelectrolytes. *Soil Sci*, 73 (6), 485–492.
- Velázquez, A. (2011). Estudio del contenido de sólidos y propiedades reológicas de polielectrolitos asociativos con diferente microestructura obtenidos mediante polimerización en solución. (Máster). *Centro de investigacion en química aplicada. México*.
- Vitvitskaya, B., Korolev, A., Skachkova, I., Savonicheva, G., Sergeev, S., & Nokova, O. (1988). Validation of maximum allowable concentration of polydimethyldiallylammonium chloride in water reservoirs. *Gig. Sanit*, 3, 66–68.
- Wilson, J. (2008). Synthesis, properties and analysis of polydadmac for water purification. (PhD). *University of Stellenbosch*.