



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Facultade de Ciencias

Máster Universitario en Investigación Química y Química Industrial

Memoria del Trabajo de Fin de Máster

Análisis y caracterización del cloruro de dialildimetilamonio (monómero) y sus polímeros en un laboratorio de control de calidad.

Análise e caracterización do cloruro de dialildimetilamonio (monómero) e os seus polímeros nun laboratorio de control de calidade.

Analysis and characterization of diallyldimethylammonium chloride and its polymers in a control laboratory.

ARTEIXO QUÍMICA S.L.U.

Andrea Pasantes López

Curso: 2021 - 2022. Convocatoria: septiembre

Directora de empresa: Sonia Vilariño Patiño

Director académico: Ricardo Riveiros Santiago

AGRADECIMIENTOS

Agradecer, en primer lugar, a la empresa Arteixo Química por darme la oportunidad de realizar las prácticas con ellos y por hacerme sentir una más de la empresa. Esta experiencia ha sido muy enriquecedora a nivel profesional, ya que me ha permitido aprender a trabajar con habilidad en un laboratorio de control de calidad, pero, sobre todo, a nivel personal.

En especial, gracias a Sonia, mi tutora de la empresa y jefa de laboratorio, por transmitirme toda su experiencia desde el primer minuto y por preocuparse de que adquiriese todos los conocimientos necesarios para realizar un buen trabajo. Agradecer también a Alba, a Ana, a Myriam, Izaskun y Javier, por enseñarme nuevas cosas cada día y por tratarme tan bien.

Quiero agradecer también a mi tutor académico, Ricardo, por guiarme a la hora de hacer este trabajo y por su paciencia.

Pero, sobre todo, a mis padres y a mi hermana, por ser mi mayor apoyo y porque sin ellos no podría llegar a donde he llegado.

ÍNDICE

1. RESUMEN / ABSTRACT.....	1
1.1. Resumen.....	1
1.2. Abstract	1
2. ARTEIXO QUÍMICA S.L.U.	3
2.1. Certificaciones	3
2.2. Organización e Instalaciones de Arteixo Química S.L.U.	6
2.3. Actividad de Arteixo Química S.L.U.	7
3. INTRODUCCIÓN.....	9
3.1. Polímeros.....	9
3.2. Tensioactivos	10
3.3. Tensioactivos en el tratamiento de aguas	12
3.4. Monómero: cloruro de dialildimetilamonio	13
3.5. Polímeros formados a partir del cloruro de dialildimetilamonio	14
4. OBJETIVOS.....	16
5. ANÁLISIS DE CONTROL DEL PROCESO DE SÍNTESIS Y ANÁLISIS FINALES	17
5.1. Análisis del cloruro de dialildimetilamonio.....	17
5.1.1. Determinación del contenido de impurezas volátiles.....	17
5.1.2. Determinación del porcentaje de residuos sólidos.....	22
5.1.3. Determinación del pH al 100% y al 8%	24
5.1.4. Determinación del índice de neutralización	25
5.1.5. Determinación del contenido de cloruro total	27
5.1.6. Determinación del contenido de cloruro sódico.....	30
5.1.7. Determinación del color	33
5.2. Análisis de los distintos polímeros.....	34
5.2.1. Determinación del contenido de monómero residual.....	34
5.2.2. Determinación del porcentaje de residuos sólidos.....	38
5.2.3. Determinación del pH al 10%	39
5.2.4. Determinación de la viscosidad	39
5.2.5. Determinación del color	42
6. CONCLUSIONES / CONCLUSIONS	43
6.1. Conclusiones.....	43
6.2. Conclusions.....	43
7. BIBLIOGRAFÍA.....	44

1. RESUMEN / ABSTRACT

1.1. Resumen

La realización de las prácticas externas en Arteixo Química S.L. tuvo una duración de 15 semanas (400 horas). El trabajo hecho durante este período se realizó en el laboratorio de control de calidad y consistió en el análisis de los productos fabricados para el control del proceso de síntesis y en el análisis de los productos finales.

En esta fábrica se producen tensioactivos, polímeros y otros productos de química fina. Además, su actividad de producción es de 24 horas al día. Por ello, el número de muestras a analizar es muy elevado, lo que permitió que pudiese conocer una gran variedad de productos. Sin embargo, este trabajo se centra en el análisis del cloruro de dialildimetilamonio, que es el monómero a partir del cual se sintetizan diferentes polímeros.

Se ha escogido el estudio de este monómero y sus polímeros ya que son los productos más demandados de los que se producen en esta fábrica por su gran eficacia en el tratamiento de aguas. En este trabajo se describen los análisis realizados para determinar los parámetros necesarios para controlar el proceso de producción y los parámetros necesarios para la caracterización tanto del monómero como de los polímeros. Los parámetros analizados en el monómero son: (1) el contenido de impurezas; mediante cromatografía de gases, (2) el porcentaje de residuos sólidos, (3) el pH, (4) el índice de neutralización, (5) el contenido de cloruro total, (6) el contenido de cloruro sódico y (7) el color. Mientras que en los polímeros se determinan: (1) el contenido residual de monómero libre; mediante HPLC, (2) el porcentaje de residuos sólidos, (3) el pH, (4) la viscosidad y (6) el color.

1.2. Abstract

Carrying out external internships at Arteixo Química S.L. it lasted 15 weeks (400 hours). The work done during this period was carried out in the quality control laboratory and consisted of the analysis of the manufactured products for the control of the synthesis process and the analysis of the final products.

Surfactants, polymers and other fine chemical products are produced in this factory. In addition, its production activity is 24 hours a day. For this reason, the number of samples to be analyzed is very high, which allowed it to discover a wide variety of products. However, this work focuses on the analysis of the diallyldimethylammonium chloride, which is the monomer from which different polymers are synthesized.

The study of this monomer and its polymers has been chosen since they are the most demanded products produced in this factory due to their great efficiency in water treatment. This paper describes the analysis carried out to determine the parameters necessary to control the production process and the parameters necessary for the characterization of both the monomer and the polymers. The parameters analysed in the monomer are: (1) the content of impurities by gas chromatography, (2) the percentage of solid waste, (3) the pH, (4) the neutralization index, (5) the total chloride content, (6) sodium chloride content and (7) the colour. While in the polymers are determined: (1) the residual content of free monomer is determined by means of high resolution liquid chromatography, (2) the percentage of solid residues, (3) the pH, (4) the viscosity and (5) the colour.

2. ARTEIXO QUÍMICA S.L.U.

Arteixo Química S.L.U. surgió en el año 1979 bajo el nombre ROBUSA cuya actividad principal era la fabricación de productos químicos. Años más tarde, en 1998, fue adquirida por Cromogenia Units S.A. (la cual forma parte del Grupo Units). Desde entonces, Arteixo Química es una de las plantas de producción de Cromogenia Units (Cromogenia Units, 2022).

Cromogenia Units fue fundada en 1942 y desde entonces se dedica a la producción de una gran variedad de productos químicos, como tensioactivos, polímeros y productos de Química Fina, destinados al tratamiento de aguas, al tratamiento de superficies, a la construcción, a la industria textil y del cuero.

La estrategia de crecimiento de Cromogenia Units se centra en apostar por la tecnología más eficaz y por el I+D, para conseguir unos productos de alta calidad y más eficientes y para desarrollar procesos más sostenibles, con el fin de maximizar la protección ambiental.

La empresa cuenta con 6 plantas de producción ubicadas en España, Argentina, México, Brasil y China y entre ellas se encuentra la planta de producción de Arteixo Química.

En los últimos años, se han realizado una serie de modificaciones y mejoras de la planta de producción de Arteixo Química, entre las cuales se encuentra la instalación de una enfriadora, nuevos reactores y un lavador de gases. Estos cambios han hecho posible que esta planta pueda producir más de 4.500 toneladas de productos al año.

El compromiso de Cromogenia Units con el medio ambiente y la calidad de sus productos se ve reflejado en los certificados que la avalan, ya que sus actividades están certificadas bajo las normas ISO 9001 e ISO 14001. Además, posee otras certificaciones más específicas para cada sector de actividad.

2.1. Certificaciones

La planta de producción Arteixo Química está certificada según las normas ISO 9001 e ISO 14001. A continuación, se explica, brevemente, el contenido de dichas normas y los beneficios que aporta a la empresa.

2.1.1. ISO 9001:2015, Sistemas de Gestión de la Calidad

Arteixo Química se certificó en la norma ISO 9001:2015. La adopción de este Sistema de Gestión de la Calidad (SGC) es una decisión estratégica de diferenciación, ya que permite dar a conocer que la empresa se rige por los estándares que incorpora dicha norma en un mercado cada vez más competitivo (ISO, 2022).

El SGC es un conjunto de recomendaciones que, aplicadas a un sistema de gestión, hacen que este sistema funcione de manera más robusta en cuanto a desarrollo del negocio.

La implantación de un SGC proporciona los procedimientos, los procesos y los recursos necesarios que permiten a la organización mejorar su desempeño global, ya que contribuye al control eficaz de los procesos, al ahorro de costes y al aumento de la eficiencia y, además, proporciona una base sólida para las iniciativas de desarrollo sostenible (Eurofins, 2022).

La norma ISO 9001:2015 *“especifica los requisitos para un sistema de gestión de la calidad cuando una organización: (ISO, 2022)*

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

En consecuencia, la implantación y el conocimiento de la legislación asociada a esta norma proporciona beneficios tanto a nivel externo como a nivel interno (Eurofins, 2022).

A nivel externo, los beneficios que aporta son los siguientes:

- Mejora de la imagen de la marca, ya que este estándar internacional demuestra el compromiso de la organización por la calidad, lo que aporta confianza a los grupos de interés.

- Contribuye a la fidelización del cliente, debido a que poseen herramientas para medir la satisfacción del cliente y con las que analizan su comportamiento, motivaciones y expectativas, lo que permite trabajar para ofrecer un valor añadido.
- Aporta conocimiento y ayuda a la organización a mejorar su posición en el mercado, lo que supone una ventaja competitiva.
- Apertura de nuevos mercados, ya que las empresas certificadas con esta norma adquieren mayor prestigio.
- Crea un valor añadido a los servicios ofrecidos por la organización.

En cuanto a los beneficios internos que aporta se encuentran los siguientes:

- La integración global de los procesos permite detectar de manera sencilla las mejoras relativas a la eficiencia y al ahorro de costes. El conocimiento de toda la organización de los procedimientos contribuye a una mejor coordinación lo que evita ineficiencias en los procesos y permite un mayor control de los mismos.
- La toma de decisiones basada en el conocimiento para gestionar mejor los recursos y mejorar la eficiencia y ahorrar costes contribuye a la productividad.
- La participación de la alta dirección y de los empleados permite llevar a cabo acciones correctivas para mejorar la eficiencia y la competitividad de la organización. Así mismo, la participación de los empleados aumenta su nivel de compromiso, lo que hace que la productividad y rendimiento aumenten.

2.1.2. ISO 14001, Sistemas de Gestión Ambiental

La norma ISO 14001 especifica los requisitos de un Sistema de Gestión Ambiental (SGA) que debe adoptar una organización para desarrollar e implementar una política y unos objetivos ambientales, teniendo en cuenta los requisitos legales que la organización suscriba. Además, esta norma permite identificar y gestionar los riesgos ambientales asociados a los procesos desarrollados por la organización (Eurofins, 2022).

La adopción de esta norma demuestra el compromiso asumido por las organizaciones con la protección del medio ambiente a través de la gestión de los riesgos medioambientales asociados a la actividad desarrollada. Al asumir la responsabilidad

ambiental y reducir el impacto ambiental procedente de su actividad, se proyecta una imagen sostenible de la empresa.

Los beneficios que supone la implantación de un SGA son:

- Mejora continua del comportamiento ambiental.
- Reducción de riesgos ambientales.
- Mejora de la eficiencia de los procesos.
- Reducción de costes ambientales.
- Mejora de la imagen externa de la organización.

Cromogenia Units realiza, además, las siguientes actividades para comprobar y mejorar el impacto medioambiental de sus actividades:

- Revisión periódica de datos medioambientales, lo que permite un control de las prestaciones de las diversas actividades desarrolladas.
- Actividades de sensibilización y formación medioambiental, para mejorar las competencias y profesionalidad de los empleados.
- Mejoras en los procesos desarrollados para reducir el impacto ambiental.

2.2. Organización e Instalaciones de Arteixo Química S.L.U.

En cuanto a la estructura organizativa, Arteixo Química está constituida por los siguientes departamentos:

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

Arteixo Química está formada por las siguientes instalaciones:

- Edificio de oficinas y laboratorio.
- Dos naves de producción.

- Un taller de mantenimiento y reparación.
- Cuatro almacenes de recipientes móviles.
- Cuatro depósitos de almacenamiento fijo.
- Un almacén de peróxidos.
- Una torre de refrigeración.
- Una planta de tratamiento de aguas.

Las instalaciones de almacenamiento están organizadas según la peligrosidad y toxicidad, tanto de las materias primas como de los productos terminados. Cuentan con un espacio de almacenamiento interno, en el que se ubican las materias primas y algunos productos terminados, y un espacio de almacenamiento exterior. En este último, se encuentran los depósitos fijos en los que se almacenan sustancias corrosivas e inflamables y un espacio destinado al almacenamiento envases móviles con para otras sustancias peligrosas debidamente separadas. Además, en el exterior también se almacenan algunas materias primas y productos no peligrosos.

La planta de producción dispone de: ocho reactores universales de distintas capacidades (1.000, 3.000, 10.000 y 15.000 litros), dos reactores esmaltados de 6.000 y 16.000 litros y tres centrifugas que se emplean en el secado de los productos.

Además, Arteixo Química cuenta con su propia planta depuradora de aguas residuales. Esta planta se encarga del tratamiento de las aguas resultantes de la actividad industrial para que cumplan con los niveles permitidos por la legislación.

2.3. Actividad de Arteixo Química S.L.U.

Arteixo Química S.L.U. dedica su actividad a la producción de unos 100 productos químicos distintos entre tensioactivos (catiónicos y aniónicos), polímeros y compuestos de química fina. Todos estos productos se obtienen siguiendo el mismo esquema de fabricación: reacción química de las materias primas en reactores universales de tipo *batch*, seguido de un proceso de secado, escamado y/o molienda (Cromogenia Units, 2022).

Los productos fabricados son analizados en el laboratorio de control de calidad de la propia empresa, con el fin de asegurar que las reacciones están teniendo lugar de forma satisfactoria y alcanzar los valores óptimos de los parámetros de interés de cada uno de los productos.

En los últimos años se han centrado en la fabricación de policarbonatos (PC), de los cuales se producen unas 500 toneladas al año. Sin embargo, en la actualidad los productos más demandados son el cloruro de dialildimetilamonio (monómero cuya estructura química se muestra en la Figura 1) y sus polímeros derivados. Su éxito se debe a que está destinado al tratamiento de aguas.

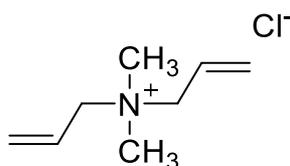


Figura 1. Estructura química del cloruro de dialildimetilamonio (monómero).

Además, esta empresa tiene un departamento de I+D+i, el cual se encarga de adaptar y optimizar los procedimientos de síntesis de los productos a las nuevas necesidades, con el fin de obtener productos de mayor calidad a través de procesos más sostenibles.

3. INTRODUCCIÓN

3.1. Polímeros

Los polímeros están compuestos de cadenas muy largas de átomos de carbono enlazados con grupos laterales de varios átomos (O, Cl, etc.) o grupos orgánicos (Callister, 2016).

Estas macromoléculas están formadas por unidades repetitivas muy pequeñas, que se denominan monómeros. Estas unidades repetitivas se unen unas a otras mediante enlaces covalentes por un proceso que se denomina polimerización. Cuando todas las unidades repetitivas son del mismo tipo, se denominan homopolímeros y cuando son de dos o más clases, copolímeros.

Las características físicas de los polímeros dependen de su peso molecular, de su forma y de la estructura que adquieren las cadenas de las unidades repetitivas, por lo que es importante diferenciar entre:

- Polímeros lineales, aquellos en los que las unidades monoméricas se unen unas a otras formando cadenas sencillas, estas pueden unirse entre sí mediante fuerzas de Van der Waals.
- Polímeros ramificados, aquellos cuya cadena principal está conectada lateralmente con otras cadenas secundarias como resultado de las reacciones locales que ocurren durante la síntesis del polímero.
- Polímeros entrecruzados, aquellos en los que las cadenas lineales adyacentes se unen transversalmente en varias posiciones mediante enlaces covalentes. El entrecruzamiento se realiza durante la síntesis o por reacciones químicas irreversibles que normalmente ocurren a elevada temperatura.
- Polímeros reticulados, aquellos cuya unidad monomérica tiene tres enlaces covalentes activos, forman redes tridimensionales en lugar de cadenas lineales.

En la Figura 2 se puede observar la estructura de los distintos tipos de polímeros.

de tensioactivos pertenecen los detergentes sintéticos, los jabones y los agentes espumantes, entre otros.

- Tensioactivos catiónicos, son aquellos en los que la parte hidrofílica está cargada positivamente y tienen un anión, generalmente del tipo halogenuro. Estos tensioactivos se utilizan como bactericidas, como agentes antiestáticos y como inhibidores de la corrosión.
- Tensioactivos no iónicos, son aquellos en los que la parte hidrofílica está formada por grupos hidrófilos del tipo alcohol, fenol o amida y la parte hidrófoba está formada por un grupo alquilo o alquil benceno. Este grupo se utiliza como materia prima en la industria de la agricultura curtido, textil, pinturas en emulsión y limpiadores.
- Tensioactivos anfóteros, es el resultado de la combinación de los caracteres aniónico y catiónico en una misma molécula. Están formados por una cadena alquílica y un nitrógeno cuaternario, conteniendo un radical aniónico. Se utilizan sobre todo en cosmética.

En contacto con el agua, los tensioactivos se orientan de forma que, la parte hidrófila se mantiene en contacto con el agua y la parte hidrófoba migra hacia la superficie. Cuando se alcanza una concentración determinada de tensioactivo, la capa superficial se rompe en unidades más pequeñas, micelas, que crecen rápidamente y se multiplican al aumentar la concentración del tensioactivo. Esta concentración se denomina concentración crítica y depende del tipo, tamaño y contraión de la parte hidrofílica del tensioactivo, y de la longitud y ramificación de la parte hidrófoba (Pacheco, 2005).

Las micelas son partículas en las que la parte hidrofóbica de su estructura, al ser repelida por el agua, se sitúa en el interior mientras que la parte hidrofílica se coloca en el exterior de la micela, de forma que puede interaccionar con las moléculas del agua y los iones positivos del medio. En la Figura 4 se muestra la estructura de las micelas (Ege, 2008).

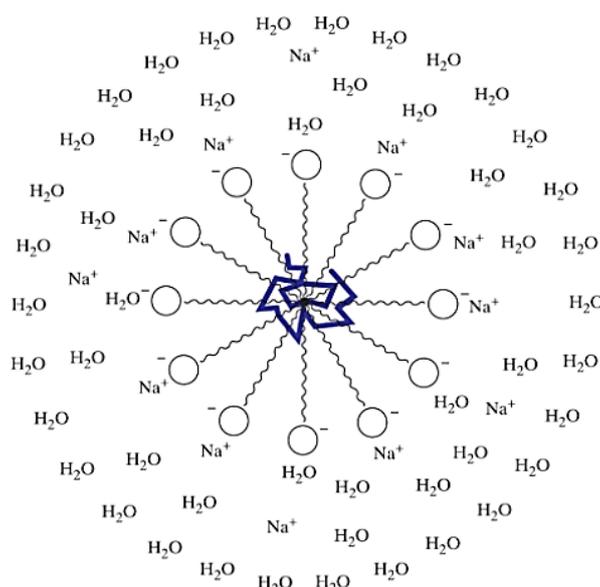


Figura 4. Estructura de una micela solubilizando una partícula de grasa (Ege, 2008).

En una solución acuosa, un tensioactivo tenderá a formar micelas cuando se encuentre con partículas/moléculas apolares. Esto se debe a que las cadenas hidrófobas del tensioactivo interaccionarán con dichas partículas, de forma que las rodearán dejándolas atrapadas en su interior, ya que la parte hidrófila del tensioactivo tenderá a estar en contacto con el agua. En consecuencia, los tensioactivos se utilizan habitualmente en el tratamiento de aguas y como agentes desengrasantes.

3.3. Tensioactivos en el tratamiento de aguas

El tratamiento de las aguas residuales es de gran importancia, ya que reduce los niveles de contaminación de las mismas, evitando así los consecuentes problemas de salud e impactos medioambientales.

Las aguas residuales pueden contener partículas orgánicas e inorgánicas tales como metales, sólidos en suspensión, etc. El método más utilizado para eliminar estas partículas es la coagulación/floculación. Este método se basa en la adición de un coagulante/floculante, el cual provoca que las partículas se agreguen o aglomeren formando partículas de mayor tamaño que sedimentan, lo que permite sanear las aguas. Los coagulantes utilizados suelen ser sales de metales, pero la aplicación de este método ha disminuido por las grandes cantidades de coagulante necesarias (Lee et al., 2014).

Actualmente, los coagulantes de sales metálicas han sido sustituidos por los polímeros. Entre las ventajas de estos últimos destacan que: son solubles en sistemas acuosos y no afectan al pH del medio. Además, en pequeñas cantidades son muy eficientes, es decir, los flóculos formados son más grandes y sedimentan fácilmente. En consecuencia, los polímeros presentan las siguientes ventajas sobre el uso de los coagulantes de sales metálicas: se necesita una menor cantidad, el volumen de lodo generado es menor, el aumento de la carga iónica del agua tratada es menor, así como el nivel de aluminio también es menor y es menos costoso (Bolto & Gregory, 2007) (Lee et al., 2014).

Como se ha explicado en apartados anteriores, los polímeros pueden variar en peso molecular, estructura, cantidad y tipo de carga, siendo esta última el parámetro que determina la eficiencia del proceso de floculación.

3.4. Monómero: cloruro de dialildimetilamonio

El cloruro de dialildimetilamonio fabricado en Arteixo Química se forma mediante la reacción de cloruro de alilo con dimetilamina (ver Figura 5). Este compuesto se utiliza como monómero, pues tiene dos enlaces alquilo, los cuales pueden formar, a través de diferentes reacciones, homopolímeros lineales y copolímeros. Tras la síntesis del monómero, se ajustan los parámetros que describen en el apartado 5.1. para asegurar su calidad.

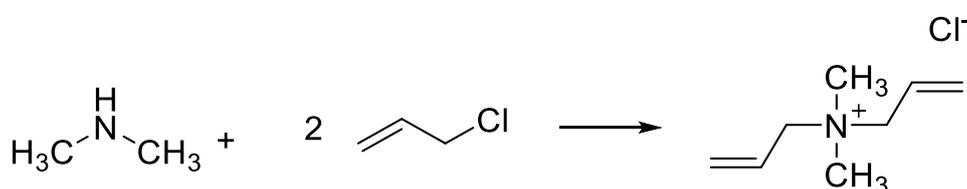


Figura 5. Reacción de síntesis del cloruro de dialildimetilamonio.

El cloruro de dialildimetilamonio puede ser comercializado como tal, aunque, en Arteixo Química, lo más habitual es que se utilice como monómero en distintas reacciones de polimerización. Los polímeros derivados del cloruro de dialildimetilamonio son los productos más demandados de esta planta de producción por su aplicación en el tratamiento de aguas.

3.5. Polímeros formados a partir del cloruro de dialildimetilamonio

Los polímeros sintetizados a partir del cloruro de dialildimetilamonio se forman mediante una reacción de polimerización por adición, también conocida como reacción en cadena. La polimerización por adición es un proceso en el cual los monómeros se van uniendo uno a uno, a modo de cadena, para formar una macromolécula lineal. La composición de la molécula resultante es un múltiplo exacto del monómero reactivo original (Callister, 2016).

En la polimerización por adición se distinguen tres etapas: iniciación, propagación y terminación, las cuales se describen a continuación (González-Viñas & Manzini, 2003):

- La etapa de iniciación consiste en la formación del monómero radical. El monómero presenta en su estructura dos dobles enlaces que, mediante la acción de un agente iniciador, pueden formar radicales, dando así lugar a un centro que es capaz de propagarse. La polimerización por adición del cloruro de dialildimetilamonio da lugar a la formación de anillos de pirrolidina sustituidos, cuya estructura se muestra en la Figura 6. Esta estructura de naturaleza catiónica es la unidad que se repite en las cadenas del polímero.

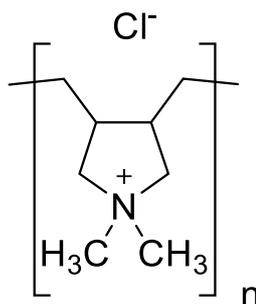


Figura 6. Estructura básica de los polímeros derivados del cloruro de dialildimetilamonio.

- Durante la etapa de propagación, la polimerización avanza rápidamente según el mecanismo radical. Esta etapa representa el crecimiento de la molécula debido a la unión de los monómeros para dar lugar a la cadena molecular del polímero.
- La terminación de la polimerización puede ser de dos formas. Por un lado, los extremos activos de dos cadenas pueden reaccionar entre sí formando una molécula no reactiva y, por otro lado, el extremo activo de una cadena puede reaccionar con el iniciador u otra especie que tenga un enlace activo simple.

Las velocidades de las distintas etapas de la reacción de polimerización determinan el peso molecular, por lo que su control durante la fabricación de los polímeros permite obtener el peso molecular deseado.

A partir del cloruro de dialildimetilamonio se sintetizan varios tipos de polímeros. Estos se clasifican según el porcentaje de residuo sólido (que hace referencia a la cantidad de materia activa que posee, lo que determina su actuación) y su viscosidad. Estos parámetros serán los que se deba tener en cuenta para su aplicación. En cuanto al pH, todos ellos deben ajustarse al intervalo de 4–7, que es el intervalo establecido por la Norma UNE-EN 1408 (AENOR, 2008).

4. OBJETIVOS

Como ya se mencionó anteriormente, Arteixo Química se dedica a la producción de una gran variedad de polímeros y otros productos de química fina, por lo que la actividad desarrollada por su laboratorio de control de calidad es de gran importancia.

Este trabajo se centra en el análisis y caracterización del cloruro de dialildimetilamonio (monómero) y de los polímeros sintetizados a partir del mismo, por lo que se han fijado los siguientes objetivos para conseguirlo:

- Determinar, durante la síntesis del cloruro de dialildimetilamonio, el contenido de impurezas volátiles mediante cromatografía de gases por espacio de cabeza (HS-GC) y, después de la síntesis, el porcentaje de residuos sólidos, el pH y el índice de neutralización para realizar su ajuste. Y, en el producto final, determinar, además de los parámetros ya mencionados, el contenido en cloruro total, el contenido en cloruro sódico y el color.
- Determinar, durante la síntesis de los diferentes polímeros el contenido de cloruro de dialildimetilamonio residual mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con detector de IR. Y, durante el ajuste de los polímeros y en el producto final, determinar el porcentaje de residuos sólidos, el pH y la viscosidad.

5. ANÁLISIS DE CONTROL DEL PROCESO DE SÍNTESIS Y ANÁLISIS FINALES

En este apartado se describen los parámetros que se analizan en la síntesis del cloruro de dialildimetilamonio y en la de sus polímeros derivados utilizando para ello técnicas como cromatografía de gases en espacio de cabeza (CG-HS) y cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). También se describen los parámetros que se ajustan una vez terminadas las síntesis de los productos y los analizados en los productos finales. Además, se incluyen los procedimientos seguidos para determinar cada parámetro.

5.1. Análisis del cloruro de dialildimetilamonio

Para asegurar la calidad del cloruro de dialildimetilamonio, durante su síntesis, se determina la cantidad de impurezas volátiles. Una vez alcanzado un nivel bajo de impurezas, se procede a realizar el ajuste del monómero y para ello se determinan: el porcentaje de residuo sólido, el pH y el índice de neutralización. Estos parámetros se ajustan para que el producto final cumpla unas especificaciones. Por lo tanto, en el producto final se determinan: las impurezas volátiles, el porcentaje de residuo sólido, el pH, el índice de neutralización, el contenido de cloruro total, el contenido de cloruro sódico y el color.

En este apartado se describen los procedimientos seguidos para determinar dichos parámetros y la importancia de su análisis.

5.1.1. Determinación del contenido de impurezas volátiles

Fundamento del método

Durante la síntesis del monómero es necesario controlar el contenido de cloruro de alilo, que permanece sin reaccionar, y el contenido de los subproductos (*N,N*-dimetilalilamina y alcohol alílico) que se forman durante la reacción (ver Figura 7). La determinación de estos compuestos se realiza mediante cromatografía de gases (CG).



Figura 7. Estructuras moleculares de las impurezas volátiles de cloruro de dialildimetilamonio.

La CG es una técnica que se emplea para la separación de compuestos volátiles, ya que la separación de los mismos se basa en la diferencia de los puntos de ebullición de los analitos y de sus interacciones con la fase estacionaria (Polo Díez, 2015).

El cromatógrafo de gases está compuesto por:

- Botella de gas portador. La función del gas portador es transportar los componentes de la muestra a través de la columna.
- Horno, contiene a la columna. Su función es mantener, controlar y modificar la temperatura de la separación cromatográfica.
- Columna, contiene a la fase estacionaria, que es la encargada de producir la separación de los componentes de la muestra.
- Sistema de inyección en espacio de cabeza (HS)
- Detector de ionización de llama (FID).
- Sistema de registro y control de datos.

En la Figura 8 se muestra un esquema de los componentes del cromatógrafo de gases.

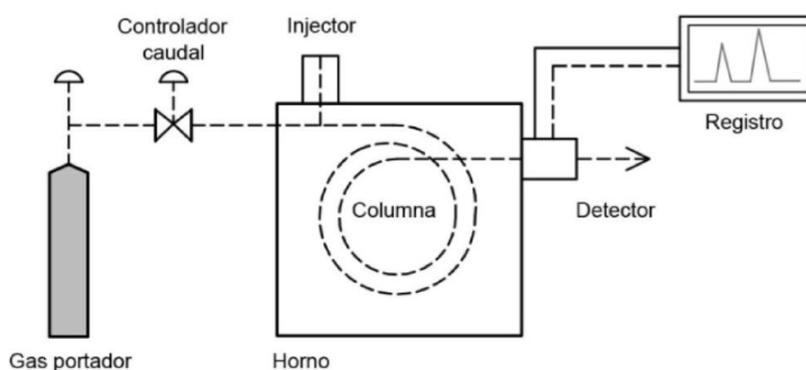


Figura 8. Componentes de un cromatógrafo de gases (Polo Díez, 2015).

Por lo tanto, la muestra a analizar se introduce en un vial cerrado que se somete a una cierta temperatura a la cual se volatilizan los diferentes compuestos de la muestra. Estos compuestos entran en equilibrio con la muestra. El volumen de gas en contacto con la muestra se denomina espacio de cabeza y da nombre al sistema de inyección. La inyección de los compuestos volátiles en la columna se hace mediante una jeringa automática y estos son arrastrados por el gas portador. La columna contiene la fase estacionaria, por lo que los analitos irán pasando a través de ella a mayor o menor velocidad dependiendo de su interacción con la fase estacionaria. Al salir de la columna los analitos se dirigen al FID. Este está formado por un colector que actúa como cátodo y un quemador con llama de H₂/aire que actúa como ánodo. Su funcionamiento es el siguiente: el eluyente entra en el quemador, se produce la pirólisis de los analitos en la llama dando lugar a la producción de iones y electrones que son recogidos por el colector. De esta forma, se genera una corriente eléctrica entre la punta del quemador y el electrodo colector. Esta corriente eléctrica es registrada por el software, el cual proporciona el cromatograma en el que se observan los distintos picos de los compuestos volátiles de la muestra (Polo Díez, 2015).

Procedimiento experimental

Las impurezas de la muestra se determinaron por CG-HS, siendo el detector utilizado del tipo FID. En la Imagen 1 se muestra el equipo que se utilizó.

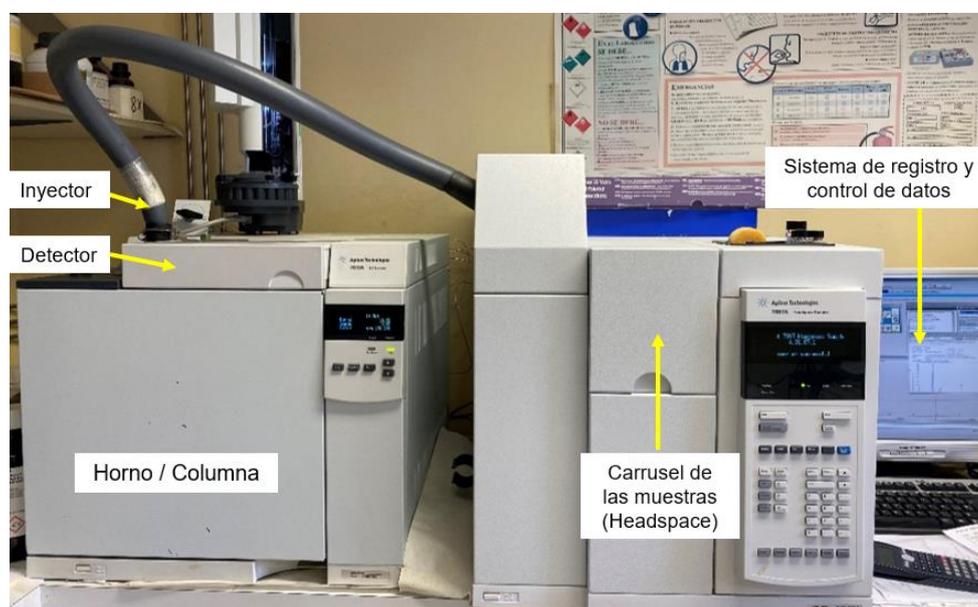


Imagen 1. CG-HS (marca Agilent Technologies) utilizado en el laboratorio de Arteixo Química.

Antes de proceder a analizar las muestras se acondicionó el sistema, para ello, se seleccionó en el software del equipo el método correspondiente.

Una vez acondicionado el sistema, se pesó, en un vial de vidrio de encapsular una cantidad de muestra, se encapsuló y se colocó en el carrusel del cromatógrafo. En el software se seleccionó el método adecuado para analizar las muestras de cloruro de dialildimetilamonio y comenzó la determinación.

Resultados y discusión

Las determinación de las impurezas volátiles del cloruro de dialildimetilamonio permite realizar un seguimiento de la reacción y mantener los niveles de estas impurezas bajos para que no afecten a la calidad del producto final.

Las impurezas que se determinan son: el cloruro de alilo, el alcohol alílico y la *N,N*-dimetilalilamina y se analizan en las siguientes etapas del proceso:

- Después de la primera adición de cloruro de alilo.
- Después de la segunda adición de cloruro de alilo.
- Después de la etapa de destilación y purificación.
- En el producto final.

Una vez analizada cada muestra y obtenido el cromatograma correspondiente (ver Figura 9) se procede a su interpretación.

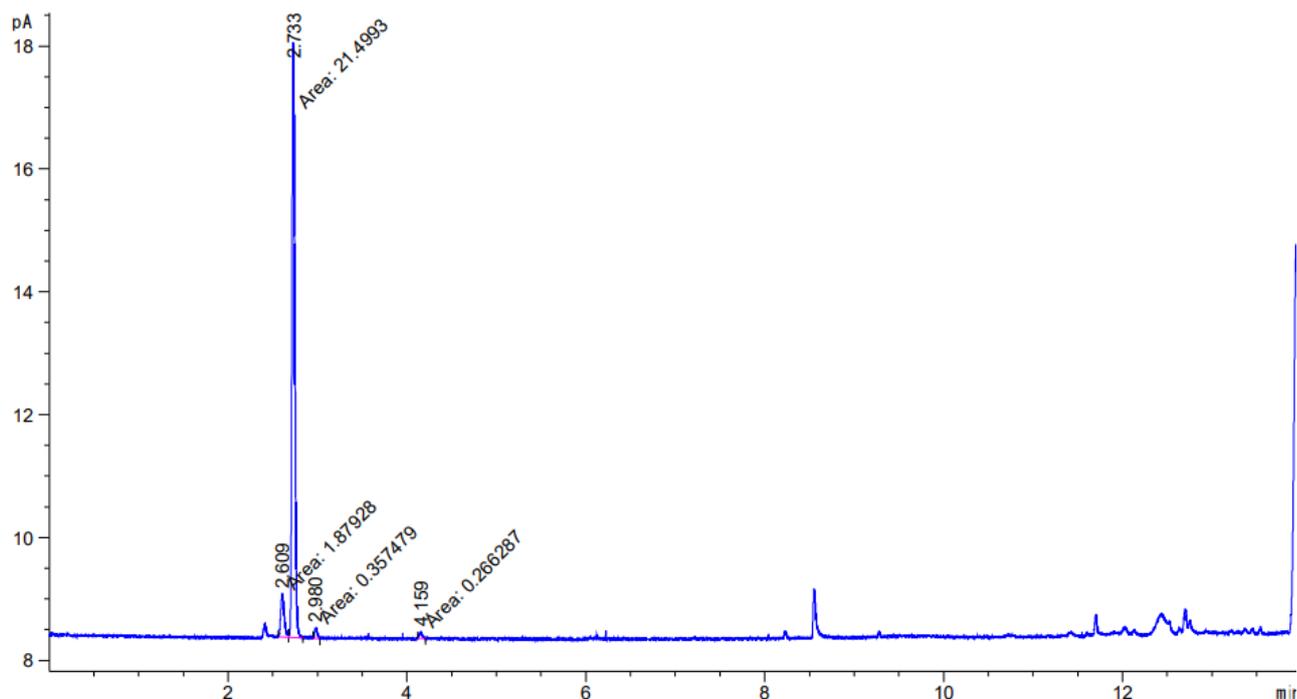


Figura 9. Cromatograma de una muestra final de cloruro de dialyldimetilamonio.

En primer lugar, se identifican los picos correspondientes a cada una de las impurezas sabiendo que el tiempo de retención del cloruro de alilo es 2,6 minutos, el del alcohol alílico, 2,7 minutos y el de la dimetilalilamina, 2,9 minutos. Además, también se identifica una impureza que aparece a un tiempo de retención de 4 minutos. Aunque se desconoce la identidad de esta última impureza, esta se debe cuantificar ya que en mucha cantidad afecta a la reacción y a la calidad del producto final.

Tras identificar los picos correspondientes a cada tiempo de retención se procede a realizar su integración, de esta forma, se obtiene el área correspondiente a cada uno. Este valor de área hay que referirlo a la muestra al 100%, para ello, se debe tener en cuenta tanto la masa de muestra analizada como el porcentaje de residuos sólidos de dicha muestra.

Al comparar los resultados obtenidos en cada etapa se observa que a medida que el proceso avanza la cantidad de impurezas disminuye y que tras las etapas de destilación y purificación se reducen considerablemente. De esta forma, en el producto final estas impurezas se encuentran en una cantidad muy baja, dentro de los límites de especificación.

5.1.2. Determinación del porcentaje de residuos sólidos

Fundamento del método

El contenido de residuos sólidos es un parámetro que se analiza tras la síntesis del monómero para ajustar el monómero y también se determina en el producto final. Este parámetro es útil para determinar la pureza del compuesto, ya que la presencia de impurezas (sales) presentes en el monómero pueden afectar a su calidad, rendimiento y a la eficacia del proceso de polimerización o uso posterior.

El porcentaje de residuos sólidos se determina sometiendo la muestra a un tratamiento térmico en una termobalanza hasta que el peso del residuo se mantenga constante. La temperatura a la que se somete el monómero es de 105 °C.

Procedimiento experimental

En primer lugar, se seleccionó en la termobalanza (ver Imagen 2) la temperatura adecuada (105 °C). Después se colocó en el soporte de la termobalanza un platillo de aluminio y un filtro y se taró. Con una pipeta Pasteur se depositó sobre el filtro una cantidad determinada de muestra, se bajó la tapa y se pulsó START en el software del ordenador conectado a la termobalanza.



Imagen 2. Termobalanza (marca A&D, modelo MX-50) utilizada en el laboratorio de Arteixo Química.

En este momento la termobalanza empezó a calentarse a la temperatura indicada y comenzó a secar la muestra al mismo tiempo que fue midiendo la masa. La determinación del residuo sólido finalizó cuando la masa se mantuvo constante, este valor corresponde con la masa de residuo seco. El software de la termobalanza proporcionó directamente el porcentaje de residuos sólidos de la muestra.

Resultados y discusión

La muestra del cloruro de dialildimetilamonio se somete a un tratamiento térmico de 105 °C, a esta temperatura, la pérdida de peso de la muestra se debe a la pérdida del agua que contiene la muestra. Por lo tanto, el porcentaje de residuo seco hace referencia a la cantidad de residuos no volátiles que contiene la muestra.

El software de la termobalanza proporciona la curva de pérdida de peso y el porcentaje de residuo seco final (ver Figura 10).

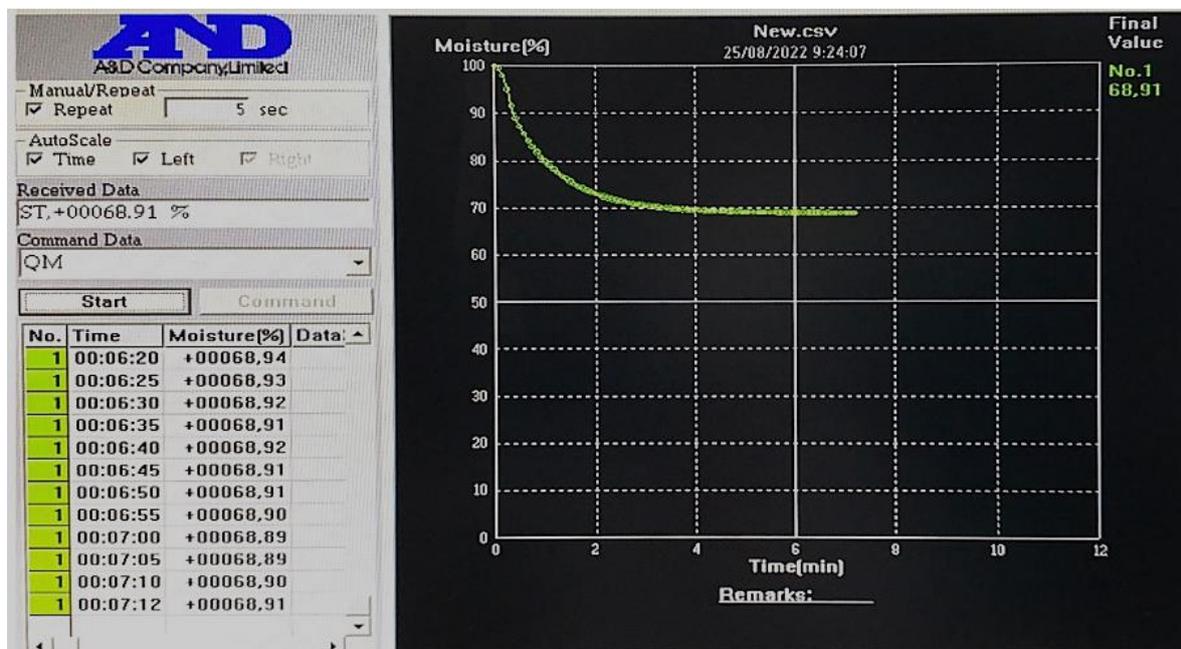


Figura 10. Representación gráfica de la pérdida de humedad del monómero.

La Figura 10 corresponde al análisis de una muestra de cloruro de dialildimetilamonio en el proceso de ajuste, ya que el residuo obtenido para esta es de 68,91 %.

El cloruro de dialildimetilamonio se ajusta tantas veces como sea necesario para que el porcentaje de residuo seco de la muestra final se encuentre dentro del intervalo de 64–66 %.

5.1.3. Determinación del pH al 100% y al 8%

Fundamento del método

El pH es una medida que se utiliza para determinar el grado de acidez o alcalinidad de una disolución y se determina como el logaritmo negativo en base 10 de la concentración de iones H^+ . El valor del pH debe ajustarse durante el proceso de ajuste del monómero, ya que este determinará su efectividad a la hora de utilizarlo en las posteriores reacciones de polimerización. Este parámetro se determina utilizando un pH-metro (ver Imagen 3).



Imagen 3. pH-metro (marca CRISON Basic 20) utilizado en el laboratorio de Arteixo Química.

El pH-metro está formado por una unidad potenciométrica y un electrodo de vidrio combinado, que incorpora tanto el electrodo de vidrio como el electrodo de referencia (Ag/AgCl). En el extremo inferior del electrodo se sitúa un bulbo de vidrio fino, que es la parte sensible del electrodo. El vidrio está formado por una red irregular de tetraedros de SiO_4 unidos mediante átomos de oxígeno y coordinados a estos se encuentran iones como el Li^+ , Na^+ , K^+ , etc. que pueden moverse a través de la red del silicato. Las superficies, tanto interna como externa del bulbo, se hinchan cuando absorben agua, de forma que los cationes metálicos situados en las regiones hidratadas del gel de la membrana difunden, pasando del vidrio a la disolución. Al mismo tiempo, los H^+ de la disolución pueden difundirse hacia el interior de la membrana y, de esta forma, se establece un equilibrio de intercambio iónico. Este electrodo de vidrio responde selectivamente a los iones H^+ , ya que sólo los H^+ se enlazan a la capa hidratada del gel. El pH-metro proporciona directamente el valor del pH de la muestra analizada (Harris, 2016).

Procedimiento experimental

En primer lugar, se calibró el pH-metro. Para ello, primero se cambió la disolución del interior del electrodo y después se limpió con agua destilada y se secó con un papel. A continuación, se seleccionó en el pH-metro el método de calibración y se midieron los patrones de pH 4.00, 7.00 y 9.21 (entre cada medida se limpió el electrodo con agua destilada y se secó). Una vez finalizada la calibración se comprobó que el electrodo leía correctamente uno de los patrones.

Para medir el pH al 100% del monómero se vertió en un vaso de precipitados de 50 ml la cantidad suficiente de la muestra para cubrir el electrodo. Se colocó una barra magnética en el vaso y se agitó la muestra unos segundos. A continuación, se sumergió el electrodo y se midió el pH.

Para determinar el pH al 8%, se pesó en un vaso de precipitados de 50 ml una cierta cantidad de la muestra y se añadió un volumen determinado de agua destilada, se agitó la mezcla hasta su homogenización y, a continuación, se colocó el electrodo en la disolución y se midió el pH.

Resultados y discusión

El pH es un parámetro que determina la efectividad de las reacciones de polimerización, ya que la formación de los radicales libres ocurre a determinados rangos de pH. Por lo tanto, el pH del monómero debe ajustarse a un intervalo adecuado.

El pH se determina al 100% y al 8% y a ambas concentraciones se debe encontrar en el intervalo de pH: 4–7.

5.1.4. Determinación del índice de neutralización

Fundamento del método

El índice de neutralización permite evaluar el contenido en aminos que contiene el monómero y se evalúa mediante volumetría ácido-base. La valoración consiste en el desplazamiento de la base débil del clorhidrato de la amina por una base fuerte, NaOH,

generándose así NaCl. Este parámetro se determina después de la síntesis del monómero y en el producto final.

Procedimiento experimental

En primer lugar, se colocó, de lado del pH-metro, un soporte y, en él se sujetó una bureta con la disolución de NaOH a utilizar. El montaje realizado se muestra en la Imagen 4.



Imagen 4. Montaje realizado para determinar el índice de neutralización.

A continuación, en un vaso de precipitados de 150 ml se pesó una cierta cantidad de muestra y se le añadió un determinado volumen de agua destilada. Se colocó una barra magnética en el vaso y se agitó hasta que la muestra se disolvió. Después, se colocó el electrodo limpio y seco en la disolución de forma que cubriese todo el electrodo y se midió el pH en continuo. Se apuntó el valor de pH inicial una vez este se estabilizó.

Para la neutralización se fue añadiendo, desde la bureta, la disolución de NaOH gota a gota hasta alcanzar un pH igual a 7. Una vez alcanzado este pH, se continuó añadiendo la disolución de NaOH gota a gota hasta que el pH fue igual o ligeramente superior a 10 y se anotó el volumen necesario para ello.

Resultados y discusión

El volumen de la disolución de NaOH añadido desde pH 7 hasta pH 10 es el volumen necesario para la neutralización de la muestra y este hace referencia al contenido en clorohidrato de la amina que contiene el monómero.

Este parámetro debe ser inferior a 0,8 ml para cumplir con las especificaciones.

5.1.5. Determinación del contenido de cloruro total

Fundamento del método

El contrián del monómero, el ion cloruro, es un parámetro que se evalúa únicamente en la muestra final, ya que es un valor que los clientes desean conocer.

El contenido de cloruros del monómero se determina mediante una valoración potenciométrica con nitrato de plata (valoración argentométrica) utilizando un valorador automático.

El valorador automático utilizado se muestra en la Imagen 5 y está formado por: un electrodo de Ag/AgCl que actúa como indicador, ya que es un electrodo selectivo de cloruros, un agitador y una bureta dosificadora conectada a la botella de AgNO₃.

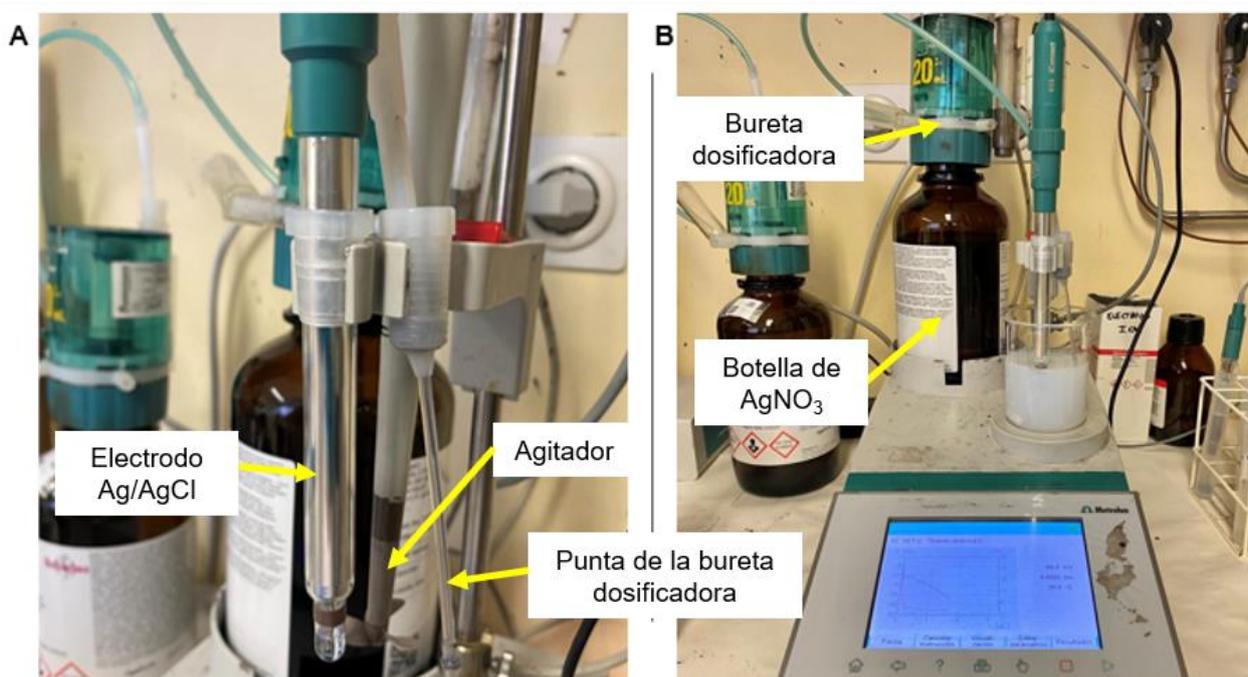
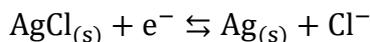


Imagen 5. Valorador automático (marca Metrohm, modelo 916 Ti-Touch) para determinar el %Cl⁻ utilizado en el laboratorio de Arteixo Química.

El electrodo de plata/cloruro de plata está formado por un hilo de plata sumergido en una disolución saturada en AgCl y KCl, cuyo potencial está determinado por la siguiente semirreacción (Harris, 2016):



Este potencial es proporcional al logaritmo negativo de la actividad de los iones cloruro ($p\text{Cl}$) de la muestra analizada.

El valorador automático mide el potencial de la disolución de la muestra a medida que va añadiendo nitrato de plata y, además, permite realizar un seguimiento de la valoración, ya que muestra la curva de valoración a medida que esta va progresando. La curva de valoración es una representación en un sistema de coordenadas que tiene como eje de abscisas el volumen de AgNO_3 añadido y, como eje de ordenadas, el potencial. El punto final de la valoración se detecta por un cambio brusco del potencial. Por lo tanto, el volumen de AgNO_3 necesario para producir este cambio brusco, será el que permita calcular la cantidad de ion cloruro de la muestra analizada, este valor es proporcionado directamente por el valorador pero se calcularía de la siguiente forma:

$$\% \text{Cl}^{-} = \frac{V \cdot N \cdot 35,46}{10 \cdot W}$$

Donde:

V (ml): volumen de valorante consumido en el punto final.

N: normalidad del valorante (disolución de AgNO_3).

W (g): masa de la muestra pesada.

Procedimiento experimental

En primer lugar, se preparó el valorador, para ello se colocaron: el agitador, el electrodo y la punta de la bureta, en un vaso de precipitados vacío, y se seleccionó en el valorador la opción de "preparar". Con esta acción se consiguió dejar libre de burbujas la bureta, ya que esta se rellenó y vació completamente. Una vez terminada la preparación, se limpiaron los tres elementos con agua destilada y se secaron con un papel.

A continuación, en un vaso de precipitados de 150 ml, se pesó una cierta cantidad de la muestra del monómero y se añadió un determinado volumen de agua destilada. Se colocó una barra magnética en el vaso y se agitó hasta que se disolvió totalmente.

Finalmente, se colocó el vaso con la muestra disuelta en el valorador y se introdujo en el software: la referencia de la muestra, el peso equivalente del ion cloruro (35,5 g/mol) y la masa de la muestra pesada (g). La valoración con el nitrato de plata comenzó automáticamente.

Resultados y discusión

Una vez finalizada la valoración, el software del valorador proporciona: el porcentaje de cloruros presentes en la muestra, el volumen de AgNO_3 consumido y la representación gráfica de la curva de la valoración; en la cual se representa el potencial detectado frente al volumen de valorante añadido (ver Figura 11). El porcentaje de cloruro total determinado en las muestras finales del cloruro de dialildimetilamonio debe encontrarse en el intervalo de 14,5–15,3 % para cumplir con las especificaciones.

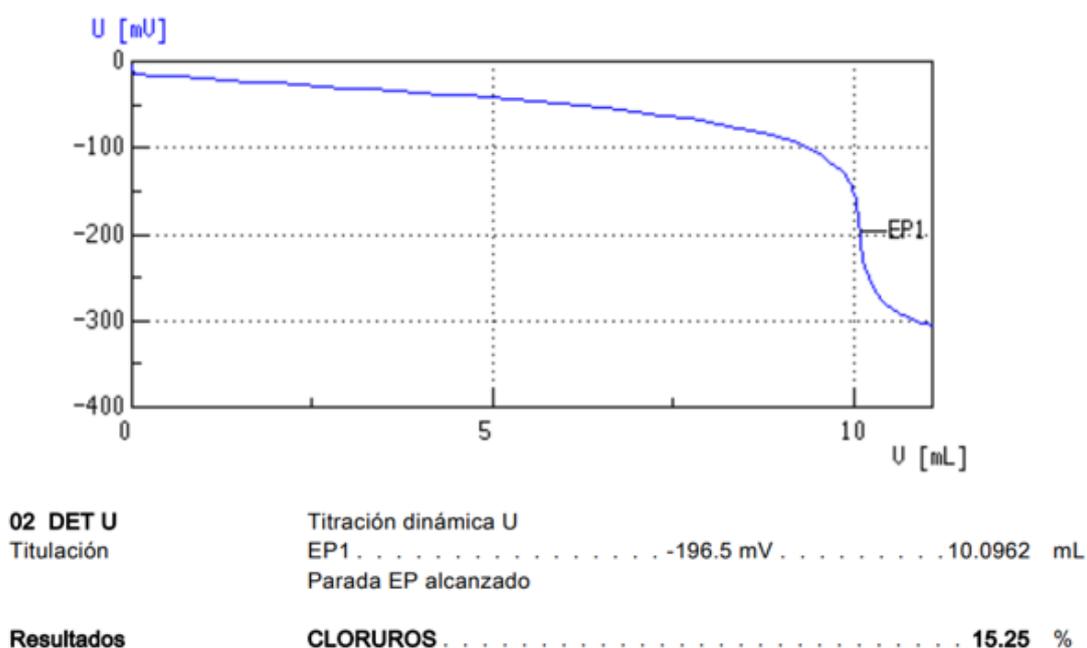


Figura 11. Información obtenida en el software del valorador automático para la determinación del % Cl.

5.1.6. Determinación del contenido de cloruro sódico

Fundamento del método

El cloruro sódico se forma durante la síntesis del monómero, por lo que es importante determinar su contenido en las muestras finales, ya que la cantidad del mismo puede afectar a la viscosidad de los polímeros que se formen a partir de él.

El contenido de cloruro sódico se determina mediante una valoración termométrica empleando un electrodo selectivo de Na^+ . Este tipo de valoraciones se basan en el principio de cambio de entalpía (ΔH), pues toda reacción química tiene asociado un cambio de entalpía que provoca un cambio de temperatura. Este cambio de temperatura puede registrarse con un termistor (Metrohm, 2022).

En la Imagen 6 se muestra el valorador automático utilizado en el laboratorio.

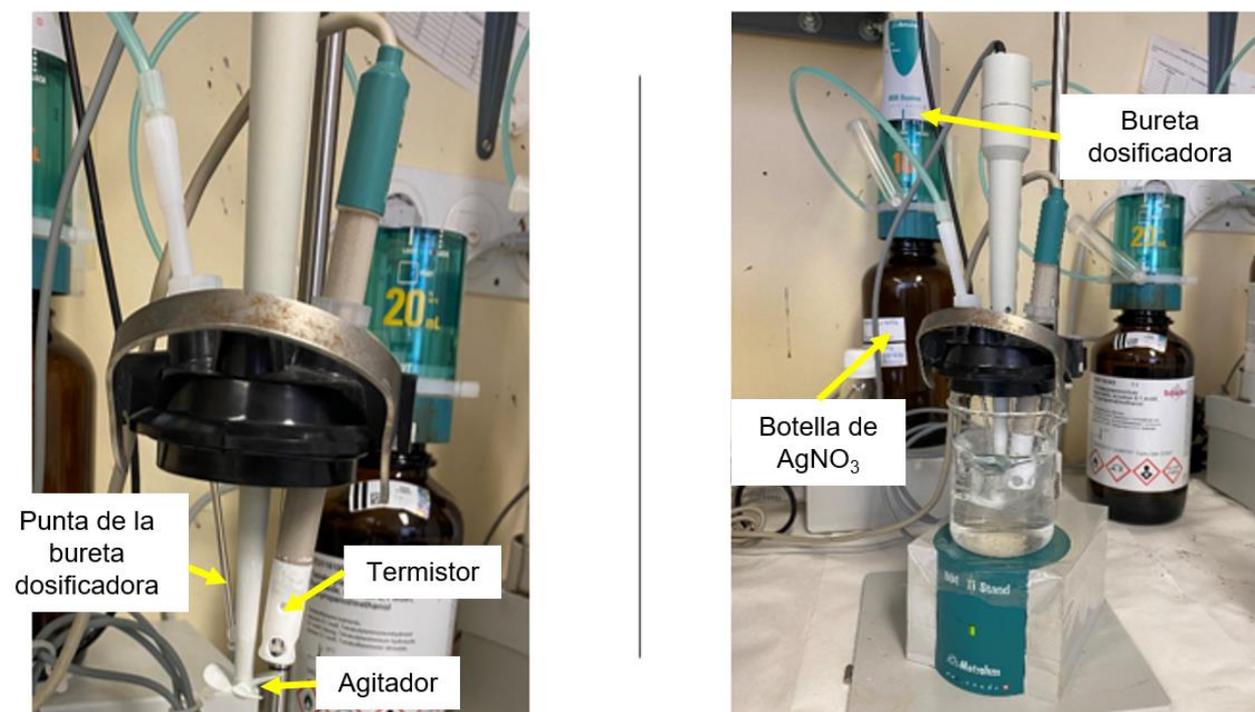
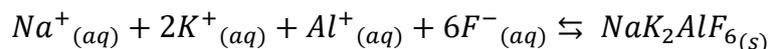


Imagen 6. Valorador automático termométrico (marca Metrohm, modelo 804) para determinar el %NaCl en el laboratorio de Arteixo Química.

Para determinar el porcentaje de cloruro sódico se diluye una cierta cantidad de muestra en agua y se añade un agente complejante ($\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$), como valorante se utiliza una disolución de nitrato de aluminio y nitrato de potasio.

Durante la valoración, el valorante se agrega a una velocidad constante, de forma que el sodio presente en la muestra va reaccionando exotérmicamente con el aluminio y

formando un precipitado de NaK_2AlF_6 (hexafluoroaluminato de sodio dipotásico) en presencia de un exceso de K^+ y F^- . La reacción que tiene lugar es la siguiente:



La temperatura, registrada por el termistor, aumenta con la adición del valorante mientras que aún hay iones sodio sin reaccionar. Cuando se consume todo el analito, la temperatura disminuye debido a la dilución de la solución con el valorante, lo que indica el punto final de la valoración. En consecuencia, el aumento de la temperatura es proporcional a la cantidad de sodio presente en la muestra.

El valorador automático proporciona directamente el porcentaje de cloruro sódico que contiene la muestra, además de que permite seguir gráficamente la valoración.

Procedimiento experimental

En primer lugar, se preparó el valorador, para ello, se colocó el agitador, el termistor con el electrodo y la punta de la bureta en un vaso de precipitados vacío, y se seleccionó en el software del ordenador la opción de dosificar y preparar. Al igual que en el valorador anterior, de esta forma se consiguió eliminar las burbujas de la bureta. Una vez terminada la preparación, se limpiaron los elementos con agua destilada y se secaron con papel.

A continuación, en un vaso de precipitados de 150 ml se pesó una cierta cantidad de muestra, se añadió un volumen de agua destilada y el agente complejante ($\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$). Se colocó el vaso con la mezcla en el valorador automático y, en el software del ordenador, se introdujo: la referencia de la muestra y su pesada y se pulsó START. La valoración se realizó de forma automática y al terminar el software proporcionó el % de NaCl de la muestra directamente.

Resultados y discusión

Durante la síntesis del cloruro de dialildimetilamonio se genera NaCl, entre otras impurezas. La cantidad de NaCl presente en el monómero se determina en las muestras finales y no debe superar un cierto valor, ya que, en ese caso, afectaría a la viscosidad de los polímeros sintetizados a partir de ese monómero.

Los polímeros sintetizados a partir del cloruro de dialildimetilamonio están formados por cadenas de una unidad repetitiva cargada positivamente. Estas cargas positivas se repelen, por lo que las cadenas se extienden y ocupan más espacio (mayor volumen hidrodinámico). De esta forma, el polímero tiene una determinada viscosidad. Sin embargo, una cantidad de NaCl elevada hace que las cargas del polímero se neutralicen, por lo que no existen fuerzas repulsivas y las cadenas se pueden plegar como consecuencia de nuevas interacciones intermoleculares. Esto hace que las cadenas se enrollen disminuyendo así el volumen hidrodinámico y, en consecuencia, la viscosidad (Velázquez García, 2011).

El software del valorador automático proporciona la siguiente información (ver Figura 12): la curva de valoración, el volumen de valorante consumido y el porcentaje de cloruro sódico presente en la muestra. El contenido de NaCl debe ser inferior al 2% para cumplir con las especificaciones.

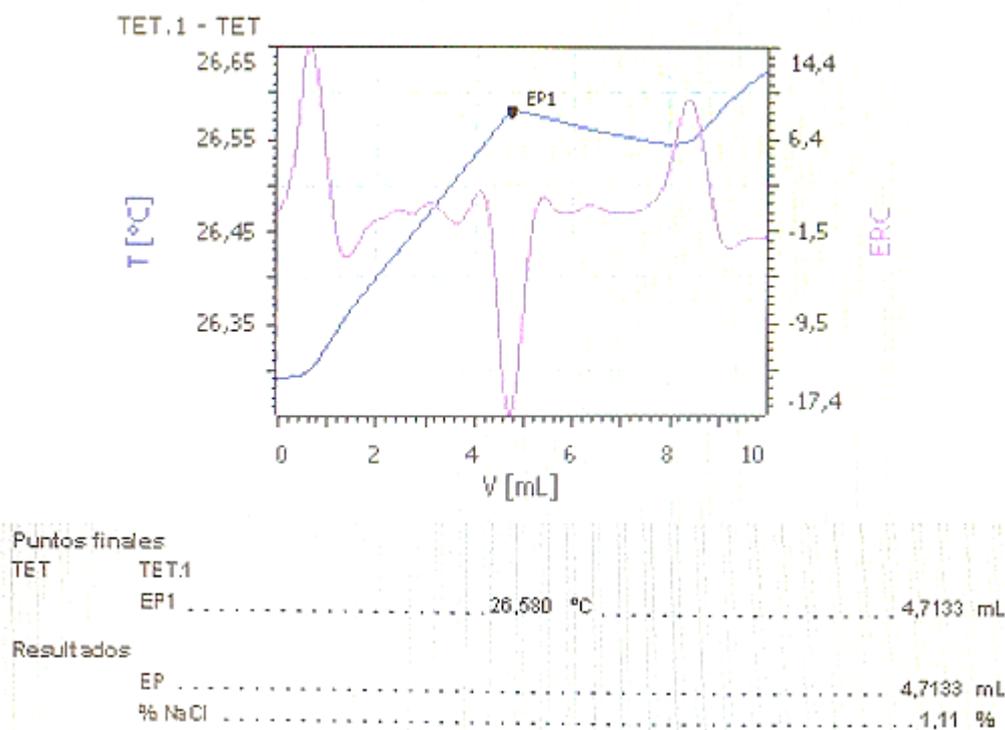


Figura 12. Información proporcionada por el software del valorador automático para la determinación del %NaCl.

5.1.7. Determinación del color

Fundamento

El color es un parámetro que se controla únicamente por cuestiones comerciales, ya que algunos clientes necesitan que este producto tenga un aspecto en concreto, ya que no afecta a su funcionalidad.

La medida del color está relacionada con la parte de espectro magnético que es visible/detectado por el ojo humano y se sitúa entre los 400 y 700 nm, en la cual cada longitud de onda se relaciona con un color. Cada color tiene un color complementario que indica la región de la longitud de onda. Para medir cuantitativamente el color se utilizan habitualmente fotómetros, los cuales funcionan sobre la base de un estándar de color unidimensional (Aparicio, 2018).

La escala utilizada, en este caso, es la APHA (American Public Health Association), conocida como escala platino-cobalto. La unidad APHA corresponde con 1 mg Pt por litro de solución (combinación estándar de cloroplatinato potásico y cloruro cobaltoso).

El color de las muestras del monómero se determina utilizando el espectrofotómetro que se muestra en la Imagen 7. El espectrofotómetro hace incidir un haz de luz a través de la muestra y mide la fracción de luz transmitida, de forma que proporciona el valor del color en la escala APHA.



Imagen 7. A) Espectrofotómetro (marca Spectroquant Prove 300) utilizado en el laboratorio de Arteixo Química; B) Posición de la cubeta en el interior del espectrofotómetro; C) Cubeta de cuarzo utilizada.

Procedimiento experimental

La medición del color de la muestra se realizó en un espectrofotómetro, en el cual primero se seleccionó el método adecuado para medir el color, en este caso, ADMI50 (en este método se especifica el camino óptico de la cubeta que debe utilizarse, en este caso 50 mm). Después se colocó la cubeta de vidrio vacía para la medición del blanco y, a continuación, se retiró la cubeta y se llenó con la muestra. Por último, se colocó la cubeta en el espectrofotómetro y se midió el color.

Resultados y discusión

El espectrofotómetro proporciona directamente el valor del color de cada muestra, por lo que únicamente se anota el valor, ya que no es un parámetro que influya en la calidad o efectividad del producto. El monómero suele tener un color entre claro y ligeramente amarillo.

5.2. Análisis de los distintos polímeros

Para asegurar la calidad de los polímeros se determinan, durante su síntesis, la cantidad de monómero residual y, en las etapas de ajuste y en el producto final, la cantidad de monómero residual, el porcentaje de residuos sólidos, el pH, la viscosidad y el color.

En este apartado se describen los procedimientos seguidos para determinar dichos parámetros y la importancia de su análisis.

5.2.1. Determinación del contenido de monómero residual

Fundamento del método

Los polímeros formados pueden contener restos de monómero sin reaccionar, lo que afecta a la funcionalidad de los polímeros, por lo tanto, debe controlarse durante la síntesis de los mismos. La cantidad de monómero residual se determina analizando los polímeros mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con detector de índice de refracción (IR). En la Imagen 8 se muestra el equipo HPLC utilizado en el laboratorio.

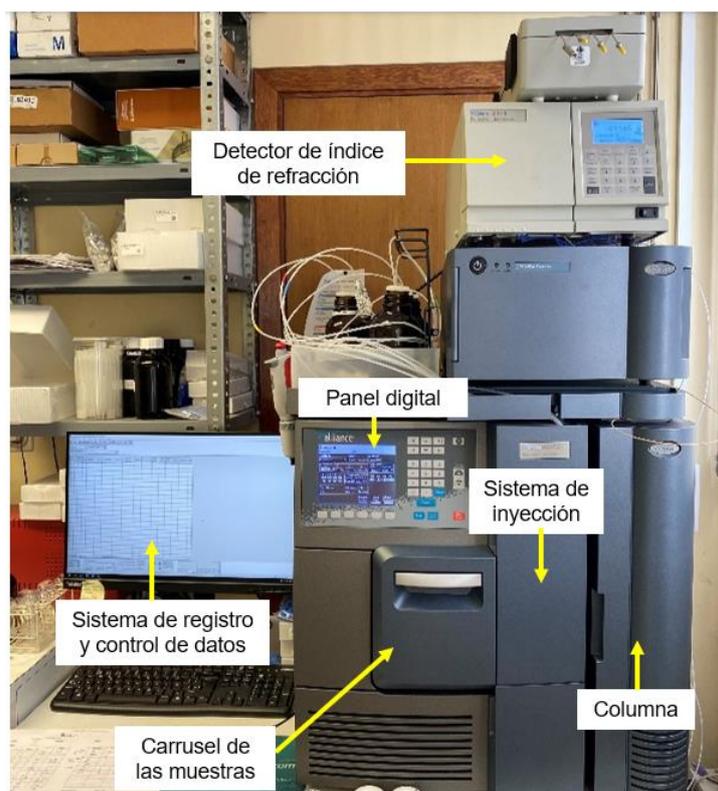


Imagen 8. Equipo HPLC utilizado en el laboratorio de Arteixo Química.

La cromatografía de líquidos es una técnica de separación en la que los componentes de una muestra se distribuyen entre una fase estacionaria y una fase móvil, que en este caso es un líquido. La fase móvil es la encargada de transportar los solutos a través de la fase estacionaria, por ello, se deben elegir de forma que los componentes de la muestra se distribuyan de forma diferente entre ellas. De esta forma, los compuestos más retenidos por la fase estacionaria avanzarán más lentos, mientras que los que son menos retenidos avanzarán más rápido (Gismera García et al., 2009).

La columna de separación utilizada es del tipo gel de permeación. En este tipo de columnas, el tiempo de elución de los componentes de la muestra se basa en su tamaño. Las moléculas más grandes son poco retenidas por la columna, ya que atraviesan los poros fácilmente, por lo que serán las primeras en ser eluidas y tendrán tiempos de retención menores. En cambio, las moléculas más pequeñas pueden atravesar la columna por poros de distintos tamaños, por lo que serán más retenidas por la columna y tardarán más en ser eluidas, lo que se traduce en tiempos de retención mayores.

El detector utilizado es el de IR, este mide en continuo y de forma diferencial, en relación a un líquido usado como referencia, el índice de refracción del eluyente de la columna.

El líquido de referencia es la propia fase móvil, ya que, de esta forma, la presencia de un soluto puede determinarse por los cambios provocados en el índice de refracción.

Procedimiento experimental

En primer lugar, se acondicionó el sistema seleccionando en el software las condiciones cromatográficas adecuadas.

A continuación, se prepararon las disoluciones del patrón (partida de monómero a partir del cual se ha sintetizado el polímero a analizar) y del polímero. El procedimiento a seguir para preparar ambas disoluciones fue el mismo. En un matraz aforado de un cierto volumen, se pesó una cierta cantidad de muestra y se enrasó con la fase móvil.

Una vez preparadas las disoluciones estas se pasaron a los viales de cromatografía y se colocaron en el carrusel del cromatógrafo.

En el software, se estableció la secuencia de muestras y se inició la determinación.

Resultados y discusión

Durante la síntesis de los polímeros es posible que quede una cierta cantidad de monómero sin reaccionar (monómero residual), lo que afecta a las propiedades de los polímeros. Por ello, es muy importante que la cantidad de monómero residual se encuentre dentro de las especificaciones.

Para determinar la cantidad de monómero residual en los polímeros se analizan por HPLC la muestra del polímero y la del monómero a partir del cual se ha sintetizado.

En la Figura 13 se muestra el cromatograma obtenido tras el análisis de la muestra del monómero. En él, se identifica un pico a un tiempo de retención de aproximadamente 11,6 minutos que corresponde con el monómero.

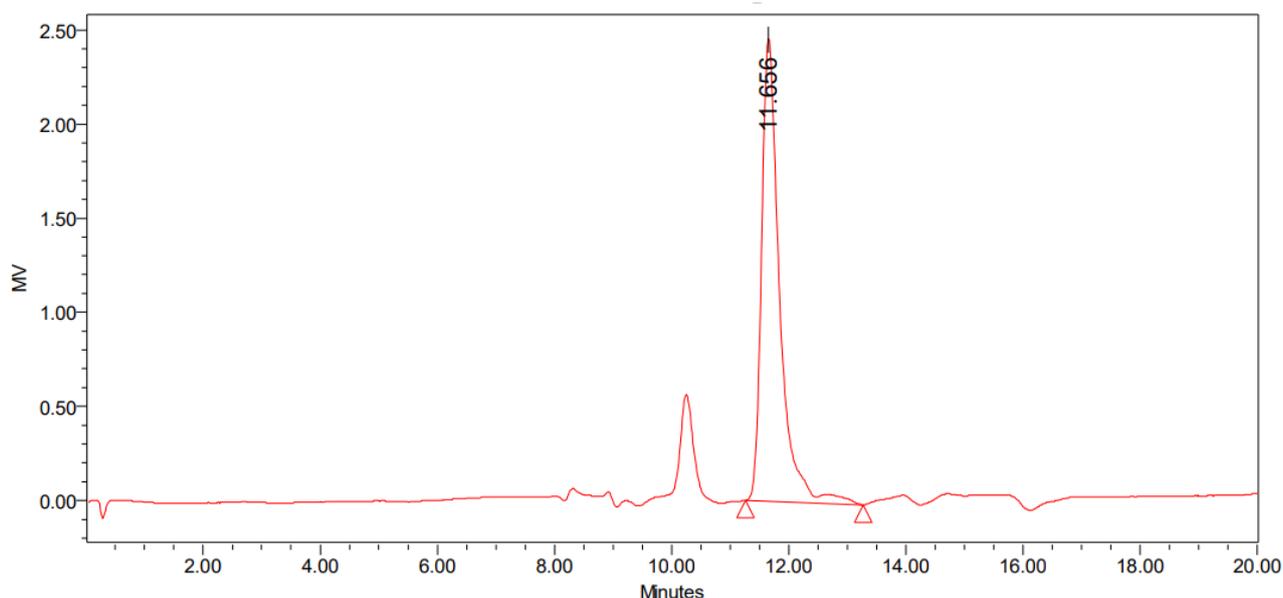


Figura 13. Cromatograma de la muestra de monómero.

En el cromatograma del polímero (ver Figura 14), se observan tres picos: un pico ancho y de gran altura en el intervalo de tiempo de retención de 5 a 8 minutos, que corresponde al polímero, y un pico estrecho y bajo a un tiempo de retención de 11,6 minutos, que corresponde al monómero residual. El pico intermedio corresponde a cadenas más largas que el monómero, pero no interesa su cuantificación.

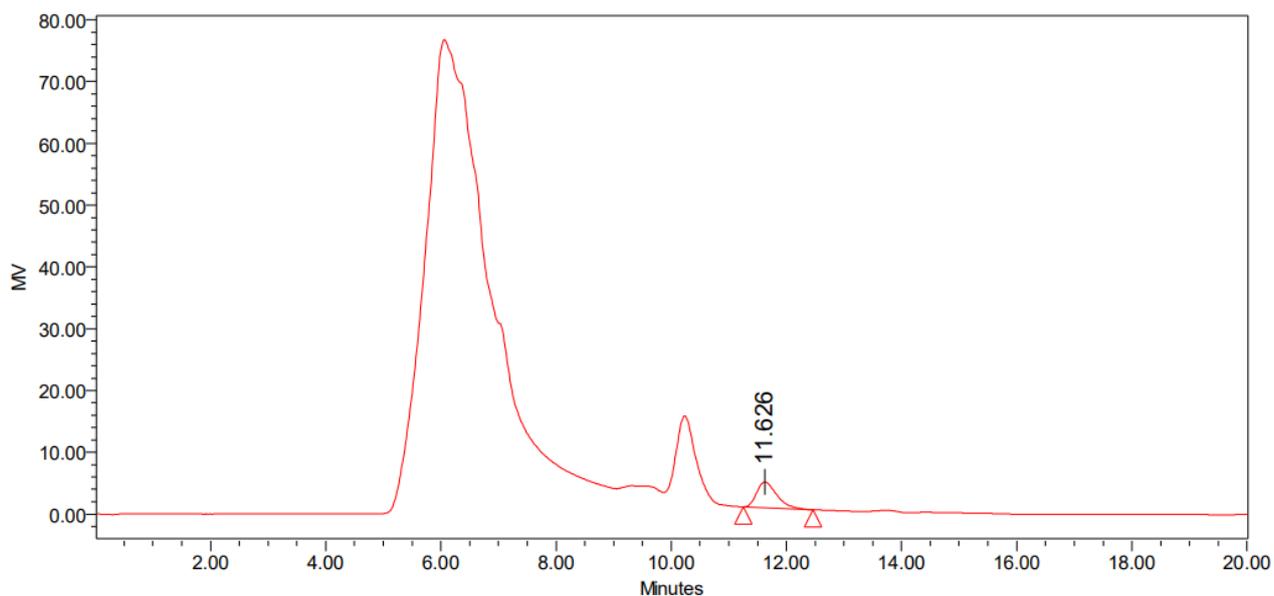


Figura 14. Cromatograma de la muestra de polímero.

El cromatograma obtenido tras el análisis de la muestra del monómero permite establecer una relación entre la altura del pico del monómero y su concentración. Esto permite cuantificar, mediante comparación de alturas, la cantidad de monómero residual presente en el polímero analizado.

El contenido de monómero residual permitido para asegurar la calidad del polímero es muy bajo, por lo que este parámetro se determina en determinadas etapas del proceso de síntesis para asegurar su agotamiento.

5.2.2. Determinación del porcentaje de residuos sólidos

Fundamento del método

El porcentaje de residuos sólidos de los polímeros hace referencia a la cantidad de materia activa presente en los mismos y se determina durante las etapas de ajuste y en el producto final.

Este parámetro se determina sometiendo la muestra a un tratamiento térmico en una termobalanza hasta que el peso del residuo se mantenga constante. La temperatura a la que se someten los polímeros varía entre 110 y 120 °C.

Procedimiento experimental

El procedimiento experimental para determinar el porcentaje de residuos sólidos se hizo de forma similar a la descrita en el apartado 5.1.2. Tras seleccionar en la termobalanza la temperatura adecuada para cada polímero, se pesó el platillo y el filtro y se taró. A continuación, se retiró el filtro y se pesó la muestra, esta se depositó uniformemente y después se colocó de nuevo el filtro.

Resultados y discusión

El porcentaje de residuo seco es un parámetro que se evalúa después de la síntesis de los polímeros, en las etapas de ajuste, ya que determinará la calidad y funcionalidad de los mismos. Es por ello que este parámetro se debe ajustar tantas veces como sea necesario para que se encuentre dentro de las especificaciones.

Un tipo de polímero sintetizado tiene un porcentaje de residuo seco que se encuentra en el intervalo de especificación de 19–21 %, mientras que en otro tipo de polímero se encuentra entre 39–41 %.

5.2.3. Determinación del pH al 10%

Fundamento del método

El fundamento de este método es el mismo que el descrito en el apartado 5.1.3.

Procedimiento experimental

El procedimiento experimental de este método es el mismo que el descrito en el apartado 5.1.3., a diferencia del volumen de agua con el que se debe diluir la muestra.

Resultados y discusión

El pH de los polímeros debe encontrarse en el rango de 4 a 7, según la norma UNE-EN 1408, por lo que se determinará durante su síntesis para poder ajustarlo a dicho intervalo (AENOR, 2008).

5.2.4. Determinación de la viscosidad

Fundamento del método

La viscosidad es la resistencia que opone un fluido a la fluencia, es decir, es lo opuesto a la fluidez y se define como la relación entre la presión o carga ejercida y la tasa de deslizamiento.

La viscosidad de los polímeros depende de la forma y el tamaño de las moléculas que lo forman y de las interacciones que existen entre dichas moléculas. Además, la viscosidad depende de la temperatura. Esto se debe a que las fuerzas de atracción existentes entre las moléculas que forman el polímero son más débiles a mayor temperatura y, en este caso el líquido será más fluido, mientras que estas fuerzas de atracción serán más

fuerzas a menor temperatura, en cuyo caso el líquido será más viscoso. Por lo tanto, a la hora de determinar la viscosidad de los polímeros es muy importante asegurarse de que la muestra se encuentre a temperatura ambiente (Zárate et al., 2016).

Para determinar la viscosidad se utiliza un viscosímetro de Brookfield (ver Imagen 9), este mide la torsión que experimenta un muelle conectado a una aguja que se sumerge en la muestra.



Imagen 9. Viscosímetro (marca Brookfield) y baño termostático utilizados en el laboratorio de Arteixo Química.

Procedimiento experimental

El viscosímetro utilizado en el laboratorio está conectado a un baño termostático, este permite regular la temperatura a la cual se desea medir la viscosidad, 25 °C, por lo tanto, antes de la calibración del viscosímetro se encendió el baño y se esperó a que se alcanzase la temperatura deseada.

Antes de la calibración se comprobó que la burbuja de nivelación del viscosímetro estuviese centrada y después se encendió el viscosímetro. En primer lugar, se realizó el autocero. Después, se colocó el spindler deseado (vástago de forma cilíndrica con un cono acoplado en el extremo inferior, ver Imagen 10) y se colocó de nuevo la placa (pieza cilíndrica hueca que encaja con el cilindro que recubre el spindler, en la cual se depositará la muestra). A continuación, se giró la zona cilíndrica hacia la derecha y después se conectó la palanca que hay entre las luces de calibrado y se encendió la luz roja, después, se giró la zona cilíndrica hacia la izquierda hasta que se encendió la luz amarilla, en este momento, se movió la trabilla hasta hacerla coincidir con la línea de

graduación más cercana. Por último, se movió la zona cilíndrica hacia la izquierda hasta la siguiente línea de graduación, de forma que la luz amarilla se apagó, esto indicó que el viscosímetro estaba calibrado.

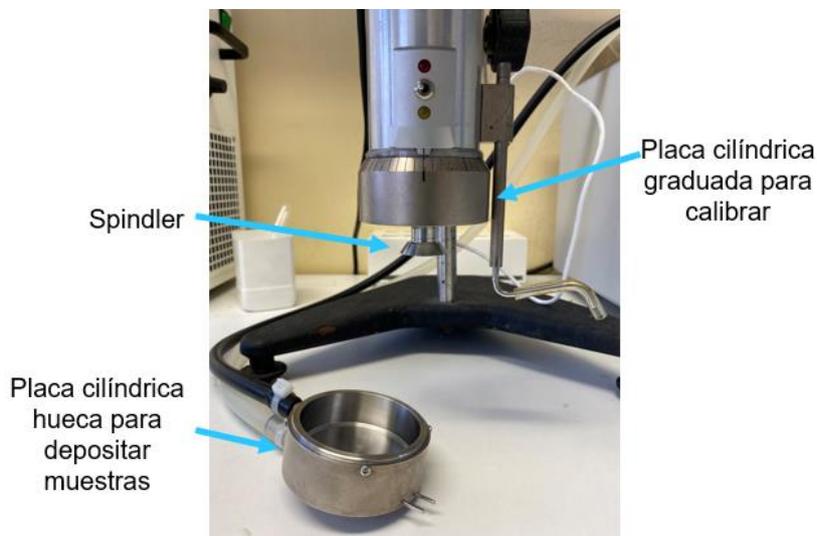


Imagen 10. Partes del viscosímetro utilizado en el laboratorio de Arteixo Química.

Para medir la viscosidad de las muestras, se depositó una pequeña cantidad de las mismas en el centro de la placa asegurando que esta no tuviese burbujas, para que no alterase los resultados. A continuación, se encajó la placa sin mover la zona cilíndrica graduada y se cerró con la patilla. Se seleccionó la velocidad de medida (rpm) presionando SET SPEED adecuada para cada muestra y después se pulsó MOTOR ON/OFF para que el spindler comenzase a girar. Una vez iniciada la medición, se siguió el valor de la viscosidad, temperatura, porcentaje de torque y velocidad en la pantalla del viscosímetro. El tiempo de espera para que se estabilizase la medida fue de 1 minuto. En todas las muestras se realizaron varias medidas de viscosidad a diferentes velocidades para seleccionar aquella con la que se obtuviese un mayor % de torque.

Resultados y discusión

Los diferentes tipos de polímeros sintetizados a partir cloruro de dialildimetilamonio pueden tener viscosidades muy diferentes debido al proceso de polimerización seguido. Además, la viscosidad hace referencia al peso molecular del polímero.

El rango de valores de viscosidades posible para cada tipo de polímero está especificado y pueden ir desde 200–600 cP a 8.000–13.000 cP.

5.2.5. Determinación del color

Fundamento

El fundamento de este método es el mismo que el descrito en el apartado 5.1.7.

Procedimiento experimental

El procedimiento para medir el color de los polímeros fue similar al que se describió en el apartado 5.1.7., la diferencia fue que se utilizó una cubeta con un camino óptico de 10 mm y se seleccionó el método ADMI10.

Resultados

Los polímeros sintetizados suelen tener un color más amarillo que el monómero, por ello se utiliza el método ADMI10, pues tiene un rango de medición mayor. El color se incluye en la hoja de especificaciones del producto únicamente por cuestiones comerciales, ya que este no afecta a su funcionalidad y calidad.

6. CONCLUSIONES / CONCLUSIONS

6.1. Conclusiones

En el presente trabajo se han analizado una serie de parámetros para controlar la síntesis del cloruro de dialildimetilamonio y para caracterizar el producto final. Durante la síntesis, se determinó el contenido de impurezas volátiles, mientras que en el producto final se determinaron: el porcentaje de residuo sólido, el pH, el contenido en cloruro total el cloruro sódico, el índice de neutralización y el color.

En cuanto a los polímeros sintetizados a partir del cloruro de dialildimetilamonio, se determinó, durante su síntesis, el contenido monómero residual. Para caracterizar los polímeros se determinaron los siguientes parámetros: el porcentaje de residuo seco, el pH, la viscosidad y el color.

Todos los parámetros analizados, tanto en las síntesis como en los productos finales, se determinaron satisfactoriamente mediante los procedimientos descritos y, además, todos ellos cumplieron con las especificaciones estipuladas, lo que asegura una excelente calidad de los productos.

6.2. Conclusions

In the present work, a series of parameters have been analysed to control the synthesis of dialyldimethylammonium chloride and to characterize the final product. During the synthesis, the content of volatile impurities was determined, while in the final product the following were determined: the percentage of solid residue, the pH, the content of total chloride, sodium chloride, the neutralization index and the colour.

As for the polymers synthesized from dialyldimethylammonium chloride, the residual monomer content was determined during their synthesis. To characterize the polymers, the following parameters were determined: the percentage of dry residue, pH, viscosity and colour.

All the parameters analysed, both in the synthesis and in the final products, were satisfactorily determined using the procedures described and, in addition, all of them complied with the stipulated specifications, which ensures an excellent quality of the products.

7. BIBLIOGRAFÍA

- AENOR. (2008). Productos químicos utilizados en el tratamiento del agua destinada al consumo humano. Poli (cloruro de dialildimetilamonio). UNE-EN 1408. España.
- Aparicio, F. V. (2018). *Analizadores de proceso en línea*. Ediciones Díaz de Santos.
- Bolto, B., & Gregory, J. (2007). Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Research*, 2301-2324.
- Callister, W. (2016). *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Editorial Reverté.
- Campos Fabregat, J. (23 de Agosto de 2022). *Teoría sobre los tensioactivos*. Obtenido de Química Internacional; Biblioteca Miscelánea: www.quimicainternacional.com
- Cromogenia Units*. (22 de 08 de 2022). Obtenido de <https://www.cromogenia.com/>
- Ege, S. (2008). *Química orgánica: estructura y reactividad. Tomo 1*. Editorial Reverté.
- Eurofins*. (22 de 08 de 2022). Obtenido de Envira Ingenieros Asesores: <https://envira.es/es/beneficios-de-implantar-iso-9001-2015-y-conocer-su-legislacion/>
- Gismera García, M., Quintana Mani, M., & da Silva de Campos, M. (2009). *Introducción a la Cromatografía Líquida de Alta Resolución*. Ediciones UAM.
- González-Viñas, W., & Manzini, H. (2003). *Ciencia de los materiales*. Editorial Ariel.
- Harris, D. (2016). *Análisis químico cuantitativo*. Editorial Reverté.
- ISO. (22 de 08 de 2022). Obtenido de <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:9001:ed-5:v1:es>
- Lee, C., Robinson, J., & Chong, M. (2014). A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 489-508.
- Metrohm*. (22 de Agosto de 2022). Obtenido de Valoración termométrica: la pieza que falta en el rompecabezas: https://www.metrohm.com/es_es/discover/blog/20-21/thermometric-titration---the-missing-piece-of-the-puzzle.html
- Pacheco, N. M. (2005). *Caracterización Físico Química de Micelas de Monoésteres de Sacarosa*. Santiago de Chile: Repositorio Universidad de Chile. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135407001881>
- Polo Díez, L. (2015). *Fundamentos de cromatografía*. Editorial Dextra.
- Salager, J.-L. (2002). *Surfactantes. Tipos y Usos*. Mérida - Venezuela.
- Velázquez García, A. (2011). *Estudio del contenido de sólidos y propiedades reológicas de polielectrolitos asociativos con diferente microestructura obtenidos mediante polimerización en solución*. México: Centro de investigación en química aplicada (CIQA Repositorio).
- Zárate, J. J., Meza Sánchez, S., & Jaramillo Martínez, J. (2016). *Ciencia y Tecnología de Materiales*. Ciudad de México: Grupo Editorial Éxodo.