

UNIVERSIDADE DE A CORUÑA/ SANTIAGO DE COMPOSTELA/ VIGO

ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS Y PRODUCTOS DE QUÍMICA FINA

MÁSTER UNIVERSITARIO EN INVESTIGACIÓN QUÍMICA Y QUÍMICA
INDUSTRIAL

Raquel Pérez Breijo
2022/2023

Directora de empresa: Sonia Vilariño Patiño

Director académico: Ricardo Riveiros Santiago

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quería mostrar mi agradecimiento a la empresa Arteixo Química S.L.U. por darme la oportunidad de realizar las prácticas con ellos. Esta experiencia ha permitido ampliar mi formación de la mano de un equipo con gran profesionalidad y entrega.

En especial agradecimiento a Sonia, mi tutora de la empresa, por su enseñanza, preocupación y dedicación tanto en las prácticas, como para la realización del trabajo. Agradecer también a Andrea, a Ana, a Myriam y a Izaskun, por el aprendizaje y el trato.

También quiero agradecer a Ricardo, mi tutor académico, por guiarme en la elaboración de esta memoria.

Sobre todo, quiero agradecerles a mis padres, a mi hermano y a Xacobe, por su apoyo incondicional y siempre creer en mí.

Contenido

1. ARTEIXO QUÍMICA S.L.U.....	4
1.1. Sistema de gestión de calidad	5
1.2. Sistema de gestión ambiental	6
1.3. Organización e instalaciones	7
2. INTRODUCCIÓN	9
2.1. Polímeros.....	9
2.2. Química fina	12
3. OBJETIVOS	13
4. PRODUCTOS A ESTUDIO	14
4.1. Monoperoxifalato de magnesio hexahidratado	14
4.1.1. Análisis del producto finalizado.....	16
4.2. Polímeros del cloruro de dialildimetilamonio	17
4.2.1. Análisis de control del proceso.....	18
4.2.2. Análisis del producto finalizado.....	19
5. TÉCNICAS DE ANÁLISIS.....	20
5.1. Determinación del contenido en agua	20
5.2. Determinación del contenido en peróxido de hidrogeno	23
5.3. Determinación del contenido en oxígeno activo	24
5.4. Determinación del contenido en magnesio	26
5.5. Determinación de la cantidad de disolvente	28
5.6. Determinación del contenido de residuo seco	29
5.7. Determinación de la viscosidad.....	31
5.8. Determinación del color.....	33
5.9. Determinación del contenido de monómero residual	34
5.10. Determinación del contenido en materia activa.....	38
5.11. Determinación del pH.....	40
6. CONCLUSIONES.....	43
7. BIBLIOGRAFÍA	45

Resumen

El presente trabajo de fin de máster contiene parte del trabajo realizado durante las prácticas académicas en la empresa Arteixo Química S.L.U, con una duración de 400 horas entre los meses de marzo a junio. Estas prácticas se llevaron a cabo en el departamento de laboratorio de control y calidad. Departamento encargado de los análisis de los productos a fabricar, con el fin de controlar el proceso y asegurar la calidad final del producto. La empresa Arteixo Química S.L.U. se dedica a la fabricación industrial de tensioactivos, polímeros y productos de química fina.

En este trabajo se describe el análisis y la caracterización de dos productos, el monoperoxifitalado de magnesio hexahidratado, que se emplea para la desinfección de superficies, y los polímeros derivados del cloruro de dialildimetilamonio (m-DADMAC) que se emplean para el tratamiento de aguas.

Resumo

O presente traballo de fin de mestrado contén parte do traballo realizado durante as prácticas académicas na empresa Arteixo Química S.L.U., cunha duración de 400 horas entre os meses de marzo a xuño. Estas prácticas leváronse a cabo no departamento de laboratorio de control e calidade. Departamento encargado dos análises dos produtos a fabricar, co fin de controlar o proceso e asegurar a calidade final do produto. A empresa Arteixo Química S.L.U. dedicase á fabricación industrial de tensioactivos, polímeros e produtos de química fina.

Neste traballo descríbese a análise e a caracterización de dous produtos, o monoperoxifitalato de magnesio hexahidratado, que se emprega para a desinfección de superficies, e os polímeros derivados do cloruro de dialildimetilamonio (m-DADMAC) que empréganse para o tratamento de augas.

Abstract

This thesis of master contains part of the work done during the academic internship at the company Arteixo Química S.L.U., with a duration of 400 hours between March and June. These internships were carried out in the quality and control laboratory department. This department is in charge of the analysis of the products to be manufactured, in order to control the process and guarantees the final quality of the product. The company Arteixo Química S.L.U. is dedicated to the industrial manufacture of surfactants, polymers and fine chemical products.

This work describes the analysis and characterisation of two products, magnesium monoperoxyphthalate hexahydrate, which is used for surface disinfection, and polymers derived from diallyldimethylammonium chloride (m-DADMAC), which are used for water treatment.

1. ARTEIXO QUÍMICA S.L.U.

El presente trabajo de fin de máster se ha desarrollado durante las prácticas externas realizadas en la empresa Arteixo Química S.L.U. Arteixo Química S.L.U. es una empresa dedicada a la fabricación, transformación, manipulación, compra, venta, exportación e importación de productos químicos.



Figura 1: Logo de Arteixo Química S.L.U.

En sus inicios la empresa se dedicaba a la fabricación de productos químicos bajo el nombre ROBUSA S.A. Posteriormente, en 1998, fue adquirida por Cromogenia Units S.A., una empresa que pertenece al Grupo Units. Desde su adquisición, Arteixo Química S.L.U. funciona como planta de producción para Cromogenia Units S.A.

Cromogenia Units S.A. es una empresa con presencia internacional que desarrolla y fabrica un gran número de especialidades químicas para una gran variedad de industrias.^{1,2}

A través de sus valores la empresa busca innovación, mediante la mejora continua, e internacionalización con tecnología industrial para la optimización de recursos y sostenibilidad para reducir la huella ecológica de sus productos.³

En Cromogenia Units S.A. apuestan por la tecnología e I+D para mejorar sus procesos y productos, promoviendo tecnologías limpias y respetuosas con el medio ambiente. Su principal objetivo es desarrollar, producir y comercializar especialidades químicas sostenibles de alta calidad.⁴

Por este compromiso con la calidad y el medio ambiente, la planta de producción Arteixo Química S.L.U. esta certificada bajo las Normas ISO 9001:2015, que regula el sistema de gestión de calidad, e ISO 14001:2015 que regula el sistema de gestión ambiental.⁵

Un sistema de gestión es una estructura operacional de trabajo documentada e integrada a los procedimientos de la empresa, para garantizar el alcance de unos objetivos relacionados con un cierto aspecto, como pueden ser la calidad o el medio

ambiente. Permite cumplir los objetivos mediante una estrategia planificada, lo que se denomina programa de gestión, y un proceso de optimización, búsqueda de la mejora continua por medio de la evaluación y redefinición de procesos.

1.1. Sistema de gestión de calidad

Un sistema de gestión de calidad es una herramienta que comprende una serie de actividades, por las que la empresa establece sus objetivos y decide los procesos y recursos necesarios para alcanzar dichos objetivos. El enfoque principal de un sistema de gestión de calidad es cumplir los requisitos del cliente y llegar a exceder sus expectativas.⁶

La Norma ISO 9001:2015 especifica los requisitos necesarios para llevar a cabo un sistema de gestión cuando es necesario demostrar la capacidad de una organización. Esta capacidad permite promocionar productos y servicios que satisfagan tanto los requisitos del cliente como los legales y reglamentarios aplicables. De este modo aspira a aumentar la satisfacción del cliente mediante la aplicación eficaz del sistema. Para lograr este objetivo, la norma se basa en siete principios: enfoque al cliente, liderazgo, compromiso de las personas, enfoque a procesos, mejora, toma de decisiones basada en la evidencia y gestión de las relaciones.

La implantación de la norma aporta beneficios como la capacidad de demostrar la conformidad con los requisitos establecidos.⁷ La certificación bajo esta norma genera beneficios tanto a nivel externo como a nivel interno. A nivel externo contribuye a mejorar la imagen de la marca ya que, al ser un estándar internacional, aporta confianza y demuestra compromiso de la organización por la calidad. La certificación de una empresa aporta un reconocimiento y mejora la posición de esta en el mercado, ya que supone una ventaja competitiva respecto a otras empresas del sector que no la posean. También al focalizarse en el cliente eleva la fidelización de estos, al contar con herramientas para la medición de su satisfacción. El enfoque a la potenciación de la mejora continua se centra en el estudio de las nuevas oportunidades y necesidades.

A nivel interno, principalmente favorece a la integración global de los procesos, es más sencillo encontrar las mejoras a la eficiencia y al ahorro de costes. Gracias a la toma de decisiones basada en datos, se gestionan mejor los recursos. Por último,

hace participe a todas y cada una de las personas que forman parte de la organización, lo que se traduce en un mayor compromiso de los trabajadores.⁸

1.2. Sistema de gestión ambiental

Un sistema de gestión ambiental es un conjunto de elementos interrelacionados usados para establecer una política ambiental y los objetivos para poder cumplirla. Esta política ambiental incluye una estructura organizativa, planificación de actividades, responsabilidades, prácticas, procedimientos, procesos y recursos. Con las exigencias ambientales impuestas por la Administración, los clientes y la sociedad es imprescindible el uso de esta herramienta.⁹

El objetivo de la Norma ISO 14001:2015 es proporcionar a las entidades un marco de referencia, para proteger el medio ambiente con equilibrio con las necesidades socioeconómicas. La norma especifica requisitos para conseguir los resultados deseados para el sistema de gestión ambiental. Los requisitos se establecen con el fin de contribuir al desarrollo sostenible mediante la protección del medio ambiente. La norma contribuye a la protección del medio ambiente por medio de la prevención o mitigación de impactos ambientales adversos y potencialmente adversos. También pretende contribuir a la mejora del desempeño ambiental, con el apoyo a la organización en el cumplimiento de los requisitos legales y otros requisitos.

Para cumplir estos objetivos, el cumplimiento de la norma influencia en la forma en la que la entidad diseña, fabrica, distribuye, consume y lleva a cabo la disposición final de productos o servicios. Por esta razón, la certificación proporciona beneficios financieros y operacionales. La implementación de alternativas ambientales respetuosas puede fortalecer la posición de la organización en el mercado.¹⁰

Además, la empresa se posiciona como socialmente responsable, diferenciándose de la competencia y reforzando de manera positiva su imagen ante clientes y consumidores. También conlleva a ventajas económicas, ya que potencia la innovación y la productividad, reduciendo costes de gestión de residuos, sanciones y un mayor acceso a subvenciones. La aplicación de la norma presenta ventajas ambientales por la optimización de la gestión de recursos y residuos.⁹

1.3. Organización e instalaciones

Arteixo Química S.L.U. está organizada en base a cuatro departamentos:

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

La planta de producción está situada en la Avenida Arsenio Iglesias, del Polígono Industrial de Sabón, en Arteixo y consta con las siguientes instalaciones:

- Almacén de peróxidos.
- Cuatro almacenes de recipientes móviles.
- Cuatro depósitos de almacenamiento fijo.
- Dos naves de producción.
- Edificio de oficinas y laboratorio.
- Planta de tratamiento de aguas.
- Taller de mantenimiento y reparación.
- Torre de refrigeración.

El almacenamiento de productos finalizados y de materias primas está organizada según peligrosidad. La factoría cuenta con un espacio de almacenamiento interno, donde se ubican parte de las materias primas y algunas clases de productos finalizados. También existe un espacio de almacenamiento exterior donde están los depósitos fijos, destinados al almacenamiento de sustancias corrosivas e inflamables. En el espacio de almacenamiento exterior hay también una zona en la que se encuentran los envases móviles para sustancias peligrosas que han de situarse debidamente separadas. En esta zona exterior también se almacenan algunas materias primas y productos no peligrosos.

Las naves de producción disponen de ocho reactores universales de diferentes capacidades: 1.000, 3.000, 10.000 y 15.000 L. También dispone de dos reactores esmaltados de 6.000 y 16.000 L respectivamente y tres centrifugas que se emplean en el secado de los productos.

El tratamiento de las aguas resultantes de la actividad industrial de la empresa se lleva a cabo dentro de las propias instalaciones en la estación depuradora de aguas residuales industriales (EDARI).

2. INTRODUCCIÓN

Como ya se mencionó la actividad de Arteixo Química S.L.U. consiste en la fabricación de diferentes tipos de tensioactivos, polímeros y productos de química fina. Todos los compuestos son analizados en el laboratorio de control de calidad de la empresa, para así poder asegurar que las reacciones que tienen lugar en la planta se producen de forma satisfactoria y alcanzando los valores deseados de los parámetros de interés.

2.1. Polímeros

Los polímeros son materiales dentro de los que se incluyen los plásticos comunes, cauchos y gomas. Son compuestos orgánicos con base química de carbono, hidrógeno y otros elementos metálicos como oxígeno, nitrógeno y silicio. Una de sus principales características son sus grandes estructuras moleculares, que forman cadenas con estructura principal de enlaces covalentes carbono-carbono, por lo que se denominan macromoléculas. Sus largas cadenas están compuestas por entidades estructurales que se repiten sucesivamente a lo largo de la cadena.

La formación de los polímeros se debe a la adición sucesiva de unidades monoméricas, proceso denominado polimerización. Para expresar el tamaño medio de la cadena de un polímero se emplea el término grado de polimerización, que representa el número medio de unidades repetitivas en una cadena.

Los polímeros se clasifican por sus monómeros constituyentes en homopolímeros y copolímeros. Los homopolímeros son polímeros en los que todas las unidades repetitivas de la cadena son del mismo tipo, es decir, están formadas por un único monómero. Mientras que los copolímeros son cadenas formadas por dos o más unidades repetitivas, dos o más tipos de monómeros.¹¹

Los polímeros también se pueden clasificar según la unión entre cadenas. Este es el criterio más importante para la clasificación, ya que determina su comportamiento mecánico. De esta forma se clasifican en:

- Termoplásticos: la característica principal de un polímero termoplástico es que puede ser calentado hasta el estado líquido-viscoso, con la posibilidad de enfriarse las veces que sean necesarias, siendo así reutilizable. Esto es debido

al tipo de cadenas por las que están formados, cadenas lineales y ramificadas que no se encadenan de forma transversal con el calentamiento.¹²

Las estructuras lineales y ramificadas son cadenas sencillas largas y flexibles que se unen entre sí por enlaces débiles intermoleculares o de Van der Waals. A medida que se produce un aumento de la temperatura, por encima de la denominada temperatura de transición vítrea, las fuerzas de enlace secundarias entre las cadenas se vuelven más débiles y por lo tanto la resistencia de los materiales termoplásticos decrece.^{11,12}

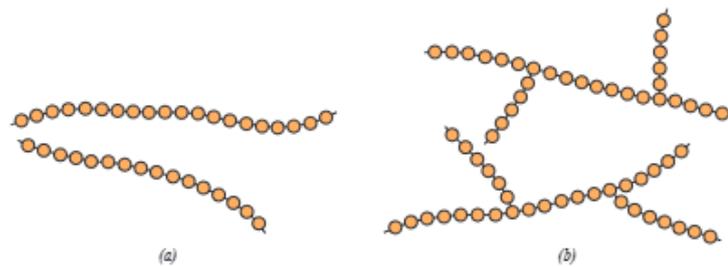


Figura 2: Estructuras de polímeros termoplásticos. (a) Cadena lineal (b) Cadena ramificada.¹¹

- Termoestables: esta clase de polímeros presentan una estructura reticulada, son estructuras de redes tridimensionales, estos materiales poseen propiedades mecánicas y térmicas específicas. Tienen enlaces entrecruzados covalentes entre las cadenas moleculares adyacentes, que dificultan los movimientos vibratorios y rotacionales de las cadenas con la temperatura. Esta característica provoca que no se ablanden al calentarse. Estos polímeros son más duros y resistentes que los termoplásticos. Únicamente un calentamiento a temperaturas excesivamente altas puede ocasionar la rotura de sus enlaces.¹¹

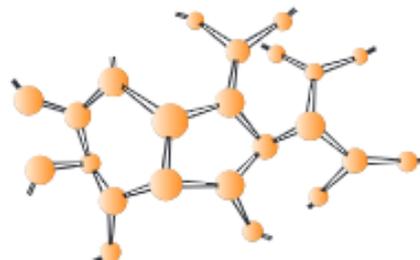


Figura 3: Estructura de polímeros termoestables (reticulada).¹¹

- Elastómeros: la propiedad que destaca de esta clase de polímeros es su alta elasticidad. Cuando se someten a un esfuerzo se estiran, con la posibilidad de llegar a experimentar grandes deformaciones. Al dejar de ejercer dicho esfuerzo recuperan nuevamente su forma original elásticamente. Esta propiedad se debe a sus largas cadenas de moléculas que se encuentran entrecruzadas y generan una fuerza de recuperación para que las cadenas vuelvan a su forma primitiva, configuración no deformada.^{11,12}

Los polímeros entrecruzados están compuestos por cadenas lineales adyacentes que se unen transversalmente en varias posiciones mediante enlaces covalentes.

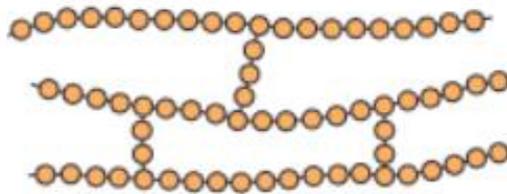


Figura 4: Estructura de los elastómeros (entrecruzada).¹¹

En ausencia de esfuerzo estos polímeros son amorfos y sus cadenas se encuentran muy retorcidas, plegadas y enrolladas. Al ejercer el esfuerzo se deshace con la elongación (σ) de las cadenas.

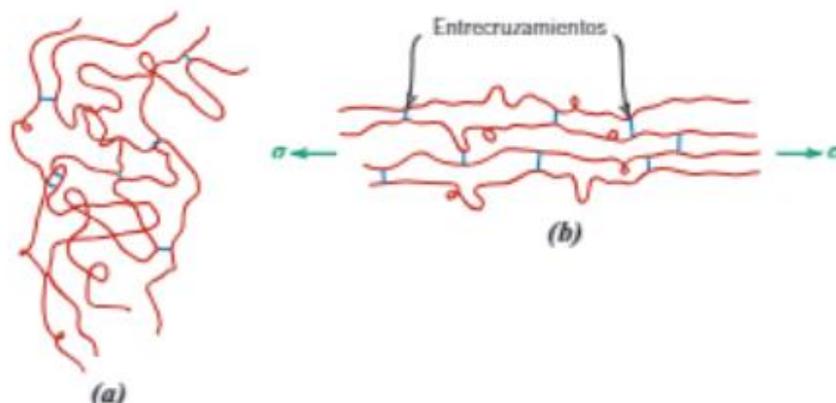


Figura 5: Representación esquemática del entrecruzamiento de las cadenas moleculares de un elastómero: (a) ausencia de esfuerzo (b) deformación elástica como respuesta al esfuerzo aplicado.¹¹

La fuerza que provoca la deformación elástica es un parámetro termodinámico. Se trata de la entropía, que mide el grado de desorden del sistema y es directamente proporcional a este. Al aplicar un esfuerzo en estos compuestos las cadenas se alargan, lo que significa que el sistema se ordena. Esto origina dos fenómenos: el elastómero aumenta su temperatura al aplicarle un esfuerzo y el módulo elástico aumenta al incrementar la temperatura.¹¹

2.2. Química fina

La química fina es la rama de la química que estudia la elaboración de productos que requieren una elevada pureza y presentan un elevado valor añadido. Los productos de química fina son denominados intermedios de síntesis, ya que no son productos destinados al consumo final. Estos suelen ser moléculas complejas y multifuncionales, con volatilidad baja y estabilidad térmica limitada.

La producción de estos compuestos se realiza a pequeña escala. La industria de la química fina trabaja con productos elaborados a partir de síntesis orgánicas e inorgánicas mediante procesos biotecnológicos y actualmente con componentes nanotecnológicos.

Los productos de química fina se emplean principalmente para la fabricación de fármacos, medicinas y vacunas. Este tipo de compuestos también representan una gran parte de los plaguicidas y defensivos agrícolas, cosméticos, aromas y fragancias, excipientes e intermediarios químicos, aditivos y alimentos.^{13,14}

3. OBJETIVOS

La memoria se centra en documentar parte del trabajo realizado durante las prácticas, por lo que se describen los análisis requeridos durante el proceso de fabricación, en el análisis final y caracterización de los productos finalizados.

Como objeto de estudio se realiza sobre dos productos. Estos productos son el monoperoxifitalato de magnesio hexahidratado y los polímeros derivados del monómero cloruro de dialildimetilamonio (m-DADMAC), estos últimos son la gama de productos SIFLOCS C-20 y C-40.

Por lo que los objetivos de esta memoria son las siguientes determinaciones:

Para el monoperoxifitalato de magnesio hexahidratado, las determinaciones de la cantidad de disolvente, del contenido en peróxido de hidrógeno, oxígeno activo, agua y magnesio, además del estudio del pH y la solubilidad en agua. Para la gama de productos SIFLOCS C-20 y C-40, el contenido de monómero residual, materia activa y sólidos. También el estudio de diferentes propiedades físicas que son la viscosidad y el color. Por último, para todos los productos finales se realiza una valoración del aspecto visual.

4. PRODUCTOS A ESTUDIO

En esta sección se describen las aplicaciones y las síntesis de los productos. Estos productos se seleccionaron por su demanda durante la estancia de prácticas. Tanto el monoperoxifitalato de magnesio hexahidratado como los derivados del cloruro de dialildimetilamonio (m-DADMAC) se elaboran en la fábrica diariamente, o si no de forma muy habitual. Para estos compuestos se lleva a cabo un estudio sobre su control de proceso de fabricación y calidad al final de este.

4.1. Monoperoxifitalato de magnesio hexahidratado

El monoperoxifitalato de magnesio hexahidratado es un producto de química fina, que se comercializa principalmente por su aplicación como biocida. Este compuesto es un biocida activo en amplio espectro. Es eficaz contra bacterias, hongos, virus, es seguro en las concentraciones de uso y es un oxidante suave. Por esta gran característica es empleado para la fabricación de desinfectantes de uso general, así como desinfectantes para hospitales, industria alimentaria y otras instituciones.¹⁵ Además, este peróxido orgánico es utilizado en muchas reacciones de oxidación, ya que es más seguro y ecológico que los ácidos peroxicarboxílicos.¹⁶

El monoperoxifitalato de magnesio hexahidratado fabricado en Arteixo Química S.L.U. se produce en dos etapas. La primera etapa transcurre mediante la reacción de agua oxigenada con anhídrido ftálico. La reacción ocurre en presencia de un complejante de metales, ya que estos descomponen los peróxidos. El uso del complejante evita la contaminación por metales, además, no se emplean herramientas metálicas durante todo el proceso y se usa un reactor esmaltado. Para esta primera etapa se mantiene una temperatura entre 5–10 °C.

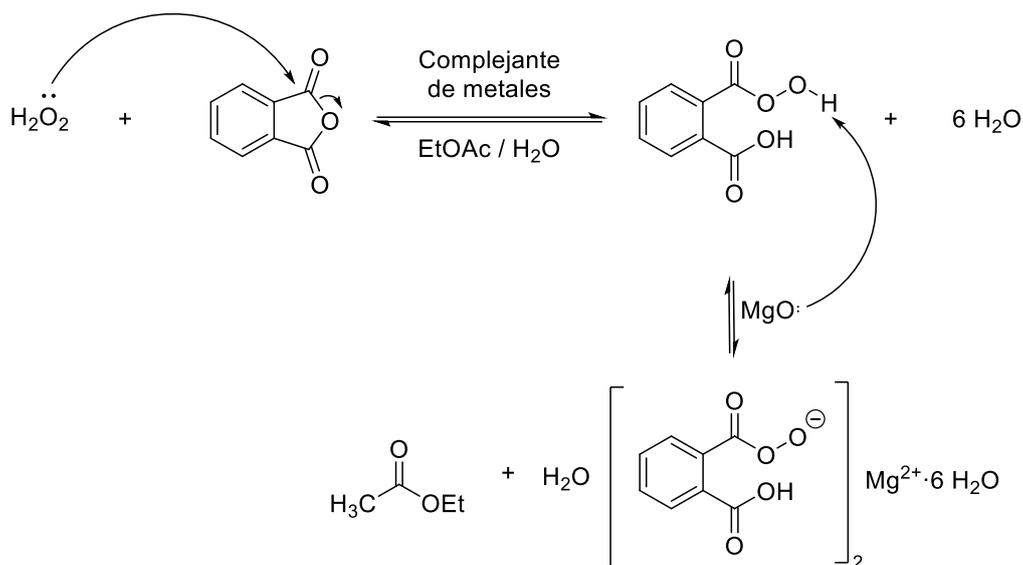


Figura 6: Reacción de síntesis del proceso de fabricación del monoperoxifalato de magnesio hexahidratado.

La siguiente etapa para la síntesis es la adición del óxido de magnesio. En esta etapa se aumenta la temperatura entre 15–22 °C. La mezcla se mantiene con agitación constante durante toda una noche. Posteriormente se separan los cristales por centrifugación y se secan.

El sobrenadante se destila para la recuperación del disolvente. Este es reutilizable gracias a la eliminación de impurezas metálicas mediante lavados neutros, con el complejante de metales utilizado para la reacción. Por lo que se realizan una serie de lavados con el mismo. Por último, se realiza una segunda destilación del disolvente.

Con la gran demanda de este producto a lo largo de los años ha sido posible la optimización del proceso. Por lo que el producto final siempre se ajusta a las especificaciones sin la necesidad de realizar análisis de control de proceso a alguna muestra durante este.

4.1.1. Análisis del producto finalizado

Para el producto se realizan ocho análisis a la muestra de este finalizado. Al igual que durante la fabricación se realizan con instrumentos en ausencia de metales, para evitar su contaminación.

- Determinación del contenido en oxígeno activo: Debe presentar un mínimo del 5,70%.
- Determinación del contenido en peróxido de hidrógeno: Debe tener un porcentaje inferior al 0,2%.
- Determinación del valor del pH: Al tratarse de un sólido se realiza una disolución al 1% en H₂O. El pH debe encontrarse entre 4,00–5,50.
- Estudio de la solubilidad del compuesto: Se realiza con la disolución empleada para la determinación del valor del pH al 1% en H₂O. Debe de tratarse de un producto que solubiliza de forma rápida y obtiene un aspecto totalmente incoloro y transparente.
- Determinación del contenido en magnesio: Proporciona información sobre la riqueza del producto finalizado, sus valores de especificación son entre 4,90–5,50%.
- Determinación del contenido en agua: Debe encontrarse entre 10,90–22,90%.
- Determinación de la cantidad de disolvente: El valor obtenido no debe de ser mayor al 3%.
- Valoración del aspecto del producto: Ha de tratarse de un sólido cristalino de color blanco.

4.2. Polímeros del cloruro de dialildimetilamonio

Los polímeros del m-DADMAC son productos que se emplean para el tratamiento de aguas. Para eliminar las aguas residuales de las partículas orgánicas e inorgánicas, como pueden ser los metales o los sólidos en suspensión, se emplea el método de floculación. Esta eliminación se basa en la adición de un floculante que provoca una agregación de las partículas. Estas partículas agregadas tienen un tamaño mayor, lo que provoca su sedimentación.

Los polímeros derivados del m-DADMAC están sustituyendo el uso de coagulantes metálicos para esta actividad. Presentan grandes ventajas como su solubilidad en los sistemas acuosos, no interfieren en el pH del medio y además no se necesitan grandes cantidades.¹⁷

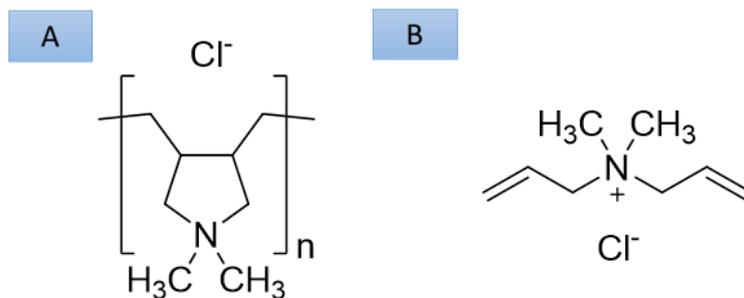


Figura 7:(A) Estructura básica de los polímeros derivados del cloruro de dialildimetilamonio.
(B) Cloruro de dialildimetilamonio.

Los polímeros se sintetizan a partir del m-DADMAC, mediante la reacción de polimerización por adición o reacción en cadena, se trata de un proceso radicalario. Los polímeros formados presentan una estructura lineal. Las reacciones de polimerización tienen lugar, de forma general, en tres etapas:

- Etapa de inicio: en esta etapa se produce la formación del monómero como radical. La activación de los dobles enlaces, mediante un agente iniciador, da lugar a un centro (estructura básica) con la capacidad de propagarse.
- Etapa de propagación: provoca el crecimiento de la molécula de forma ilimitada, por la unión de los monómeros, dando lugar a la cadena molecular del polímero.
- Etapa de ruptura: en esta etapa se interrumpe el crecimiento ilimitado. Esto puede suceder por la reacción de los dos extremos activos de las dos cadenas de propagación, formando una molécula no activa. Otra posibilidad es que un

extremo activo reaccione con el iniciador otra especie con un enlace activo simple.

El peso molecular del polímero se puede controlar por las velocidades relativas de iniciación, propagación y ruptura.¹⁸

En Arteixo Química S.LU. se sintetizan varios tipos de polímeros a partir del m-DADMAC. Su clasificación y diferencias se deben al porcentaje de residuo sólido (que hace referencia a la materia activa), la materia activa y la viscosidad.

4.2.1. Análisis de control del proceso

Para el control del proceso de polimerización se realizan varios análisis. Además, mediante estos análisis se ajustan los diferentes parámetros especificados por el cliente o normas estatales. Los análisis para los diferentes polímeros durante el proceso de polimerización son:

- Determinación del valor del pH: el valor debe ajustarse entre 4–7 para todos los polímeros según la norma UNE-EN 1408.¹⁹
- Determinación del contenido de residuo seco: parámetro que determina la calidad y funcionalidad de los polímeros. Se realiza en las etapas de ajuste, para poder modificar el proceso en base a los resultados obtenidos y que se encuentre en el intervalo de las especificaciones. Este valor varía entre todos los polímeros entre 18,00–41,00%. Para cada uno de los polímeros el margen de especificación varía como máximo un 4,00%.
- Determinación del contenido en materia activa: se determina por porcentaje del contraíón del polímero. Al igual que el residuo seco es un parámetro que determina la calidad y funcionalidad de los polímeros. Se realiza en las etapas de ajuste, para poder modificar el proceso en base a los resultados obtenidos y que se encuentre en el intervalo de las especificaciones. Deben presentar entre 14,00–34,00%.
- Determinación de la viscosidad: Las viscosidades son muy diferentes entre los polímeros. Las especificaciones de las viscosidades se podrían dividir entre las que pueden encontrarse entre 200–600 cP y las de entre 8000–13000 cP.
- Determinación del monómero residual: es importante que la cantidad de monómero residual se encuentre por debajo de una concentración de 0,5 ppm, para asegurar que la reacción ha transcurrido de forma satisfactoria.

4.2.2. Análisis del producto finalizado

Para el producto final se realizan todos los análisis ya realizados durante el proceso: pH, residuo seco, materia activa y viscosidad. Excepto el del monómero residual, que ya no sería necesario.

Además, se realiza la determinación del color. Todos los compuestos presentan una coloración amarilla. Este parámetro se incluye únicamente por cuestiones comerciales, ya que no afecta a la funcionalidad del producto. Su valor no debe ser superior a 200 Apha.

Finalmente, también se valora el aspecto del producto, teniendo en cuenta que todos los polímeros se tratan de líquidos amarillos y viscosos.

5. TÉCNICAS DE ANÁLISIS

En esta sección se explican los fundamentos teóricos de las técnicas requeridas para el estudio de cada parámetro que se analiza en los diferentes productos. También se especifican los procedimientos seguidos para cada análisis.

Los productos demandan análisis durante el proceso y análisis finales. De esta forma se lleva un control de las síntesis durante el transcurso de esta, para así poder ajustar los diferentes parámetros a las especificaciones de cada producto.

5.1. Determinación del contenido en agua

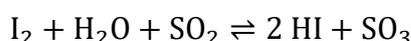
Fundamento teórico

El propósito de este análisis es determinar el porcentaje del contenido de agua en una muestra, que es la cantidad de agua, agua de cristalización, agua absorbida o agua ocluida, expresada como porcentaje en masa. Para ejecutarlo se emplea el método de Karl Fischer para diferentes productos líquidos y sólidos.

La determinación del contenido de agua según Karl Fischer se basa en la reacción del agua con el reactivo de Karl Fischer que contiene yodo, dióxido de azufre, metanol y piridina. Aunque la norma UNE-EN 13267:2002 prescribe un reactivo con piridina²⁰, en los últimos años se ha demostrado que la piridina, una sustancia tóxica, solo actúa como tampón y puede ser sustituida por otro tampón como el imidazol.

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

La valoración se basa en la reacción entre el yodo y el dióxido de azufre, que sólo tiene lugar en presencia de agua.



Esta reacción tiene lugar en presencia de piridina por que la desplaza hacia la derecha, combinándose con el yoduro de hidrógeno.

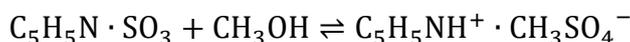
La piridina incrementa la estabilidad del reactivo Karl Fischer ya que forma complejos de transferencia de carga con el yodo y el dióxido de azufre, reduciendo así la presión de vapor de estas sustancias volátiles según la reacción:



Es necesario llevar a cabo este proceso con un exceso de metanol para evitar una posible reacción secundaria entre el complejo de azufre y el agua.²¹



Cuando la reacción tiene lugar en exceso de metanol:



De acuerdo con las reacciones estequiométricas, la composición del reactivo de Karl Fischer debería ser, en base molar 1 I₂: 1 SO₂: 1 CH₃OH: 1 C₅H₅N₅. Como pueden darse varias reacciones secundarias entre estas sustancias, se suele comercializar el reactivo de Karl Fischer como una solución de yodo, dióxido de azufre y piridina en metanol siendo las relaciones molares aproximadas de 1 I₂:3 SO₂: 10 C₅H₅N₅, de esta forma la capacidad del reactivo para combinarse con el agua es determinada por el contenido de I₂.

El reactivo Karl-Fisher se valora previamente, utilizando como patrón una masa de agua conocida. El punto final de la reacción entre el reactivo Karl Fischer y el agua se determina electrométricamente.

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

Procedimiento

Para llevar a cabo el método se emplea el valorador automático (Figura 8). Cada día que se utiliza es necesario recircular la disolución valorante de la bureta a la botella, para así eliminar las burbujas y poder obtener resultados con veracidad.

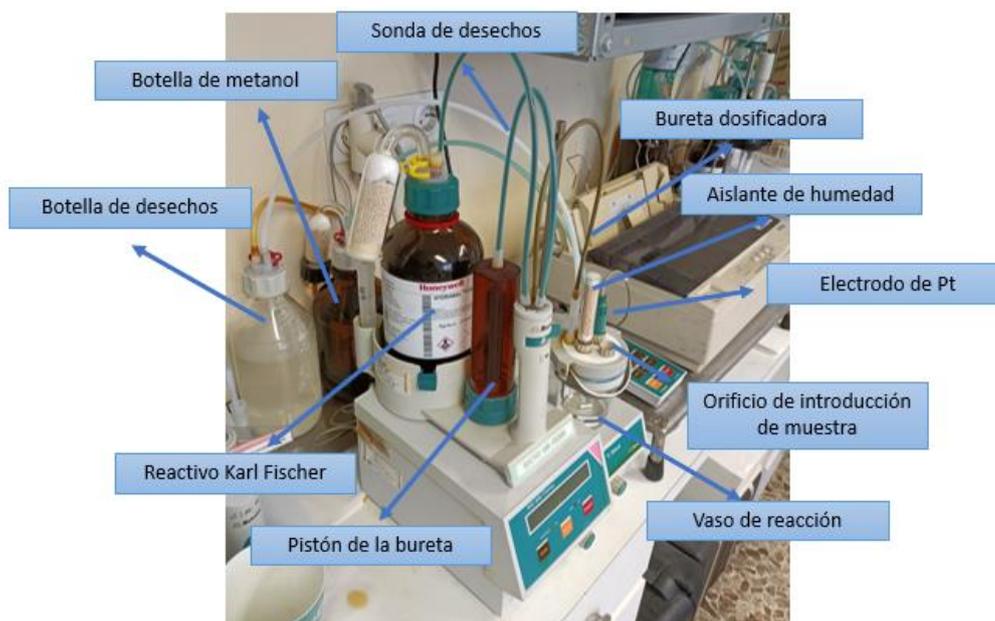


Figura 8: Valorador automático empleado en el laboratorio de Arteixo Química S.L.U. (METRHOM modelo 702)

El primer paso es introducir en el vaso de reacción la cantidad suficiente de metanol para cubrir el electrodo y se pone en marcha el agitador. La humedad del ambiente es la mayor fuente de incertidumbre para esta valoración, por eso es necesario neutralizar cualquier traza de humedad. Se valora el metanol del vaso de reacción con el reactivo Karl Fisher. A este proceso se le denomina acondicionamiento del disolvente o eliminación de agua. El equipo realiza el acondicionamiento automáticamente una vez se pulsa el botón "START" y, cuando finaliza, muestra un mensaje en la pantalla indicándolo "derivaOK". Durante el acondicionamiento la disolución del vaso de reacción pasa de incolora a amarillo pálido.

Una vez finalizado el acondicionamiento se seca el orificio para la introducción de la muestra. La muestra a analizar se pesa por diferencia sobre un pesasustancias. Si la muestra es líquida o viscosa se emplea una pipeta Pasteur. Se añade la muestra por el orificio del aparato. Se observa que la mezcla metanol/Karl Fisher se vuelve incolora. En ese momento se pesan el pesasustancias o la pipeta sin producto, para así conocer la cantidad exacta de producto que ha sido añadido en la valoración. El dato de la pesada se introduce manualmente en el equipo. Una vez finalizada la valoración, el equipo realiza el cálculo del porcentaje de agua de la muestra con el dato del peso, el volumen de disolución valorante añadido y el factor del reactivo de Karl Fischer, mediante la siguiente ecuación.

$$\%H_2O = \frac{V \cdot F - KF}{W \cdot 10} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde,

V es el volumen de reactivo de Karl Fisher consumido en la valoración.

F-KF es el Factor del reactivo de Karl Fisher, es el equivalente en agua del reactivo expresado en mg H₂O/mL de reactivo. Este valor se determina semanalmente.

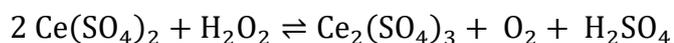
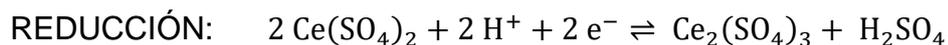
El resultado del porcentaje de agua es mostrado en la pantalla, además el aparato realiza un informe. El informe de la valoración es impreso de forma automática, en él se especifican todos los datos de la valoración. El análisis se realiza por duplicado para asegurar un resultado fiable y de calidad.

5.2. Determinación del contenido en peróxido de hidrogeno

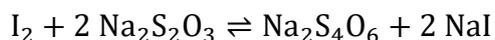
Fundamento teórico

El objeto de este análisis es la determinación del contenido en peróxido de hidrógeno, para ello se lleva a cabo una valoración que transcurre mediante una reacción de oxidación-reducción con sulfato de cerio(IV).

El sulfato de cerio(IV) oxida a los peróxidos, como el peróxido de hidrógeno, según el siguiente sistema redox:



La oxidación del peróxido de hidrogeno mediante sulfato de cerio(IV) tiene lugar selectivamente, sin que afecte a otros compuestos también oxidantes como perácidos y sus persales, que se valoran por yodometria.



Procedimiento

El procedimiento se realiza con un valorador automático (Figura 8) descrito en el apartado 5.1. En un vaso de precipitados se pesa una cierta cantidad de la muestra a ensayo. A continuación, se disuelve la muestra en un volumen de agua destilada determinado, una vez disuelto se añade una medida de ácido sulfúrico al 20%, ya que la reacción transcurre en medio ácido.

Se selecciona el método en el valorador automático y se coloca la disolución valorante de sulfato de cerio(IV) 0,01 mol/L en la unidad intercambiadora. El valorador añade sulfato de cerio(IV) hasta que el electrodo detecta el punto final (entorno a los 900 mV). En ese momento la pantalla indica el mensaje “EP1”, que indica que se ha alcanzado el punto final y se para el análisis presionando la tecla “STOP”.

La pantalla indica los valores de “EP1” el volumen de reactivo consumido y el potencial exacto del salto, con lo que se calcula el porcentaje peróxido de hidrógeno residual libre que contiene la persal en la muestra.

$$\%H_2O_2 = \frac{V \cdot N \cdot 17}{10 \cdot W} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde V es el volumen de sulfato de cerio(IV) añadido en la valoración, N es la normalidad exacta del sulfato de cerio(IV), 17 el peso equivalente del peróxido de hidrógeno y W la masa exacta de muestra añadido.

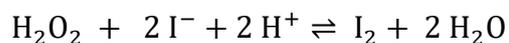
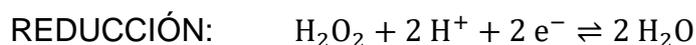
5.3. Determinación del contenido en oxígeno activo

Fundamento teórico

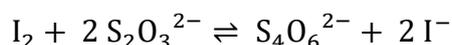
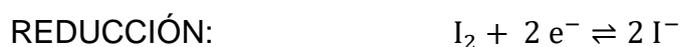
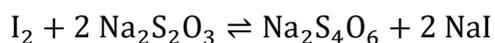
El objetivo del presente método consiste en determinar el oxígeno activo de una muestra a partir de una determinación yodométrica, al igual que el apartado anterior.

En medio ácido los compuestos que contienen grupos peroxido (RO-OR) e hidroperoxido (RO-OH) oxidan cuantitativamente el yoduro a yodo (Reacción 1). Por lo que el yodo liberado se determina con tiosulfato (Reacción 2). Mediante las siguientes ecuaciones reducción-oxidación implicadas:

Reacción 1



Reacción 2



Procedimiento

El procedimiento experimental parte del análisis del contenido en peróxido de hidrógeno (apartado 5.2) y se realiza también en el valorador automático (Figura 8). Se cambia la unidad intercambiadora del valorador automático por la de tiosulfato sódico.

Sobre el contenido anterior se añade una cierta cantidad de yoduro potásico, se observa como la disolución pasa de incolora a un color rojizo-granate intenso característico del yodo. Posteriormente se añaden unas gotas de disolución al 5% de molibdato amónico, que actúa como indicador.

El yodo liberado por la reacción de oxidación de la muestra sobre el yoduro se valora con disolución 0,1 mol/L de tiosulfato sódico, con el método apropiado programado en el valorador automático.

A medida que se añade tiosulfato sódico la disolución va perdiendo coloración hasta su viraje a incoloro que es el punto final, donde además también se produce un cambio en el potencial. El valorador automático detecta este salto de potencial y para en el momento exacto del punto final.

En la pantalla muestra directamente el resultado del porcentaje de oxígeno activo en la muestra e imprime el informe de la valoración, donde muestra el resultado, volumen

de disolución valorante consumido, potencial del punto final y una gráfica de la representación del potencial frente al volumen consumido.

El contenido total expresado en porcentaje de oxígeno activo se obtiene haciendo la suma de los porcentajes de oxígeno activo, el calculado por el valorador automático más el que aporta el peróxido de hidrógeno.

Para determinar el oxígeno activo total en la muestra, es necesario tener en cuenta el contenido de oxígeno activo que aporta el peróxido de hidrógeno. Para realizar ese cálculo es necesario aplicar la siguiente ecuación.

$$\%O_2 = \frac{V \cdot N \cdot 8}{10 \cdot W} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde V es el volumen de sulfato de cerio(IV) añadido en la valoración de la determinación del peróxido de hidrógeno (apartado 5.2), N es la normalidad exacta del sulfato de cerio(IV), 8 el peso equivalente del oxígeno y W el peso exacto de muestra añadido.

5.4. Determinación del contenido en magnesio

Fundamento teórico

El objetivo de este método de análisis es determinar el contenido en magnesio en una muestra de monoperoxifitalato de magnesio.

Para determinar su riqueza se efectúa un análisis de su contenido en magnesio mediante una valoración complexométrica con EDTA Na₂H₂ (0,01 mol/L), en medio tamponado a pH=10 usando una tableta indicadora tampón como indicador de punto final.

El magnesio forma un complejo con el indicador dando color rojo. Este complejo presenta una constante de estabilidad menor que la forma con EDTA Na₂H₂. En el punto final ya no hay más magnesio que pueda formar complejos con el indicador y éste adquiere su propio color, el verde.

Procedimiento

Para el procedimiento se pesan en un vaso de precipitados una cierta cantidad de muestra. A continuación, se disuelve esa cantidad en un determinado volumen de agua destilada.

La disolución debe tener pH neutro, por lo que éste se comprobará midiéndolo con un electrodo de pH, que se mantendrá sumergido en la disolución forma continua durante toda la valoración. Para continuar se añade hidróxido de sodio 0,1 N con una pipeta Pasteur hasta obtener el pH neutro. Después se añade, con la ayuda de unas pinzas, una tableta indicadora. Una vez se disuelve la tableta indicadora se observa un color marrón en la disolución y el pH desciende hasta el valor de aproximadamente 6. Se sube el pH=10 mediante la adición de amoníaco y se observa que la disolución adquiere un color rojizo, que se intensifica a medida que el pH aumenta a 10.

Alcanzado el pH deseado se procede a realizar la valoración con una disolución 0,01 mol/L de Na₂-EDTA hasta el punto final, que se detecta con el viraje a color verde de la disolución.



Figura 9: Montaje para la determinación del contenido en magnesio.

El contenido en magnesio y la riqueza equivalente se calcula aplicando:

$$\%Mg = \frac{V \cdot N \cdot 24,3}{10 \cdot W} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde V es el volumen de Na₂-EDTA consumidos en el punto final, N es la normalidad exacta del Na₂-EDTA y W el peso exacto de muestra en gramos.

5.5. Determinación de la cantidad de disolvente

Fundamento teórico

El objeto de este método es determinar la cantidad de disolvente, concretamente acetato de etilo, en una muestra mediante desecación en una estufa. Consiste en la evaporación de compuestos volátiles en estufa.

Procedimiento

El ensayo se realiza por duplicado, por lo que se toman dos platillos de aluminio de 85 mm de diámetro (Figura 10) limpios y secos, en ellos se procede a realizar la pesada del producto.



Figura 10: Platillo de aluminio empleado como soporte de sustancias sometidas a tratamientos térmicos.

Se tara la balanza analítica a cero y se pesan los platillos de aluminio. Se anota el valor en la hoja de resultados del laboratorio. Mediante el uso de una espátula se pesa cierta cantidad de muestra sobre cada platillo de aluminio de forma que quede una fina capa de producto sobre todo el platillo. De este modo se asegura que el ensayo sea reproducible, ya que, si se posiciona el producto de forma irregular o en montículos pues habría mayor evaporación en unas zonas que en otras, como el interior o la base. Lo que se pretende es conseguir una distribución uniforme del producto sobre el platillo. Se anota el valor del producto más el platillo en la hoja de resultados del laboratorio. La diferencia entre las dos masas proporciona el valor inicial del peso del producto (W_0).

Se comprueba que la estufa está a la temperatura de trabajo (40 °C) y se introducen los platillos con las muestras en la estufa. Las muestras deben someterse a dicha temperatura durante un período de 4 horas.

Transcurrido ese tiempo se pesan nuevamente y se registra la pesada en la hoja de resultados de laboratorio. Con el valor del peso del platillo se realiza la resta de las masas para la obtención del peso de la muestra después de la desecación (W).

El resultado del análisis se expresa en porcentaje de disolvente, por lo que se aplica la siguiente ecuación con los datos obtenidos.

$$\%Disolvente = 100 - \left(\frac{W}{W_0} \cdot 100 \right) \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde W es el peso de la muestra a peso constante en gramos y W_0 es el peso inicial de la muestra a ensayo en gramos.

5.6. Determinación del contenido de residuo seco

Fundamento teórico

El objetivo del presente método de análisis es la determinación del residuo seco en diferentes productos. Se determina sometiendo la muestra a un tratamiento térmico en una termobalanza hasta que el peso del residuo se mantenga constante. En función del valor de pérdida de humedad de la sustancia, el propio equipo calcula el porcentaje de residuo seco de las mismas.

La medición se lleva a cabo mediante el “modo estándar” que realiza mediciones de pérdida de peso y por lo tanto del contenido de humedad. Por último, se selecciona la temperatura de secado, todas las demás condiciones están preconfiguradas en el equipo.

Procedimiento

El primer paso es la selección de la temperatura correspondiente al producto que se someterá al análisis. A continuación, se coloca en el soporte de la termobalanza un platillo de aluminio de 70 mm de diámetro y un filtro para tararlos (Figura 10). Una vez tarados platillo y filtro, se puede depositar la muestra debajo del filtro con ayuda de una pipeta Pasteur, distribuyendo de manera uniforme la muestra, para que sea

totalmente homogéneo. Para finalizar, se baja la tapa del equipo y en la pantalla aparece la palabra “START”, que nos indica que el aparato arranca con la operación.



Figura 11: Termobalanza utilizada en el laboratorio de Arteixo Química S.L.U. (KERN DBS-A02).

La termobalanza comienza a provocar el ascenso de temperatura y cuando llega a la temperatura deseada, la muestra comienza a secarse y a su vez la termobalanza mide la masa.

Cuando la masa se mantiene constante (la tasa de secado es menor que el valor configurado para la exactitud) finaliza la medición y la termobalanza proporciona el porcentaje de residuos sólidos de la muestra.

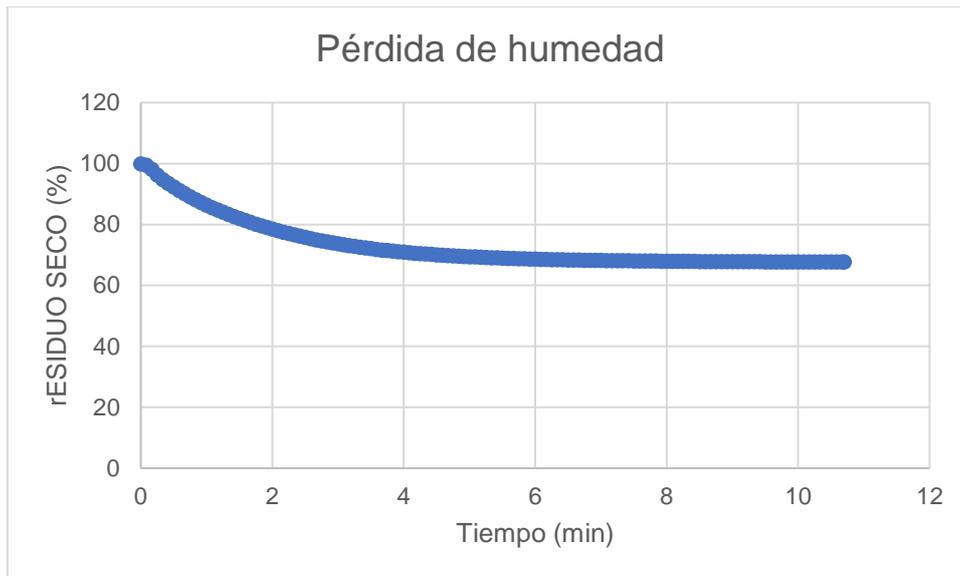


Figura 12: Representación gráfica de la pérdida de humedad en la determinación del residuo seco.

5.7. Determinación de la viscosidad

Fundamento teórico

La viscosidad es la resistencia para fluir de un líquido, se define como la relación entre la presión ejercida y la tasa de deslizamiento. Está relacionada con otras variables, es inversamente proporcional a la temperatura, a mayores temperaturas los líquidos son menos viscosos, esto sucede porque la energía térmica provoca una debilidad en las fuerzas de atracción entre las moléculas (Van der Waals).²² Por lo que es importante la medición de la viscosidad a temperatura constante.

La determinación se lleva a cabo en un viscosímetro (Figura 13). Este mide la torsión que experimenta un muelle conectado a una aguja sumergida en el líquido problema. El vástago gira a una frecuencia de rotación constante en el seno del producto. La resistencia ejercida por el fluido sobre el cono acoplado al vástago, que depende directamente de la viscosidad del producto, produce una respuesta en el equipo que es indicada por un aparato de medición adecuado. En este caso el equipo está digitalizado, por lo que el resultado se muestra en la pantalla en forma de valor numérico. La viscosidad medida depende del gradiente de velocidad al que están sujetos los productos durante la medición.



Figura 13: Viscosímetro y baño termostático empleados en el laboratorio de Arteixo Química S.L.U. (Brookfield).

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

Procedimiento

El primer paso del procedimiento es regular la temperatura del baño termostático a 25 °C. Una vez alcanzada dicha temperatura se realiza la calibración del aparato, empezando por la comprobación de la burbuja de nivelación del viscosímetro, debe estar centrada.

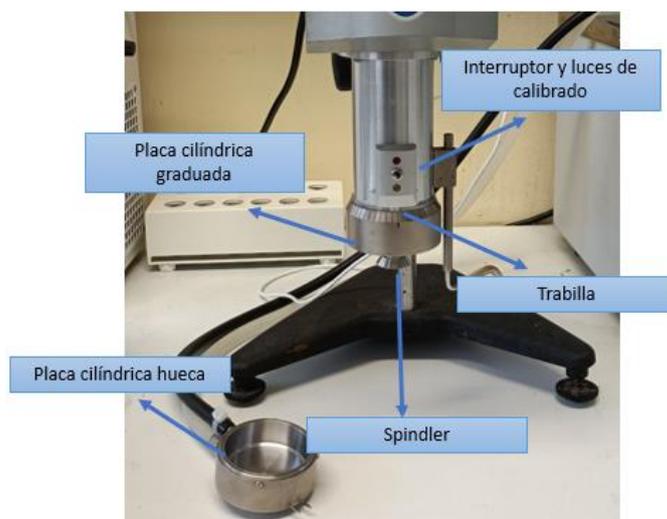


Figura 14: Partes del viscosímetro empleado en el laboratorio de Arteixo Química S.L.U.

Posteriormente se enciende el viscosímetro, se realiza un autocero y se coloca el *spindler* deseado (vástago con un cono acoplado). A continuación, se encaja la placa cilíndrica con el cilindro que rodea el *spindler* (placa cilíndrica graduada) y se gira este

último hacia la derecha. Se acciona el interruptor de las luces de calibrado y se enciende la luz roja, se procede a girar hacia la izquierda hasta que se enciende la luz amarilla. Por último, se mueve la trabilla hasta que coincida con la línea de graduación más cercana y se hace girar la placa cilíndrica graduada hacia la izquierda para hacer coincidir la trabilla con la siguiente línea. En ese momento la luz amarilla se apaga e indica que el viscosímetro se ha calibrado.

La viscosidad se determina depositando en la placa cilíndrica hueca una pequeña cantidad de muestra. Después se encajan las dos piezas cilíndricas y se selecciona la velocidad de medida que sea adecuada para cada muestra. El *splindler* comienza a girar y se inicia la medición. Una vez estabilizada la medida se toma el resultado de la viscosidad, porcentaje de torque y velocidad que se muestran en la pantalla. Las muestras se analizan a diferentes velocidades para seleccionar el valor con el que se obtenga un mayor porcentaje de torque.

5.8. Determinación del color

Fundamento teórico

El objeto de este método consiste en determinar el color de forma cuantitativa de una muestra por el paso de un haz de luz a través de ella y midiendo la fracción de luz transmitida.

Se emplea la escala HAZEN / APHA (American Public Health Association), que es aplicable a productos sólidos fundidos o líquidos cuyas características colorimétricas sean cercanas o idénticas a los estándares. Se aplica a productos claros que presentan matices comprendidos entre el claro y el amarillo. La unidad APHA corresponde con 1 mg Pt por litro de solución (combinación estándar de cloroplatinato potásico y cloruro cobaltoso).

Procedimiento

Antes de la determinación de color la muestra debe de estar libre de turbidez y burbujas de aire atrapadas. Si la muestra presenta partículas en suspensión la lectura puede ser anómala.

Una vez que la muestra está preparada para su análisis, se selecciona el método adecuado ADMI10 o ADMI50. Estos métodos especifican el camino óptico de la cubeta que debe utilizarse, en el caso de ADMI10 es de 10 mm y en el caso de ADMI50 son 50 mm. Se coloca la cubeta vacía para la medición del blanco y se llena la cubeta con la muestra. Por último, se coloca en el espectrofotómetro y se mide el color.



Figura 15: (A) Espectrofotómetro empleado en el laboratorio de Arteixo Química S.L.U. (Spectroquant Prove 300); (B) Cubeta coloca en el interior del espectrofotómetro para la medición; (C) Cubetas de vidrio de 50 mm y 10 mm.

5.9. Determinación del contenido de monómero residual

Fundamento teórico

En la obtención de polímeros es importante controlar la cantidad de restos de monómero que pueda no haber reaccionado, ya que afecta en la funcionalidad de los polímeros. La cantidad de monómero residual se determina mediante la técnica de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con detector de índice de refracción (IR) que permite un análisis cuantitativo.

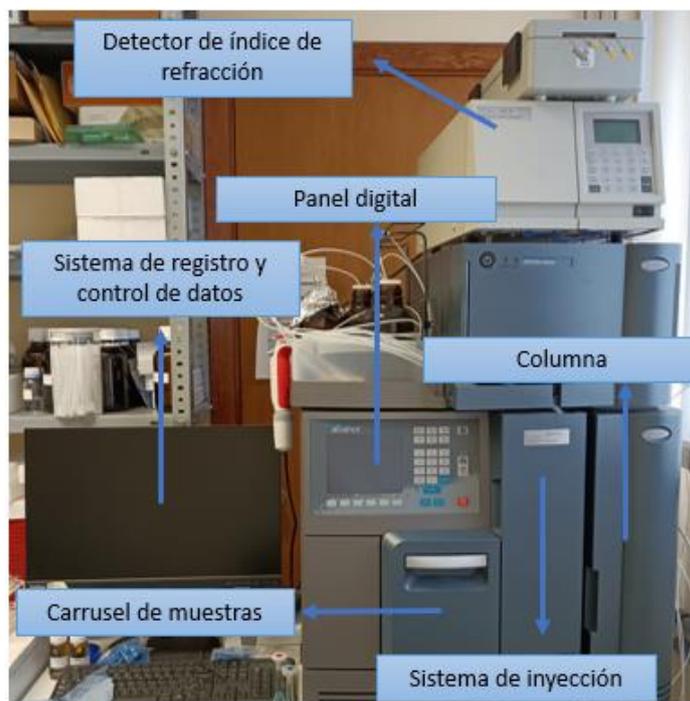


Figura 16: Equipo de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) utilizado en el laboratorio de Arteixo Química S.L.U.

El HPLC es una técnica de separación, en la que los componentes que forman parte de una muestra se distribuyen entre dos fases. Una de las fases permanece fija, lo que denomina fase estacionaria, mientras que otra permanece en movimiento en contacto con la muestra en una dirección definida, la fase móvil. Se trata de una cromatografía líquido-sólido, lo que quiere decir que la fase móvil es un líquido y la fase estacionaria un sólido.

Para este análisis se emplea una columna de exclusión molecular, de filtración o de permeación en gel. Lo que ocurre es que las moléculas grandes no son compatibles con el tamaño de poro de la fase estacionaria entonces avanzan en la columna. Las moléculas más pequeñas quedan retenidas en los poros del gel.²³

El tiempo de elución de los componentes depende de su tamaño. Entonces los polímeros (componentes de gran tamaño) serán las primeras en ser eluidas y tendrán tiempos de retención menores. Los monómeros son moléculas más pequeñas y pueden atravesar la columna por los poros de distintos tamaños que presenta la fase estacionaria, lo que provoca que avancen más lentos y tardarán más en ser eluidos, por lo que tendrán tiempos de retención mayores.

Acoplado al equipo de HPLC hay un detector del índice de refracción (IR), lo que realiza son mediciones en continuo de forma diferencial el índice de refracción del eluyente de la columna. Se emplea un líquido de referencia, que es la fase móvil, así, la presencia de un soluto se determinará por los cambios que se provoquen en el índice de refracción.

Procedimiento

El primer paso es acondiciona el sistema, mediante la selección de las condiciones requeridas en el software.

Después se preparan las disoluciones necesarias. En primer lugar, se prepara el patrón, que se corresponde con el monómero a partir del cual se sintetizo el polímero a estudio y posteriormente el polímero a analizar. Ambas preparaciones se realizan del mismo modo, diluyendo una cantidad de muestra en la fase móvil y enrasando con esta en un matraz aforado. De ser necesario se llevarían las muestras a un baño de ultrasonidos para favorecer que el soluto se disuelva.

Una vez preparadas las disoluciones se pasan del matraz aforado a los viales de cromatografía. En otro vial de cromatografía se añade solo la fase móvil, que se corresponde con el blanco. Los tres viales se colocan en el carrusel del aparato. Se inicia la determinación y el equipo realiza la operación automáticamente.

Una vez finalizada la operación el equipo se pueden observar los cromatogramas. En el cromatograma del monómero (Figura 17) se identifica un pico con un tiempo de retención de 11,58 minutos, que se corresponde con el monómero.

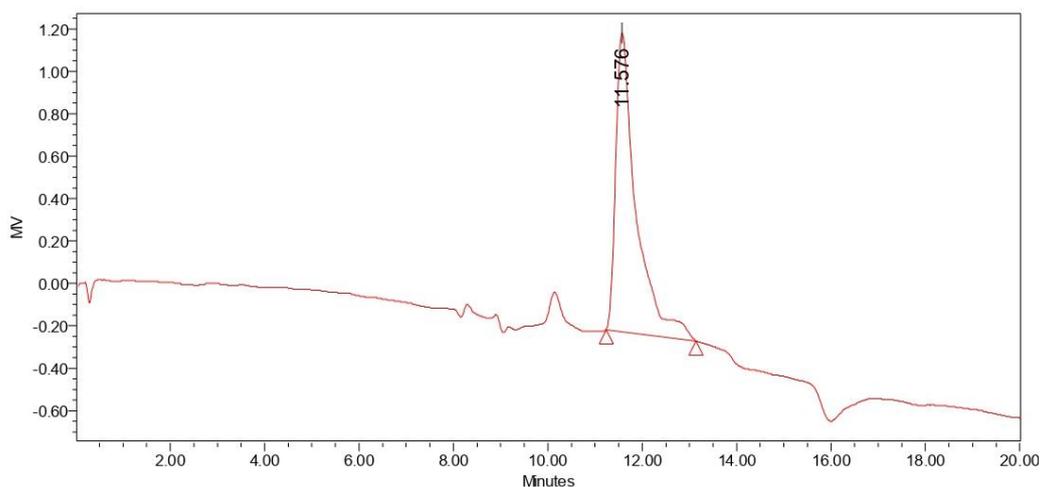


Figura 17: Cromatograma de la muestra del monómero.

En el cromatograma del polímero (Figura 18) se observan tres picos. Un primer pico muy alto y ancho con un tiempo de retención entre 5 y 8 minutos (tiempo de retención bajo) que se corresponde con el polímero. Un tercer pico con muy poca altura y estrecho, este presenta un tiempo de retención de 11,52 minutos por lo que se corresponde con el monómero residual que presenta el polímero. El segundo pico se corresponde con cadenas más largas que el monómero, su cuantificación no es de interés.

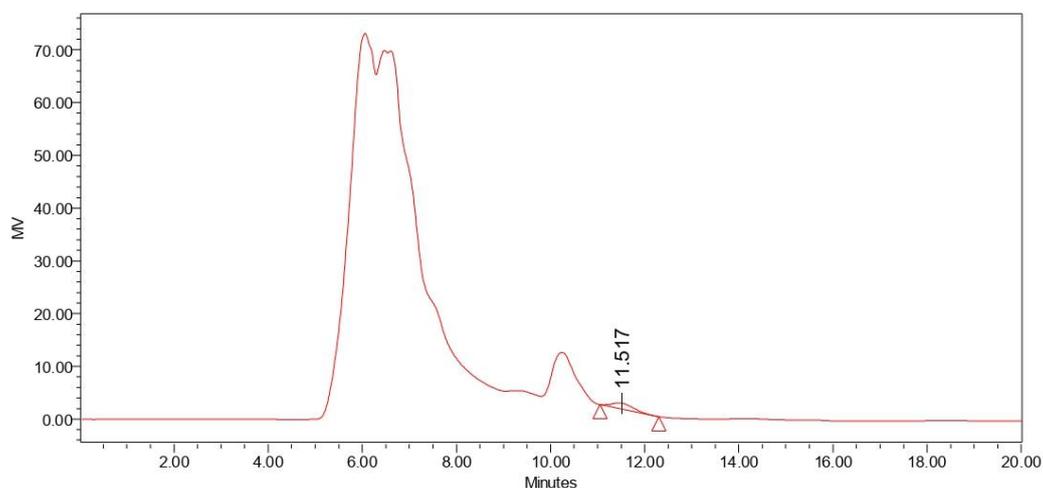


Figura 18: Cromatograma de la muestra del polímero.

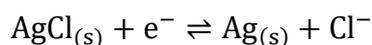
Los cromatogramas permiten relacionar la altura del pico del monómero con su concentración. Con esta relación se puede cuantificar, con la comparación de alturas, la cantidad del monómero residual que presenta el polímero sintetizado.

5.10. Determinación del contenido en materia activa

Fundamento teórico

Este método tiene como objetivo la determinación de la materia activa de un polímero que se obtiene por medición del contraíón del polímero catiónico, que en este caso se trata del ion cloruro. Se usa un método volumétrico mediante una valoración argentométrica con una disolución de nitrato de plata 0,1 N. Para ello se emplea un electrodo de Ag/AgCl, que se trata de un electrodo selectivo de cloruros, que actúa como indicador. Se expresa el contenido en cloruros como porcentaje de materia activa.

El electrodo de Ag/AgCl consiste en un electrodo de plata sumergido en una disolución de cloruro de potasio (KCl), previamente saturada con cloruro de plata (AgCl).²⁴ El potencial de este electrodo está determinado por la siguiente semireacción:



Procedimiento

Para este procedimiento se emplea un valorador automático con dosificador. Al tratarse de un valorador automático, lo primero es asegurarse de que no existen burbujas en la bureta. Para deshacerse de ellas es necesario dosificar nitrato de plata, con la opción "preparar".

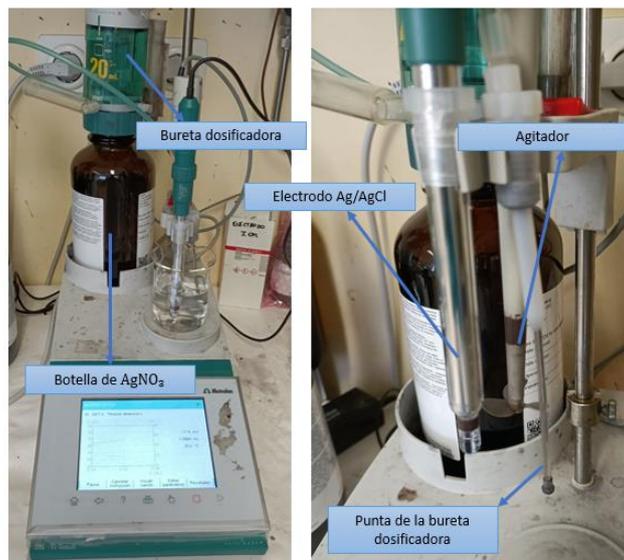


Figura 19: Valorador automático para la determinación del contenido en materia activa empleado en el laboratorio de Arteixo Química S.L.U. (Metrohm, modelo 916 Ti-Touch).

En un vaso de precipitados se pesa una cantidad de producto y se disuelven en un cierto volumen de agua destilada con la ayuda de agitación magnética. Una vez disueltos se puede comenzar con el valorador automático. El dosímetro debe estar colocado en la botella de nitrato de plata. En este momento se puede comenzar con la valoración, al seleccionar el método en el equipo se requiere la información del número de muestra, peso equivalente y peso de la muestra. Una vez introducidos el valorador comienza con el procedimiento.

El valorador automático elabora un informe en el que se refleja el resultado de la determinación, con el respectivo volumen consumido y los datos introducidos previamente. También refleja la curva de valoración del potencial frente al volumen (Figura 20).

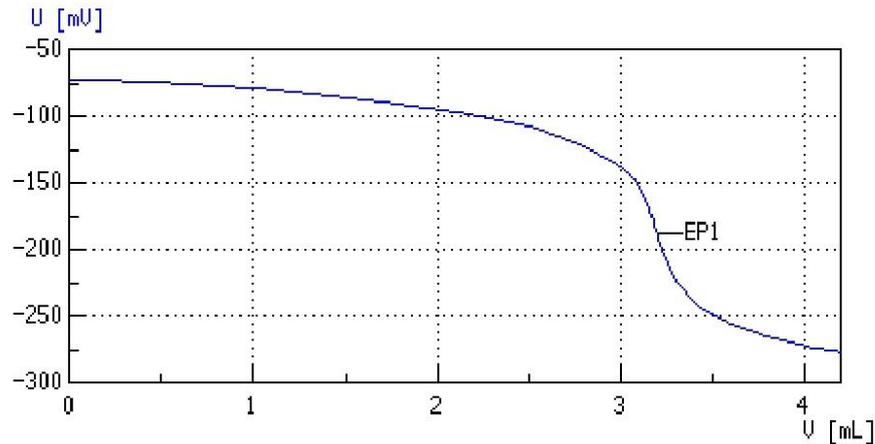


Figura 20: Representación gráfica del potencial frente al volumen añadido de nitrato de plata.

Para el resultado del porcentaje de materia activa el aparato realiza el siguiente cálculo:

$$\%MA = \frac{V \cdot N \cdot 161,5}{10 \cdot W} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde,

V es el volumen de nitrato de plata consumidos en el punto final.

N es la normalidad de la disolución de nitrato de plata.

W el peso de la muestra expresado en gramos.

Se expresa el contenido en cloruros con el peso equivalente del polímero (161,5) para tener porcentaje de materia activa.

5.11. Determinación del pH

Fundamento teórico

El pH es un parámetro de medida de la acidez que se calcula como el logaritmo negativo en base 10 de la concentración de iones H⁺ en unidades de molaridad.

El método se basa en la determinación del pH de una muestra por medición potenciométrica. Utilizando para ello un pH-metro comercial con una precisión de ± 0,01 (Figura 21) con un electrodo de vidrio combinado.

El electrodo de vidrio combinado presenta una membrana de vidrio sensible a los iones H^+ y un electrodo de referencia $Ag/AgCl$. El vidrio de este electrodo es una red irregular de tetraedros de SiO_4 unidos mediante los átomos de oxígeno, además presenta, coordinados a estos átomos, cationes de elementos del grupo 1 de la tabla periódica. Estos iones tienen libre movilidad a través de la red del silicato. Las superficies se hinchan cuando absorben agua, de forma que los cationes metálicos situados en la región hidratada del gel de la membrana difunden.

La difusión hace que los cationes pasen del vidrio a la disolución. Del mismo modo se puede producir una difusión de los cationes H^+ , de la disolución de la muestra a estudiar, hacia el interior de la membrana estableciéndose un equilibrio de intercambio iónico.

El electrodo responde selectivamente a los iones H^+ , porque son los únicos que se enlazan a la capa hidratada del gel.²⁴



Figura 21: pH-metro empleado en el laboratorio de Arteixo Química S.L.U. (CRISON Basic 20)

Procedimiento

El pH-metro se calibra todas las mañanas, para asegurar la calidad de los resultados. El primer paso para la calibración es cambiar la disolución del interior del electrodo y posteriormente limpiar con agua destilada y secarlo con papel. Posteriormente se selecciona el método de calibración en el pH-metro y se miden las tres disoluciones patrón certificadas de pH 4,00; 7,00 y 9,21; limpiando y secando entre cada medida el electrodo. Para finalizar la calibración se verifica que el electrodo lee los patrones midiéndolos una vez más.

Para las mediciones de pH se emplean vasos de precipitados de 50 mL. Si la medición se realiza al 100% se deposita en él una cantidad de producto suficiente como para que la muestra pueda cubrir el electrodo y una barra magnética para agitar la muestra. Si la medición se realiza en otro porcentaje se pesa la cantidad necesaria, se añade el volumen determinado de agua destilada y se coloca una barra agitadora. A continuación, se agita hasta que la mezcla sea homogénea. Por último, en ambos casos se coloca el electrodo limpio y seco en las muestras y se mide el pH.

6. CONCLUSIONES

En el presente trabajo de fin de máster se han llevado a cabo una serie de análisis de dos productos diferentes fabricados en una planta de producción industrial. Con el fin de controlar los procesos de síntesis de los diferentes productos y su posterior caracterización para asegurar una buena calidad del producto.

Para el monoperoxifalato de magnesio hexahidratado se determinaron los parámetros de contenido en agua, oxígeno activo, peróxido de hidrógeno, disolvente y magnesio. Además de la determinación del pH, estudio de la solubilidad y el aspecto físico.

Para los derivados del monómero del cloruro de dialildimetilamio se determinaron durante el proceso los parámetros de contenido de residuo seco o materia activa, el valor del pH, la viscosidad y el contenido en monómero libre. En los análisis de producto final se repiten los análisis mencionados anteriormente excepto el contenido en monómero libre, pero se añade la determinación de color.

Los procedimientos se llevaron a cabo de manera satisfactoria y los productos cumplen las especificaciones, por lo que se asegura una calidad excelente de los productos a estudio.

Conclusiones

No presente traballo de fin de mestrado leváronse a cabo unha serie de análises de dous produtos diferentes fabricados nunha planta de produción industrial. Co fin de controlar os procesos de síntese dos diferentes produtos e a súa posterior caracterización para asegurar unha boa calidade do produto.

Para o monoperoxifalato de magnesio hexahidratado determináronse os parámetros do contido en auga, osíxeno activo, peróxido de hidróxeno, disolvente e magnesio. Ademais da determinación do pH, estudo da solubilidade e o aspecto físico.

Para os derivados do monómero de cloruro de dialildimetilamonio determináronse durante o proceso os parámetros de contido de residuo seco ou materia activa, o valor do pH, a viscosidade e o contido en monómero libre. Nos análises de produto final repítense os análises mencionados anteriormente agás o contido en monómero libre, pero engádese a determinación da cor.

Os procedementos leváronse a cabo de modo satisfactorio e os produtos cumpren coas especificacións, polo que se asegura unha calidade excelente dos produtos a estudar.

Conclusions

In this thesis of the master, a series of analyses of two different products manufactured in an industrial production plant have been carried out. In order to control the synthesis processes of the different products and their subsequent characterisation to guarantee good product quality.

For magnesium monoperoxyphthalate hexahydrate, the parameters of water content, active oxygen, hydrogen peroxide, solvent and magnesium were determined. In addition to the determination of pH, solubility study and physical appearance.

For the diallyldimethylammonium chloride monomer derivatives, the parameters dry residue or active matter content, pH value, viscosity and free monomer content were determined during the process. In the final product analyses, the above mentioned analyses are repeated except for the free monomer content, but colour determination is added.

The procedures were carried out satisfactorily and the products commit to the specifications, with the guarantee of an excellent quality of the products under study.

7. BIBLIOGRAFÍA

- (1) *Página de Nuestra Historia de Cromogenia Units*. <https://www.cromogenia.com/nuestras-historia/> (accessed 2023-04-10).
- (2) *Página de Ubicaciones de Cromogenia Units*. <https://www.cromogenia.com/ubicaciones/> (accessed 2023-04-10).
- (3) *Página de Valores de Cromogenia Units*. <https://www.cromogenia.com/valores-cromogenia/> (accessed 2023-04-10).
- (4) *Página de Sobre Nosotros de Cromogenia Units*. <https://www.cromogenia.com/sobre-nosotros/> (accessed 2023-04-10).
- (5) *Página de Calidad y medioambiente de Cromogenia Units*. <https://www.cromogenia.com/calidad-y-medioambiente/> (accessed 2023-04-10).
- (6) AENOR. *Sistemas de Gestión de La Calidad. Fundamentos y Vocabulario*; Base de datos de la Universidade da Coruña: España, 2015.
- (7) AENOR. *Sistemas de Gestión de La Calidad. Requisitos.*; Base de datos de la Universidade da Coruña: España, 2015. www.aenor.es.
- (8) *Página de Eurofins Environment Testing*. <https://www.eurofins-environment.es/es/beneficios-de-implantar-iso-9001-2015-y-conocer-su-legislacion/> (accessed 2023-05-18).
- (9) *Página de Gestión ambiental 14001 de AENOR*. <https://www.aenor.com/certificacion/medio-ambiente/gestion-ambiental> (accessed 2023-05-19).
- (10) AENOR. *Sistemas de Gestión Ambiental. Requisitos Con Orientación Para Su Uso*; Base de datos de la Universidade da Coruña: España, 2015. www.aenor.es.
- (11) Callister, W. D.; Rethwisch, D. G.; Molera Solà, P.; Salán Ballesteros, N. *Ciencia e Ingeniería de Materiales*, Reverté.; 2016.
- (12) Contreras, L. E.; Vargas, L. F.; Ríos, R. A. *Procesos de Fabricación En Polímeros y Cerámicos*, 1st ed.; 2018.
- (13) Sheldon, A.; van Bekkum, H. *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*; 2001.
- (14) Pollak, P. *Fine Chemicals*, 2nd ed.; Hoboken, N. J. W. & S., Ed.; 2011.
- (15) *Página web de ATAMAN CHEMICALS*. <https://atamankimya.com/sayfalar.asp?LanguageID=2&cid=3&id=11&id2=2395> (accessed 2023-06-10).

- (16) *Página web de SPEED SUPPLY CO.* . <https://es.sscmaterials.com/non-ferrous-metals/magnesium/magnesium-monoperoxyphthalate-hexahydrate.html> (accessed 2023-06-10).
- (17) Lee, C. S.; Robinson, J.; Chong, M. F. A Review on Application of Flocculants in Wastewater Treatment. *Process Safety and Environmental Protection*. Institution of Chemical Engineers 2014, pp 489–508. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.04.010>.
- (18) González-Viñas, W. *Ciencia de Los Materiales*, Editorial Ariel.; 2005.
- (19) AENOR. *Productos Químicos Utilizados En El Tratamiento Del Agua Destinada al Consumo Humano. Poli(Cloruro de Dialilmetilamonio)*; Base de datos de la Universidade da Coruña: España, 2008.
- (20) AENOR. *Agentes de Superficie. Determinación Del Contenido En Agua. Método de Karl Fischer.*; Base de datos de la Universidade da Coruña: España, 2002.
- (21) Wrolstad, R. E.; Acree, T. E.; Decker, E. A.; Penner, M. H.; Reid, D. S.; Schwartz, S. J.; Shoemaker, C. F.; Smith, D.; Sporns, P. *Handbook of Food Analytical Chemistry*, Wiley-Interscience.; 2005.
- (22) Meza, S.; Jaramillo, J. J.; Zárate, J. J. *Ciencia y Tecnología de Materiales*, Grupo Ed. Éxodo.; 2016.
- (23) Gismera, M. J.; Quintana, M. del C.; da Silva, M. del P. *Introducción a La Cromatografía Líquida de Alta Resolución*, Ediciones UAM.; 2009.
- (24) Harris, D. C. *Análisis Químico Cuantitativo*, 3ª.; Editorial Reverté, Ed.; 2016.