

TREBALL DE FINAL DE GRAU

ESTUDI, MILLORA I DESENVOLUPAMENT D'UN ESPESSANT TÈXTIL

Empresa: Alcover Química s.l.

Tutor empresa: Núria Torres Adell

Tutor acadèmic: Joan Josep Carvajal Martí

Autora: Carla Ferré Soler

Grau en Química

2020-2021

ÍNDEX

1.	RESUM DEL TREBALL	3
2.	OBJECTIUS	4
3.	INTRODUCCIÓ I FONAMENTS TEÒRICS	5
3.1.	Sobre l'empresa col·laboradora	5
3.2.	Els polímers	5
3.3.	Monòmers i les propietats dels polímers	5
3.4.	Polimerització en cadena	6
3.5.	Què succeeix al cas dels espessants?	6
3.5.1.	Monòmers utilitzats	6
3.5.2.	Reacció de polimerització	7
3.5.3.	Importància dels iniciadors redox	7
3.6.	Presència d'oxigen a la reacció	8
3.7.	Polimerització en emulsió inversa	9
3.8.	Espressant tèxtil	9
4.	PROCEDIMENT EXPERIMENTAL	11
4.1.	Preparació de l'espessant de partida (A)	11
4.1.1	Quantitats necessàries per obtenir l'espessant de partida (A)	11
4.1.2.	Muntatge del reactor a petita escala	11
4.2.	Polimerització de l'espessant de partida (A)	11
4.2.1.	Formació de l'acrilat	11
4.2.2.	Preparació de la fase aquosa	12
4.2.3.	Preparació de la fase oliosa	12
4.2.4.	Preparació de l'emulsió	12
4.2.5.	Desgasificació i polimerització	13
4.3.	Destil·lació	13
4.4.	Activació del producte	14
4.5.	Canvi d'oli (cromatografia)	14
4.6.	Formació de l'espessant final (AB)	15
4.6.1.	Destil·lació, activació i neutralització	16
4.7.	Càlculs dels rendiments de reacció de l'espessant de partida (A)	16
5.	RESULTATS I DISCUSSIÓ	21
5.1.	Rendiments	21
5.1.1.	Reacció de l'espessant de partida (A)	21
5.1.2.	Recopilació de dades del rendiment de l'espessant final (AB)	21
5.2	Canvis de l'espessant de partida (A) a l'espessant intermedi (B)	22
5.3.	Problemes durant la reacció de polimerització de l'espessant final (AB)	28
5.4.	Avaluació dels perills de procés	30
6.	CONCLUSIONS	33
8.	BIBLIOGRAFIA	35
9.	ANNEXOS	36

1. RESUM DEL TREBALL

1.1. Resum

Un dels problemes dels espessants tèxtils és que la seva reacció de polimerització es requereix fer en emulsió inversa en la qual hi ha una fase aquosa i una fase orgànica. Aquesta fase orgànica conté un oli format per hidrocarburs que, al treballar a temperatures altes, s'evaporen i van a formar part de l'atmosfera. Per tal de ser més eco-sostenibles, s'intentarà disminuir l'emissió d'aquests.

També es vol aconseguir que aquests no es congelin a una temperatura baixa, ja que l'empresa treballa amb clients els quals es troben a països freds.

S'ha arribat a la conclusió que canviant l'oli utilitzat per un format amb cadenes d'hidrocarburs més llargues, farà que el punt d'evaporació d'aquest baixi i no hi hagi tanta emissió de fums. Per solucionar el tema de la congelació, s'ha reduït la proporció de dissolvent aquós respecte el dissolvent orgànic, fent que el punt de congelació augmenti.

1.2. Abstract

One of the problems of textile thickening agent is that their polymerization reaction is required to be done in reverse emulsion in which there is an aqueous phase and an organic phase. This organic phase contains an oil made up of hydrocarbons that when work at high temperatures, evaporate and become part of the atmosphere. I have worked to reduce these hydrocarbons emissions in order to be more eco-sustainable.

We also want to ensure that these thickening agents are not frozen at a low temperature, due to the company works with customers who are in cold countries.

It has been concluded that changing the oil used for a format with longer hydrocarbon chains will reduce the evaporation point and it will reduce its emissions. To address the issue of freezing, the ratio of the organic solvent has been increased increasing the freezing point.

2. OBJECTIUS

Els objectius principals del projecte es fonamenten en la millora d'un dels productes que es polimeritzen a l'empresa, fent que aquest canvi les seves condicions per tal de:

- ✓ Es redueixi l'emissió dels fums fent així el producte més sostenible.
- ✓ Millora de la resistència al fred evitant així que aquest es congeli a temperatures baixes.

També es tindrà com a objectiu al projecte poder simular la fabricació d'aquest producte planta, és a dir, passar les condicions que s'han estudiat al laboratori a escala real de fabricació.

3. INTRODUCCIÓ I FONAMENTS TEÒRICS

3.1. Sobre l'empresa col·laboradora.

L'entitat col·laboradora on he tingut l'oportunitat de poder realitzar el treball de final de grau ha estat Alcover Química s.l. que pertany a Cromogenia Units la qual forma part del grup Units.

L'empresa, fundada el 2006, té una gran capacitat de fabricació de productes químics els quals s'utilitzen en diferents àmbits com ara curtits de pell, construcció, tèxtil, lubricants, tractaments d'aigües, adhesius... entre altres. La planta de producció situada a Alcover es basa en cinc grans seccions on es desenvolupen i fabriquen els diferents tipus de productes químics: Forzales, LDP, Naftalens, Unicryls i Atomitzats.

D'entre totes les gammes de productes que es rfabriquen, el meu projecte està encaminat al desenvolupament d'un producte que forma part dels LDP. L'abreviatura LDP prové del nom anglès Liquid dispersion polymer, ja que la reacció per la formació dels diferents polímers es fa en dispersió líquida la qual permet el major rendiment de la reacció de polimerització.

3.2. Els polímers.

Els polímers són macromolècules que s'obtenen per la unió d'una o més molècules que es van repetint al llarg d'una cadena. Aquesta unitat repetitiva s'anomena monòmer.

Si es considera una molècula amb doble enllaç, els electrons pi que formen aquests doble enllaç poden formar un nou enllaç sigma unint dos monòmers per aquest doble enllaç. Posem un exemple, si el monòmer a tenir en compte és l'etilè, el doble enllaç d'aquest pot anar reaccionant formant una cadena infinita; reacció de polimerització.

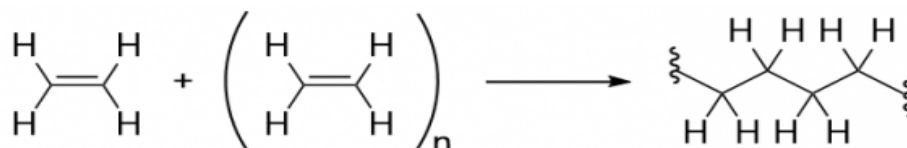


Figura 1: Reacció de polimerització de l'etilè.

La reacció de polimerització es dona ja que hi ha una addició electròfila (AE) de l'alquè sobre l'altre compost, és a dir, els electrons pi del doble enllaç ataquen a la regió de l'altre compost que presenta densitat de càrrega positiva.

Aquesta reacció és possible gràcies a l'ajuda d'activadors o iniciadors, els quals fan que la molècula polimeritzi. ¹

3.3. Monòmers i les propietats dels polímers.

Els polímers poden tenir diferents propietats físiques i químiques que varien en funció dels seus monòmers, les seves estructures i els additius que s'hi puguin afegir. Es poden veure diverses propietats com ara la solubilitat en aigua i altres dissolvents, els punt de fusió, el color, la transparència, la fricció superficial, moldeabilitat, mida de partícules... ²

Si posem un exemple podem veure com varien les característiques del polímer final segons la estructura d'aquest. Comparant el polietilè de baixa densitat i el d'alta densitat, podem veure com el que té una baixa densitat és com una cera que s'utilitza per fer bosses de plàstic, en canvi, si el comparem amb el que té una elevada densitat veurem que aquest és un sòlid translúcid el qual es fa servir per aïllament elèctric o joguines. Això és degut a el grau d'entrecruament de les cadenes formades en la polimerització del material. ¹

3.4. Polimerització en cadena

Les molècules que contenen dobles enllaços a les seves estructures són capaços de donar a lloc a la reacció de polimerització en cadena ja que tenen una alta reactivitat quan són activats per iniciadors.

Podem descriure la reacció en tres etapes. La primera és l'etapa d'iniciació, en la qual la molècula de l'iniciador s'activa químicament. Les espècies actives que en deriven poden ser aniòniques, catióniques o radicalàries. Seran aquestes molècules activades les quals començaran la reacció addicionant-se al doble enllaç. Quan hi ha la unió de l'activador i el doble enllaç s'origina un nou anió, catió o radical³.

Seguidament, hi ha la fase de propagació en la qual les espècies actives s'afegeixen a la unitat monomèrica creant noves espècies actives. Aquest procés es produeix successivament fins a l'etapa de terminació.

L'etapa de terminació succeeix quan hi ha la unió amb una altra cadena que també està en fase de propagació o per descomposició espontània de l'espècie activa. ⁴

3.5. Què succeeix al cas dels espessants?

La gama dels espessants amb els quals tracta l'empresa són espessants aniònics reticulats (o estructurats), és a dir, que hi ha enllaços entre les cadenes polimèriques presents en la formació del polímer. El terme aniònic ve degut a que alguns dels monòmers que en formen part estan carregats negativament en alguna part de la seva estructura.

Si analitzem el procediment de polimerització dels polímers tractats es podrà veure perfectament què succeeix dins al reactor.

3.5.1. Monòmers utilitzats.

Per la creació dels diferents espessants que s'han tractat al treball podem trobar tres tipus de monòmers els quals, quan hi hagi la reacció de polimerització, formaran part aleatòriament de la cadena polimèrica.

Estudiem cada cas:

- Espessant de partida (A)

En l'espessant de partida s'utilitzen dos monòmers principals: l'acrilat amònic i l'acrilamida. Aquest primer és aniònic i es formarà a partir de la reacció àcid-base entre l'àcid acrílic i l'amoníac.

Així doncs, per poder formar el polímer desitjat, primerament, s'haurà de preparar el monòmer aniònic que es requereix. La reacció que té lloc és:



Figura 2: Reacció de formació de l'acrilat amònic.

- Espessant intermedi (B) i espessant final (AB)

Si es parla dels monòmers que s'utilitzen en l'espessant B i l'espessant AB s'ha de tenir en compte que, a més a més de l'acrilamida i l'acrilat amònic, també hi intervé el ATBS (*acrylamido tert-butyl sulfonic acid*) com a sal amònica. Com s'ha de fer amb l'acrilat amònic, aquest també s'ha de preparar abans de començar la polimerització. La seva formació té lloc amb la reacció àcid-base de l'amoniàc amb l'ATBS neutre donant lloc a una sal amònica que ens proporciona el monòmer aniònic.

La reacció de formació del monòmer ATBS sal amònica és:

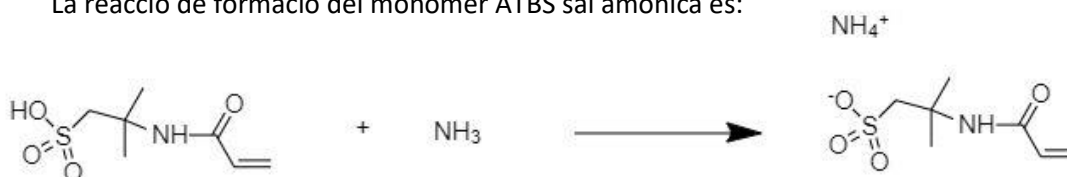


Figura 3: Reacció de formació de l'ATBS sal amònica.

3.5.2. Reacció de polimerització.

Una vegada els monòmers estan llestos s'ha de passar a la polimerització en cadena per tal d'aconseguir el polímer desitjat. Aquesta reacció comença quan un parell redox formen electrons els quals atacaran els dobles enllaços que hi ha presents als diferents monòmers de la solució i es formaran radicals.

Aquests radicals formats seran capaços de reaccionar amb els dobles enllaços lliures dels monòmers restants. Aquesta reacció portarà a la unió dels carbonis dels dos monòmers reaccionants formant l'inici de la cadena. La cadena formada en la primera unió també se li formarà un radical el qual reaccionarà amb el doble enllaç del següent monòmer.

Com s'ha dit anteriorment, aquests fets passen aleatòriament, per tant, la cadena del polímer formada tindrà una seqüència irregular dels diferents monòmers³.

3.5.3. Importància dels iniciadors redox.

Perquè la reacció de polimerització s'iniciï, fa falta la presència d'iniciadors. Els sistemes redox involucren una transferència d'un electró per poder produir radicals. Quan hi ha la transferència d'aquest electró, es formaran els radicals els quals tindran un electró desaparellat. Aquest electró desaparellat tindrà tendència a emparellar-se amb un altre electró, per tant, el doble enllaç carboni-carboni serà idoni⁵.

L'electró desaparellat, quan s'acosta al parell d'electrons del doble enllaç, s'uneix a un d'ells desplaçant aquest cap a l'àtom de carboni que no està unit al fragment iniciador donant lloc a un nou radical lliure que, amb cadena, atacarà un altre monòmer per anar formant una cadena.⁶

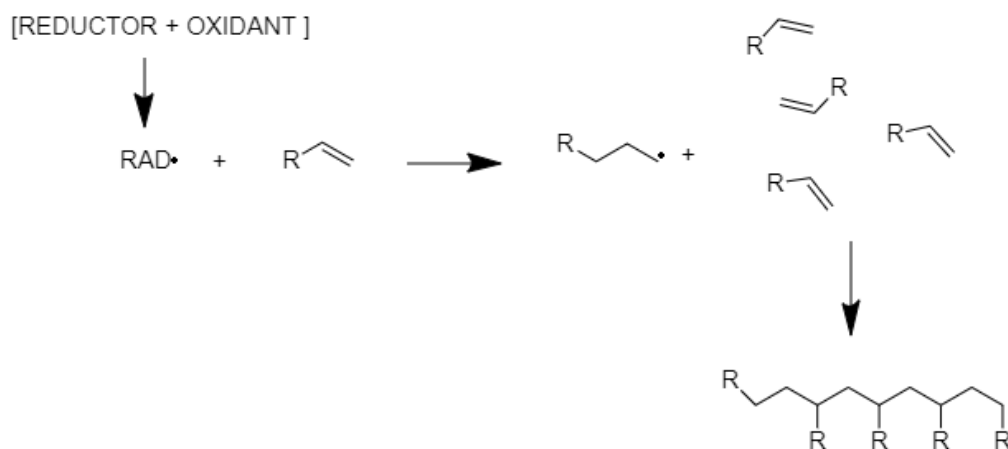


Figura 3: Esquema de la reacció de polimerització.

Regular la quantitat afegida dels iniciadors és molt important ja que aquesta quantitat va relacionada amb el nombre de punts d'inici de cadena de polímer. És a dir, si posem més quantitat d'iniciadors, es formaran més radicals i, per tant, més punts d'inici per la formació de les cadenes. Si hi ha més punts d'inici, més cadenes polimèriques i disminuirà el pes molecular mitjà del polímer ja que hi haurà més cadenes de polímer però aquestes seran més curtes. Aquest fet afectarà a les propietats físiques d'aquest, com és la viscositat.⁷

3.6. Presència d'oxigen a la reacció.

L'oxigen és un dels inhibidors més comuns que afecten a la reacció de polimerització: aquest oxigen molecular reaccionarà amb la cadena en creixement produint un radical d'oxigen molt menys reactiu i que redueix la velocitat de propagació.

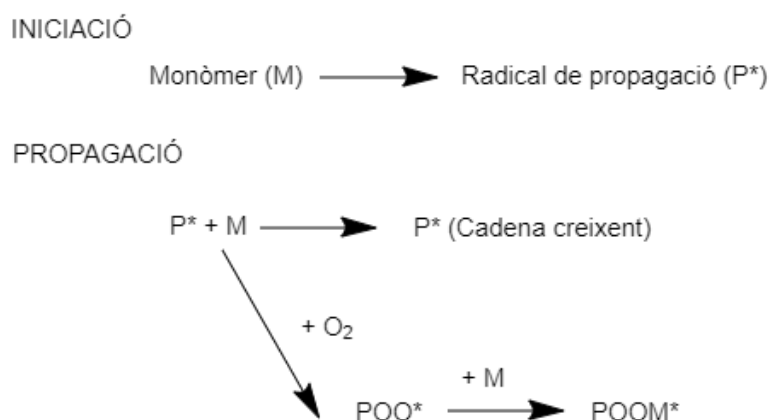


Figura 4: Presència d'oxigen durant la polimerització.

Per aquesta raó, abans de la polimerització es prepara una atmosfera inert mitjançant un corrent de nitrogen gas que desplaci l'oxigen present al medi.⁸

3.7. Polimerització en emulsió inversa.

Els diferents polímers es preparen per emulsió inversa, és a dir, que la fase dispersa és una substància hidrofílica i la fase contínua és lipofílica.

S'ha pogut comprovar que la polimerització d'aquests es prepara per aquest tipus d'emulsió ja que si es fes en emulsió directa hi hauria una gelificació del producte a causa del seu elevat pes molecular.

Per poder explicar aquest fenomen, ens hem de basar en que els polímers ramificats que es formen poden formar enllaços entre les cadenes ja que aquestes contenen grups funcionalitzats que poden reaccionar entre sí i formar ramificacions més grans donant lloc a una macromolècula. En aquest moment, ens trobem en el punt de gel, al qual el polímer perd fluïdesa i la viscositat comença a augmentar exponencialment. Aquest polímer format passa d'una estructura ramificada soluble a una estructura reticulada insoluble, però que sí que pot absorbir dissolvent i augmentar la seva mida.

Aleshores, per evitar això, es treballa en emulsió inversa: les micropartícules de la fase aquosa de l'emulsió preparada poden atrapar al seu interior els monòmers que formaran el polímer final. Aquests monòmers, que són solubles en aigua i no en fase oliosa, al ser activats, començaran la polimerització però fins a un cert punt, ja que dins les micel·les aquoses hi haurà un número limitat d'aquests⁹.

Al final de la polimerització obtindrem un polímer que estarà dispers al líquid (en aquest cas en una fase oliosa), cosa que ens porta a entendre el perquè els anomenem LDP.

L'impediment de la gelificació del producte, a més a més, porta a un major rendiment aplicatiu, ja que el polímer format podrà complir les especificacions de viscositat idònies per les seves possibles aplicacions comercials.

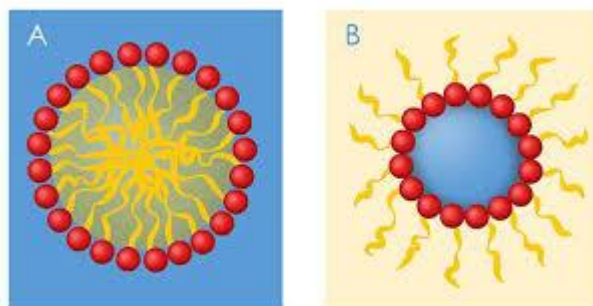


Figura 5: Emulsió directa (A); emulsió inversa (B).

3.8. Espessant tèxtil.

A la indústria tèxtil és necessari que les pastes d'estampació dels pigments tinguin un flux pseudoplàstic ja així tenen facilitat per fer transferir-los al teixit, però la seva penetració és limitada.

Per posar-nos en context, els materials que tenen un flux pseudoplàstic no tenen una viscositat definida i constant sinó que varia segons la temperatura i la tensió que se li aplica. La viscositat és causada pel moviment molecular del fluid, és a dir, que les molècules amb una velocitat alta xoquen amb les que tenen una velocitat més baixa i viceversa. Això permet que es

transporti la quantitat de moviment d'una regió del fluid a una altra. Per tant, com que els moviments aleatoris de les molècules es veuen afectats per la temperatura, la viscositat dels fluids també n'és depenent.

Els materials que tenen un flux pseudoplàstic s'anomenen fluids no-newtonians ja que la relació que hi ha entre la tensió i velocitat de deformació no és proporcional. Dintre d'aquest grup trobem les solucions de polímers.

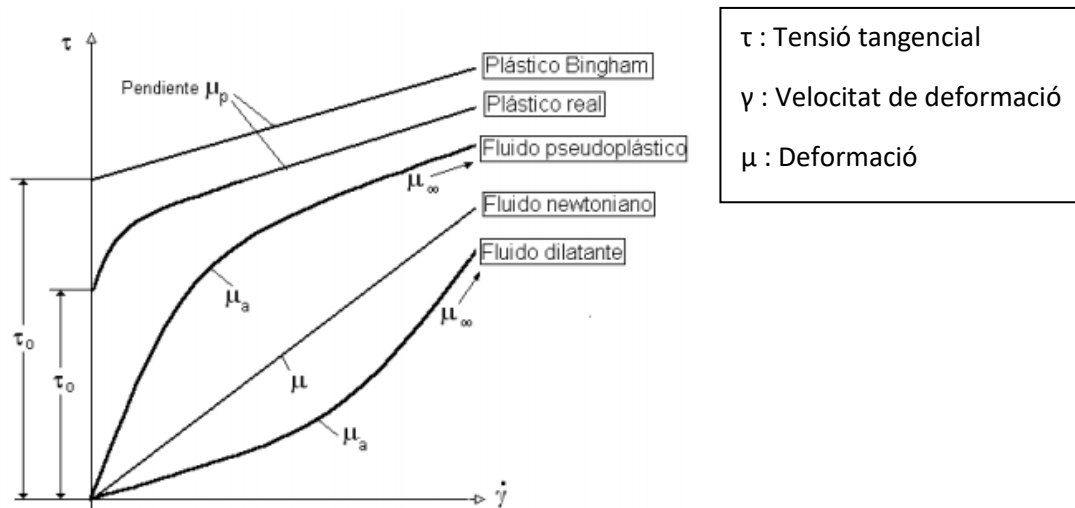


Figura 6: Comportaments reològics de diferents tipus de materials.

Els fluids pseudoplàstics no tenen una tensió de fluència a la qual comencen a deformar-se, però podem veure que la viscositat mitja és alta per baixes velocitats de deformació i va decreixent fins a arribar a un valor de viscositat constant.¹⁰

Les pastes per pigmentació són solucions polimèriques, per tant, tenen aquestes característiques; quan apliquem un esforç a la solució, comença a fluir, però quan es deix d'aplicar aquest esforç, la pasta queda consistent sobre la superfície tèxtil. Degut a aquesta reologia, no poden penetrar al fons de la tela, per tant, romanen a la superfície produint colors intensos i brillants. A més a més, degut a la seva superficialitat, els fils que hi ha a les teles no són adherits uns als altres pel agents reticulants cosa que farà que el tacte del tèxtil sigui de millor qualitat.

Aquesta millor qualitat també es veurà reflectida en que la viscositat que aporta l'espessant a les pintures d'estampació, farà que aquest tint no sobrepassi el teixit i coloreixi la part interior d'aquest, a més a més, hi haurà un millor perfilat del dibuix que es vulgui estampar.¹¹

4. PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

4.1. Preparació de l'espessant de partida (A)

4.1.1. Quantitats necessàries per obtenir l'espessant de partida (A)

Primerament, per poder estudiar l'espessant el qual se li han de canviar les condicions per tal de poder arribar a un espessant amb les condicions objectiu, es va polimeritzar aquest al laboratori.

Per poder fer-ho, es va adaptar la fórmula que s'utilitza de guia per fabricar-lo a planta a gran escala a una nova fórmula la qual, en lloc de tones del producte, se n'obtinguerien uns 350 g. Aquest pas es pot fer directament d'una plantilla que té l'empresa amb la qual pots modificar la quantitat final del producte desitjat i aquesta et recalcula les quantitats de cada reactiu i dissolvent necessaris.

4.1.2. Muntatge del reactor a petita escala

Per poder muntar aquest reactor és necessari una llista de material la qual formarà part de l'estructura suportada per un peu metàl·lic. Es va disposar d'un reactor esfèric amb clau d'un litre de capacitat el qual tenia una tapa amb cinc entrades. Per l'entrada que està centrada de la tapa s'hi va posar la peça suport de l'agitador format amb eix de vidre i una pala mòbil al final.

També s'hi va col·locar una T amb dues entrades; en una entrada s'hi va posar un refrigerant i a l'altra la sonda de temperatura per poder controlar que la reacció no passés dels graus centígrads establerts.

Finalment, com que la reacció ha de tenir lloc en una atmosfera lliure d'oxigen, hi entrava un tub on al final tenia un difusor per on hi sortia el nitrogen que ajuda a desplaçar l'oxigen. Les altres dues sortides es disposaran posteriorment per poder introduir els iniciadors de la reacció, però en primera instància, estaran tapades amb dos taps de vidre.

Perquè el sistema fos adiabàtic i la mateixa temperatura de l'exotèrmia de la reacció també ajudés a l'avanç d'aquesta, es va muntar un sistema recobert amb llana de fibra de vidre. Aquest sistema simulava els reactors que hi ha a la planta de producció ja que aquests també estan envoltats d'aquesta llana per tal d'aconseguir aquest mateix fet.

Quan el reactor ja va estar preparat, es va procedir a preparar l'emulsió necessària per formar el polímer desitjat. Així doncs, es va començar el procediment experimental per la polimerització de l'espessant de partida.

4.2. Polimerització de l'espessant de partida (A)

4.2.1. Formació de l'acrilat

Per poder preparar el monòmer aniònic de partida el qual polimeritzarà per formar el polímer, és necessari pesar l'aigua destil·lada en un vas de precipitats de plàstic de dos litres de capacitat. Un cop ja hi ha la quantitat d'aigua establerta al vas de precipitats, s'hi afegeix amb compte l'àcid acrílic del 90%. Aquest procediment es manté en agitació constant gràcies a l'agitador mecànic.

Mantenint agitació, s'afegeix l'amoníac del 30% poc a poc procurant que la temperatura no sobrepassi els 28 °C. Per aquest pas és necessària l'ajuda d'un bany de gel perquè la temperatura de la solució no passi dels graus indicats.

Aquesta reacció és exotèrmica a causa de la formació de l'acrilat amònic per reacció àcid-base.

Quan ja s'ha afegit tot l'amoníac, es deix la solució 15 minuts en agitació per tal d'assegurar-se que es forma tot l'acrilat possible i es comprova que el pH sigui l'establert per la fórmula, és a dir, un pH que sigui àcid però no excessivament. Això ens indicarà que els monòmers d'acrilat, estan formats ja que, al ser un monòmer aniònic hi haurà protons al medi.

4.2.2. Preparació de la fase aquosa

Una vegada hagin passat els 15 minuts d'agitació, s'afegeix l'acrilamida del 50%.

Un cop afegida aquesta, es procedeix a afegir a la solució metacrilat de polietilenglicol. Aquest s'utilitza en emulsions per formar polímers ja que interactuen entre sí i ajuda a l'entrecreuament de les seves cadenes.

Seguidament, se li afegeix un producte que ajuda a atrapar possibles metalls que hi hagi a la solució i que puguin impedir la polimerització. Per controlar el pH de l'emulsió final, també se li afegeix urea i metilénbisacrilamida (MBA) que actua com a reticulat ajudant a la unió de les cadenes de polímers.

Així doncs, ja es té preparada la fase aquosa. Tots aquests reactius, es van afegint a la solució inicial on hi ha l'acrilat amònic sempre mantenint l'agitació amb l'agitador mecànic.

El paper de l'aigua que s'ha afegit al principi és la dilució de tots els reactius implicats en aquesta fase aquosa i poder controlar l'exotèrmia final de la reacció.

4.2.3. Preparació de la fase oliosa

La fase oliosa es prepara a part; en un vas de precipitats també de plàstic de capacitat de dos litres, s'hi afegeix inicialment l'oli el qual diluirà la matèria activa final del producte. Després d'afegir al vas l'oli, se li afegeix el dissolvent el qual diluirà la emulsió i controlarà també l'exotèrmia final de la reacció.

Quan es tenen l'oli i el dissolvent, també s'afegeix estabilitzant i un tensioactiu que tindran un paper clau a l'hora de mantenir l'estabilitat de l'emulsió inversa durant la reacció de polimerització del polímer i així evitar que aquest gelifiqui.

Darrerament, s'afegeix el catalitzador el qual és actiu quan hi ha temperatura, per tant, quan es posin els iniciadors de la reacció i aquesta comenci, com que és exotèrmica, la pròpia temperatura d'aquesta farà que el catalitzador ajudi a la formació del polímer i redueixi el màxim possible el monòmer lliure.

4.2.4. Preparació de l'emulsió

Una vegada preparades les dues emulsions, l'aquosa i l'olirosa, es procedeix a emulsionar-les. Per fer-ho es disposa d'un emulsionador. Aquest emulsionador serà el que formarà unes partícules òptimes de les dues fases per tal de que aquestes es mantinguin en emulsió.

Per procedir amb l'emulsió, la fase aquosa s'afegeix sobre la oliosa i, quan ambdues estan al mateix recipient, es passen per l'emulsionador que treballa a 10000 revolucions per minut. Es deix l'emulsió passant per aquest durant un minut i mig, el temps necessari perquè la mida de partícula sigui d'unes 60 micres.

Quan l'emulsió està preparada es carrega una quantitat coneguda al reactor.

4.2.5. Desgasificació i polimerització

Com ja s'ha comentat anteriorment, la reacció de polimerització s'ha de dur a terme sense presència d'oxigen ja que aquest reaccionaria amb el doble enllaç dels monòmers i impediria la polimerització. Per evitar aquest succés, es desplaça l'oxigen que hi pugui haver al medi de reacció mitjançant un corrent de nitrogen gas durant dues hores. Per fer-ho s'utilitza un difusor el qual està submergit a l'emulsió per tal de fer desaparèixer tant l'oxigen present al medi com l'oxigen que hi pugui haver dins d'aquesta.

Quan han passat les dues hores des de que s'ha començat a circular nitrogen pel reactor, es procedeix a la polimerització. Perquè la polimerització comenci s'afegeix al reactor els iniciadors gota a gota procurant que la temperatura no passi dels 70 °C.

Es pot observar que a mesura que els iniciadors entren en contacte amb l'emulsió, la temperatura del reactor va augmentant. Al cap d'uns 4-5 minuts es pot observar com la temperatura augmenta ràpidament.

A l'arribar a la temperatura màxima es deix de dosificar iniciadors durant una estona, fins que es vegi que la temperatura va baixant. Aleshores, es va continuar afegint iniciadors durant 15 minuts més per disminuir al màxim els monòmers residuals.

Es pot observar que a mesura que es va formant el polímer, la solució que hi ha al reactor passa d'un color groguenc (emulsió oli-aigua) a un color gairebé blanc característic del polímer format.

4.3. Destil·lació.

Un cop acabada la reacció, es va passar a la destil·lació del polímer que volíem obtenir. Es va haver de muntar al mateix reactor un sistema de destil·lació al buit per tal de poder destil·lar els dissolvents de les dues fases. Fer la destil·lació al buit ens permet que els dissolvents que pertanyen tant a la fase aquosa com a la oliosa s'evaporin a una temperatura més baixa de la que ho fan normalment a pressió atmosfèrica.

Sense desfer el muntatge del reactor, es va afegir a una de les entrades grans de la tapa del reactor una T i un refrigerant, el qual estava connectat a un colze de destil·lació on al final hi havia un matràs de fons rodó amb una capacitat de 500 mL.

A la bomba del buit hi havia una goma principal que, amb l'ajuda de tubs connectors, tenia dues bifurcacions; una goma secundària anava a parar al sistema de destil·lació, i l'altra no estava connectada enlloc. Aquesta última goma era per poder controlar el buit que arribava al sistema.

Als 60 °C van començar a destil·lar els dos dissolvents. La destil·lació va durar unes dues hores. A mesura que els dissolvents anaven separant-se, el contingut del reactor es tornava de

color groguenc i transparent, fins que arriba un punt, que el color trenca i es torna de color blanc característic de l'espessant. Quan s'arriba a aquest punt, s'ha d'anar traient mostra per anar controlant el percentatge de matèria activa que hi ha. Aquest percentatge es mira amb una termobalança posant 1g de la mostra a 110 °C.

Es va comprovant que la matèria activa del producte final estigui entre el 95-96% de concentració.

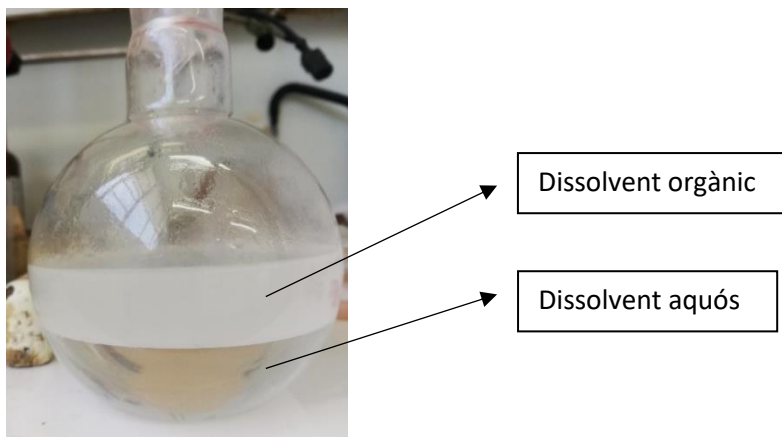


Figura 7: Diferenciació de les fases destil·lades.

4.4. Activació producte.

Pel correcte funcionament i preparació de l'espessant, és necessària l'activació del producte, és a dir, s'ha d'utilitzar un inversor de la emulsió en aigua perquè aquest pugui dispersar-se en l'aigua i així poder agafar la viscositat necessària per tal d'actuar correctament com a espessant tèxtil.

Per fer-ho, només cal afegir un 3% de l'agent activador no iònic al producte final que s'ha obtingut després de la destil·lació.

Aquest és un activador no iònic; un alcohol C10 etoxilat i propoxilat el qual té un caràcter hidrofílic i hidrofòbic. És soluble a la fase oliosa (fase contínua) i, quan el producte s'afegeix a l'aigua, ajuda a invertir la emulsió i així l'espessant agafar la viscositat necessària pel seu ús.¹²

Si no s'afegeix el tensioactiu, el producte queda immiscible a l'aigua, com si es tractés d'aigua i oli.

4.5. Canvi d'oli (cromatografia).

Un dels objectius que havia de complir l'espessant treballant era que es reduïssin els fums emesos a l'hora de la seva utilització. Per fer possible el compliment d'aquest objectiu, es va arribar a la conclusió que s'hauria de canviar l'oli utilitzat a la fase oliosa de l'emulsió.

Aquest canvi d'oli s'havia de fer tenint en compte la volatilitat d'aquest, per tant, es va buscar un altre tipus d'oli el qual no s'evaporés amb tanta facilitat.

Per fer les proves de l'oli que ja s'utilitzava i el possible substituent, es va fer servir la cromatografia de gasos. El mètode a utilitzar va ser el següent:

- Preparació de la solució de mostra.

Es va pesar aproximadament un gram de la mostra a passar pel cromatograma i es va diluir amb clorur de metilè en un matràs de 20 mL de capacitat.

- Condicions cromatogràfiques

Equip:

- Injector automàtic Agilent
- Cromatògraf de gasos 8890 GC System Agilent
- Detector d'espectrometria de masses 5977B GC/MSD

Columna: HP-5MS Capillary (30.0 m x 250 μ m x 0.25 μ m) Agilent Rf. 190915-433

Flux del gas: 0.9 mL He/min

Temperatura injector: 280 °C

Split ratio: 50/1

Temperatura del forn: 80°C (2 min) rate 10°C/min, 270°C (3 min), rate 5°C/min, 275°C (5 min)

Volum d'injecció: 1 μ L

Detector: MSD

Una vegada obtinguts els dos cromatogrames (dissolvent orgànic inicial i el possible substituent) es van interpretar les dades tal i com es discuteix a "Estudi del canvi d'oli de l'espessant intermedi (B)" a Resultats i discussions.

4.6. Formació de l'espessant final (AB)

Després de la polimerització de l'espessant de partida (A) i de les conclusions que es van extreure per complir els objectius establerts, es va procedir a la polimerització de l'espessant final.

El procediment és exactament com el de l'espessant anterior, però s'ha de tenir en compte que, en una fase inicial 1 es prepara el monòmer ATBS sal amònica posant al vas de precipitats de dos litres l'aigua d'estil·lada, els grams necessaris de ATBS sòlid i, quan aquest estigui dissolt, afegir el corresponent amoníac.

Quan s'ha acabat d'afegir l'amoníac, es deix agitar uns 15 minuts més per a la correcta formació del monòmer aniònic. Es comprova que el pH es troba entre 6.50 i 7.50.

Com a segona fase, al mateix vas de precipitats, s'afegeix l'àcid acrílic i l'amoníac per la formació del segon monòmer acrilat amònic. En aquest pas, tal i com s'ha fet anteriorment, s'ha de procurar que la temperatura no sobrepassi els 28 °C.

Un cop acabada l'addició de l'amoníac, s'afegeix a la fase aquosa el monòmer acrilamida, els agents reticulants, el segrestant de metalls i la urea per controlar el pH de l'emulsió final.

Quan la fase aquosa ja està preparada, es passa a preparar la fase oliosa exactament de la mateixa manera que a l'espessant de partida (A) i, finalment, s'emulsionen les dues fases i es passen al reactor per a la desgasificació i procedent polimerització.

4.6.1. Destil·lació, activació i neutralització.

En aquest cas la destil·lació del polímer obtingut es realitza fins a obtenir un percentatge inferior de contingut en matèria activa, exactament entre un 73% i un 75%.

Com a següent pas és l'activació del producte i la neutralització dels presents amb monoetanolamina (MEA). Quan es parla d'aquests àcids presents són en si monòmers o també formen part de la cadena polimèrica ja que en sí, els monòmers que s'utilitzen, reaccionen pel doble enllaç deixant la part àcida com a radical.

4.7. Càlculs dels rendiments de reacció espessant de partida (A).

Després de realitzar les reaccions a petita escala al laboratori es van calcular el rendiment corresponent a cada una d'elles.

1. Suma de les quantitats afegides en cada fase: per saber el total d'emulsió que s'obté teòricament, s'ha de fer el sumatori de les quantitats de productes utilitzats tant a la fase aquosa com oliosa.

Taula 1: Quantitats afegides a la fase aquosa.

Reactius	
Àcid acrílic 90% ($\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$)	
H_2O destil·lada	
Amoníac 30% (NH_3)	
Acilamida 50% ($\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$)	
Metacrilat de polietilenglicol	
Segrestant de metalls 40%	
Urea	
Metilbisacrilamida (MBA)	
TOTAL	483.56 g

Taula 2: Quantitats afegides a la fase oliosa.

Reactius	
Oli	
Dissolvent	
Estabilitzant LDP	
Tensioactiu	
Catalitzador	
TOTAL	292.63 g

$$\text{Total emulsió: FASE AQUOSA + FASE OLIOSA} = 483.56 + 292.63 = \boxed{776.19 \text{ g}}$$

Els grams calculats anteriorment representen els totals que hi ha de l'emulsió després d'haver ajuntat la fase aquosa amb la fase oliosa. Tot i així, al reactor no es van afegir els 776.19 g d'emulsió, sinó que només se'n van afegir 536.75g.

Per tant, s'ha de recalculer els grams reals que s'han afegit al reactor de cada un dels reactius per poder després fer els càlculs necessaris. L'operació que s'ha de fer és la següent:

$$\text{relació (g reactiu/g afegits)} = \frac{g \text{ reactiu}}{\frac{g \text{ total emulsió} - g \text{ destil} \cdot \text{lats}}{\Sigma(g \text{ reactiu/g afegits})}}$$

Aquesta operació ens relaciona els grams de reactiu que s'ha afegit a l'emulsió i els grams que realment s'han afegit al reactor. Per poder fer-ho, s'ha utilitzat l'eina SOLVER de l'Excel i s'han relacionat les caselles necessàries perquè el programa fes la resta dels destil·lats que s'obtingran en càlculs posteriors.

Aleshores, les taules anteriors del total de grams de fases es modifiquen de la següent manera:

Taula 3: Grams reals afegits de la fase aquosa.

Reactius	
Àcid acrílic 90% ($\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$)	
H_2O destil·lada	
Amoníac 30% (NH_3)	
Acrilamida 50% ($\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$)	
Metacrilat de polietilenglicol	
Segrestant de metalls	
Urea	
Metilenbisacrilamida (MBA)	
TOTAL	334.36 g

Taula 4: Grams reals afegits de la fase oliosa.

Reactius	
Oli	
Dissolvent	
Estabilitzant LDP	
Tensioactiu	
Catalitzador	
TOTAL	202.34 g

Per veure que els càlculs estan ben fets, es pot comprovar sumant les dues quantitats i es pot veure com el valor és sinó aproximat a la quantitat real afegida al reactor:

$$\text{Total emulsió: FASE AQUOSA + FASE OLIOSA} = 334.36 + 202.34 = \boxed{536.70 \text{ g} \approx 536.75 \text{ g}}$$

També es pot calcular el percentatge de cada fase vers el total afegit al reactor:

$$\% \text{ Fase aquosa} = \frac{334.36}{536.70} \times 100 = 62.30\%$$

$$\% \text{ Fase oliosa} = \frac{202.34}{536.70} \times 100 = 37.70 \%$$

2. El següent pas per poder calcular el rendiment, és fer el càlcul de les quantitats teòriques de destil·lat que obtindriem.

2.2. Primerament, es calcula la quantitat d'aigua i de dissolvent orgànic que s'ha afegit. Aquesta operació és simplement sumar la quantitat d'aigua destil·lada afegida i el total d'aigua que alguns reactius porten tenint en compte el percentatge de riquesa d'aquests:

$$\Sigma \text{ H}_2\text{O} = \text{g CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H} \times 0.1 + \text{g C}_3\text{H}_5\text{NO} \times 0.5 + \text{g NH}_3 \times 0.7 + \text{g H}_2\text{O} + \text{g segrestant de metalls} \times 0.6 = \mathbf{306.20 \text{ g H}_2\text{O afegits}$$

$$\Sigma \text{ Dissolvent orgànic} = \text{g estabilitzant LDP} \times 0.8 + \text{g dissolvent orgànic} = \mathbf{192.29 \text{ g dissolvent orgànic}}$$

2.3. Càlcul del total de sòlids: és el sumatori de tots els reactius utilitzats sense tenir en compte la quantitat d'aigua i de dissolvent orgànic que puguin tenir.

$$\text{Total sòlids} = \text{g CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H} \times 0.9 + \text{g C}_3\text{H}_5\text{NO} \times 0.5 + \text{g metacrilat} + \text{g MBA} + \text{g NH}_3 \times 0.3 + \text{g segrestant de metalls} \times 0.4 + \text{g urea} + \text{g estabilitzant LDP} \times 0.2 + \text{g tensioactiu} + \text{g catalitzador} = \mathbf{277.70 \text{ g sòlids (matèria activa)}}$$

Tenint en compte el percentatge de sòlids reals que ens ha donat la termobalança: **99.1%**

$$277.7 \text{ g sòlids afegits} \times \frac{99.1 \text{ sòlids reals}}{100} = \mathbf{275.2 \text{ g sòlids reals}}$$

Restant es pot obtenir la quantitat de solvents que queden al producte i així saber la quantitat real de dissolvent destil·lada:

$$\text{Resta de dissolvents al producte} = 277.7 - 275.2 = \mathbf{2.5 \text{ g solvents restants al producte}}$$

Després de la destil·lació, es van separar per decantació l'aigua i el dissolvent orgànic destil·lats i es va obtenir.

Taula 5: Quantitat de dissolvents destil·lats i el percentatge que representen.

	g destil·lats reals	% respecte el total destil·lat
Aigua	103.67	~60%
Dissolvent orgànic	58.84	~40%

Per tant, d'aquests 2.5 g de dissolvent que queda al producte després de destil·lar, un 40% serà dissolvent aquós i 60% serà dissolvent orgànic.

Aleshores, el total real destil·lat dels dissolvents és:

Taula 6: Total real destil·lat.

	g afegits	g dissolvent no destil·lats	g dissolvent destil·lats
Aigua	306.20	$2.50 \times 0.4 = 1$	$306.20 - 2.50 \times 0.4 = 305.21$
Dissolvent orgànic	192.29	$2.50 \times 0.6 = 1.5$	$192.29 - 2.50 \times 0.6 = 190.77$

Sabent aquestes dades, ja es pot calcular el rendiment de la destil·lació:

Taula 7: Rendiment de la destil·lació.

	Teòric destil·lat	Real destil·lat	Rendiment
Aigua	305.21	103.67	33.97%
Dissolvent orgànic	190.77	58.84	30.84%

% dilució monòmers en l'emulsió

% *monòmer*

$$= \frac{g \text{ CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{H} \times 0.9 + g \text{ C}_3\text{H}_5\text{NO} \times 0.5 + g \text{ metacrilat} + \text{MBA} + \text{NH}_3 \times 0.3}{776.2 \text{ (total emulsió)}} \times 100 = 22.76 \%$$

% aniònic al producte

Per poder mirar quin és el percentatge aniònic que hi ha a l'emulsió primer s'ha de calcular el reactiu limitant de la reacció de formació de l'acrilat amònic:

$$124.08 \text{ g àcid acrílic} \times \frac{90 \text{ g}}{100 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mol àcid acrílic}}{72.06 \text{ g àcid acrílic}} = 1.55 \text{ mol àcid acrílic}$$

$$65.9 \text{ g amoníac} \times \frac{30 \text{ g}}{100 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mol amoníac}}{17 \text{ g amoníac}} = 1.16 \text{ mol amoníac}$$

El reactiu limitant és l'amoníac:

% *aniònic*

$$= \frac{\frac{g \text{ NH}_3 \times 0.3}{17 \text{ g NH}_3} \times 89 \text{ g acrilat}}{g \text{ CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{H} \times 0.9 + g \text{ C}_3\text{H}_5\text{NO} \times 0.5 + g \text{ metacrilat} + \text{MBA} + \text{NH}_3 \times 0.3} \times 100 = 58.6 \%$$

% polímer a la reacció

També es pot estimar el percentatge de polímer que es formaria si la reacció de polimerització rendís un 100%:

$$\% \text{ polímer} = \frac{g \text{ CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{H} \times 0.9 + g \text{ C}_3\text{H}_5\text{NO} \times 0.5 + g \text{ metacrilat} + \text{MBA} + \text{NH}_3 \times 0.3}{536.70 \text{ g (g afegits al reactor)}} \times 100 = 63.1 \%$$

5. RESULTATS I DISCUSSIÓ

5.1. Rendiments

5.1.1. Reacció espessant de partida (A).

Veient els càlculs que s'han fet de la primera reacció, es pot veure que la destil·lació ha tingut un baix rendiment. Això pot ser possible a que la bomba de buit que es disposava al laboratori no tenia la suficient potència per arribar a un nivell de buit prou elevat com per poder destil·lar correctament els dissolvents aquós i oliós.

També s'ha de tenir en compte possibles fugues de pressió existents al muntatge de destil·lació ja que hi ha moltes unions de peces que pertanyen aquesta i això incrementa la possibilitat de pèrdues de pressió.

Si es parla dels altres resultats, es pot veure que respecte el total de l'emulsió, el que representen els monòmers afegits es només d'un 20% cosa que ens porta a veure que no només són necessaris els reactius de partida, sinó que la resta de productes que s'afegeixen a l'emulsió també tenen un pes molt important a que el producte final surti amb les condicions idònies per poder fer les seves funcions com a espessant.

Si es compara el percentatge de polímer que es podria formar (63.1 %) amb la quantitat de grups aniònics (58.6%) es pot veure com el polímer resultant tindrà gran quantitat de les seves cadenes carregades positivament a causa dels radicals procedents dels monòmers aniònics.

5.1.2. Recopilació de dades del rendiment de l'espessant final (AB).

Per poder comparar les dues reaccions, s'han de fer els càlculs que es van fer anteriorment però amb les dades que representen a l'espessant final (AB), tenint en compte els canvis realitzats.

Taula 8: Quantitats totals de cada fase i relació d'aquestes amb el que s'ha afegit al reactor.

	Σ Quantitats afegides a cada fase	Relació g afegits fase/g afegits al reactor
Fase aquosa	641.73 g	571.00 g
Fase oliosa	330.00 g	293.63 g
Total	971.73 g	864.63 g

Taula 9: Percentatges que representa cada fase respecte la quantitat total d'emulsió:

Total emulsió	864.63 g
% Fase aquosa	66 %
% Fase oliosa	34 %

Amb aquests resultats ja es pot comparar la relació que hi ha entre la fase aquosa i la fase oliosa de les dues reaccions. Més o menys, els percentatges es mantenen donant una importància d'aproximadament un 60% a la fase aquosa i un 40% a la fase orgànica. Aquests percentatges s'han de mantenir ja que sinó l'emulsió en fase inversa es desestabilitzaria i donaria lloc, com ja s'ha explicat, a una gelificació del polímer final.

Les següents dades que podem comparar són les de destil·lat teòric i destil·lat real que s'ha obtingut. S'ha de tenir en compte que s'ha afegit el monòmer ATBS que és un sòlid, per tant, no influirà en la quantitat d'aigua afegida però sí que tindrà importància en el total de sòlids que conté el producte.

Taula 10: Dades càlculs per la comparació de quantitats reals i teòriques destil·lades.

	g calculats
$\Sigma \text{H}_2\text{O}$	447.1 g
Σ Dissolvent orgànic	245.00 g
Total sòlids	264.50 g
Tenint en compte 95% sòlids termobalança	251.28 g
Resta solvents no destil·lats	13.22 g

Taula 11: Dades de destil·lació reals:

	g destil·lats reals	% respecte el total destil·lat
Aigua	219.20	~60%
Dissolvent orgànic	113.85	~40%

Taula 11: Càlcul de dissolvent destil·lat.

	g afegits	g dissolvent no destil·lats	g dissolvent destil·lats
Aigua	447.1	$13.22 \times 0.4 = \mathbf{5.29}$	$447.1 - 13.22 \times 0.4 = \mathbf{441.81}$
Dissolvent orgànic	245.00	$13.22 \times 0.6 = \mathbf{7.93}$	$245.00 - 13.22 \times 0.6 = \mathbf{237.07}$

Taula 12: Càlcul rendiment de la destil·lació.

	Teòric destil·lat	Real destil·lat	Rendiment
Aigua	441.81	219.20	49.60%
Dissolvent orgànic	237.07	113.85	48.00%

Si comparem els rendiments de destil·lació entre la reacció de l'espessant de partida (A) i l'espessant final (AB) es pot veure que el rendiment de la destil·lació ha augmentat. Això és degut a que, per problemes explicats posteriorment, es va canviar la bomba de destil·lació per una altra que feia un buit més potent, cosa que va facilitar la separació dels dissolvents amb menys temps, amb un increment de temperatura menor i, com es pot observar, amb major rendiment.

5.2. Canvis de l'espessant de partida (A) a l'espessant intermedi (B).

Després de la polimerització de l'espessant de partida (A), es va passar a polimeritzar l'espessant intermedi (B) tal i com s'ha comentat anteriorment. Quan passem d'un espessant a un altre, podem veure que hi ha hagut un canvi en els monòmers principals utilitzats.

Estudis externs han confirmat que l'addició del monòmer ATBS fan que augmenti el rendiment del producte millorant les seves qualitats com són la retenció dels pigments per l'estampació tèxtil.

Tot i aquesta baixada de viscositat, també s'ha arribat a la conclusió que afegint monoetanolamina (MEA) aquesta augmenta considerablement.

Després d'aquests estudis, una de les discussions a les qual es va arribar al projecte és que una de les altres diferències que podien tenir els espessants A i B era la concentració de matèria activa. És a dir, com que s'ha pogut augmentar les seves qualitats, es pot proporcionar un producte amb menys quantitat de matèria activa, cosa beneficiosa per l'empresa.

Resistència a la congelació: canvi de percentatge de dissolvent orgànic.

Al nou espessant es busca que no es congeli tant fàcilment com ho fa l'espessant de partida (A). Això és possible si s'augmenta la concentració de solvent orgànic al producte, ja que aquest té un punt de congelació menor al dissolvent aquós (aigua).

Primerament, l'espessant de partida (A) s'obtenia fent la reacció de polimerització i, posteriorment, destil·lant fins a arribar a una concentració de matèria activa del 93-95%. Quan es passa a l'espessant intermedi (B) això canvia; es podia concentrar fins a un 75%.

El pas següent és arribar a que aquest espessant intermedi (B) compleixi la condició de la resistència a la congelació. Per poder arribar a que aquest tingui una resistència major al fred, s'ha d'augmentar el percentatge de dissolvent orgànic.

Aleshores, de l'espessant intermedi (B) ja es passa a l'espessant final (AB): aquest tindrà característiques de l'espessant de partida (A) i de l'intermedi (B).

Com a característica de l'espessant (A) és que també el concentrem, inicialment, fins al 95% de matèria activa i de l'espessant (B) s'emporta les característiques dels monòmers utilitzats.

Què té de diferent doncs? Així com l'espessant (A) es concentrava fins aproximadament un 95% de matèria activa, a aquest també se'l concentra fins a un 95%, però després se li afegeix dissolvent orgànic per augmentar la concentració d'aquest i disminuir la proporció de dissolvent aquós.

Si s'estudia detalladament podem veure com la concentració de dissolvent aquós disminueix:

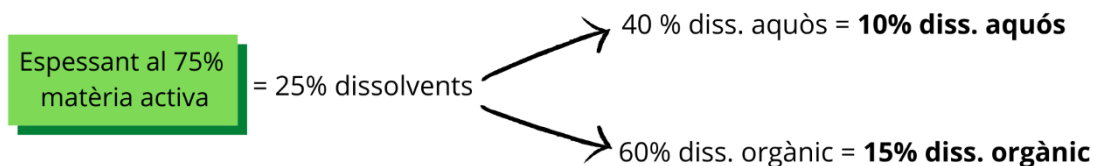


Figura 8: Percentatges dissolvents a l'espessant intermedi (B)

L'esquema anterior representa la concentració de matèria activa present a l'espessant intermedi (B), però si ara, per augmentar el percentatge de dissolvent orgànic, concentrem el producte fins al 95% amb la destil·lació i, seguidament, es dilueix el dissolvent orgànic fins aproximadament un 85%. Es pot veure com la concentració de dissolvent orgànic augmenta.

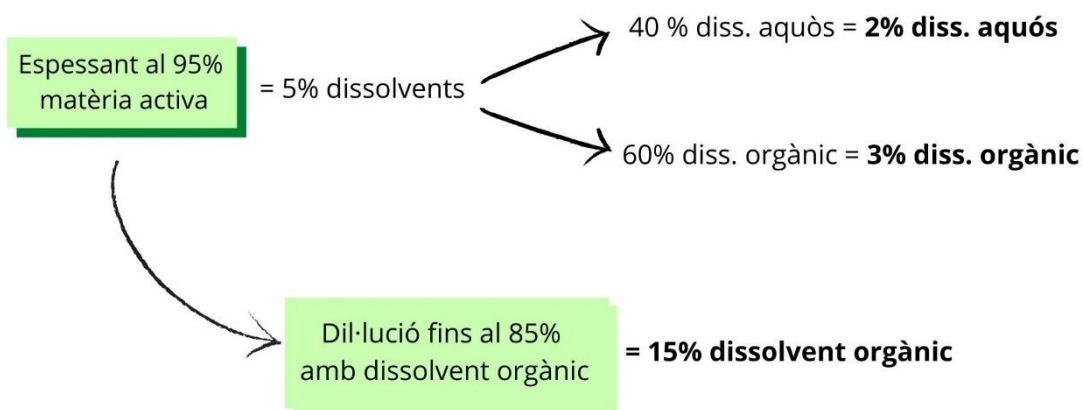


Figura 9: Percentatges dissolvents a l'espessant final (AB)

Com es pot veure en l'esquema anterior, la quantitat de dissolvent orgànic ha augmentat, cosa que implicarà un canvi en la temperatura de congelació del producte final.

A més a més, s'obté un producte a una concentració menor de matèria activa conservant les qualitats de l'espessant. Aquest fet és beneficiós per l'empresa ja que ha disminuït el percentatge de matèria activa però el producte segueix complint amb les seves funcions.

Resultats experimentals.

Per poder veure la comparació de l'espessant de partida (A) front l'espessant final (AB) davant de condicions de baixes temperatures, es van sotmetre dues petites mostres a un congelador a uns 10 °C sota zero i es van anant controlant les temperatures començant per una temperatura inicial de 20 °C.

Taula 13: Variació fluïdesa segons la temperatura.

Temperatura (°C)	Espessant partida (A)	Espessant final (AB)
20	Líquid fluid	Líquid fluid
10	Líquid fluid	Líquid fluid
5	Comença solidificació	Líquid fluid
2	Solidificació parcial	Perd fluïdesa
0	Solidificació total	Comença solidificació
-2	Solidificació total	Solidificació parcial
-5	Solidificació total	Solidificació total
-10	Solidificació total	Solidificació total

Com es pot veure a la taula, l'espessant final té una resistència major a la congelació que l'espessant de partida. Tot i així, si es treballa a unes temperatures prou baixes, el producte congela passant d'un líquid fluid a un sòlid.

Taula 14: Imatges on es poden veure els canvis de fluïdesa segons la temperatura.

	Espressant partida (A)	Espressant final (AB)
0 °C		
-10 °C		

Estudi del canvi d'oli de l'expressant intermedi (B).

Com ja s'ha dit anteriorment, un dels objectius principals de l'estudi del nou expressant és que aquest, al ser escalfat, redueixi l'emissió de fums per poder ser un producte més sostenible pel medi ambient, és a dir, que no hi hagi tant de desprendiment d'hidrocarburs a l'atmosfera.

Per poder complir aquest objectiu, s'ha estudiat el canvi de l'oli per un hidrocarbur de cadena més llarga. El fet de que l'hidrocarbur utilitzat com a oli sigui de cadena més llarga fa que augmenti el seu pes molecular i, per tant, no sigui tant volàtil.

A l'apartat 4 de procediment experimental, s'ensenyen les condicions cromatogràfiques utilitzades per estudiar la diferència entre l'oli inicial i l'oli substituent.

Els resultats es mostren als cromatogrames següents:

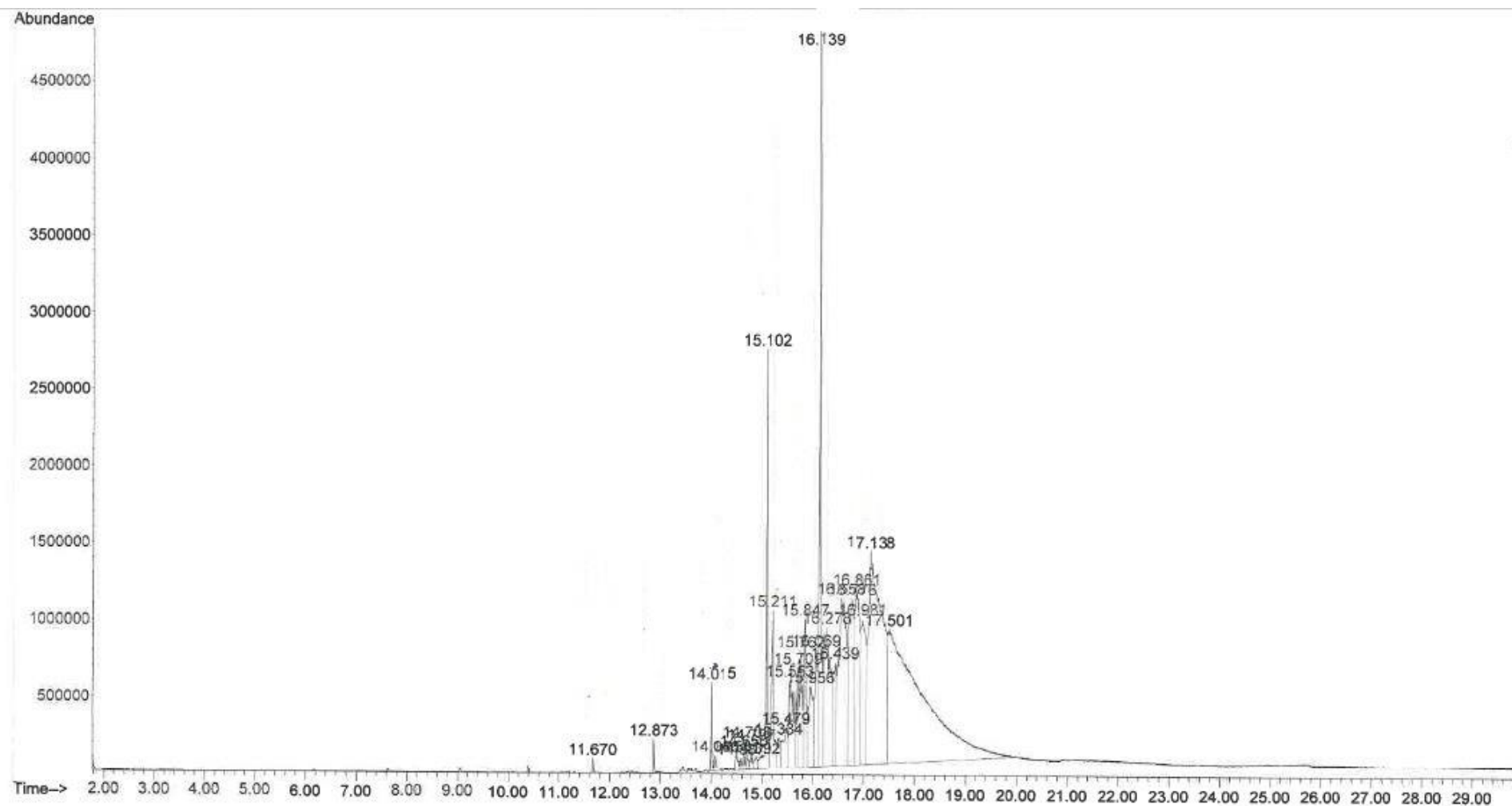


Figura 10: Cromatograma obtingut en GC de l'oli de partida.

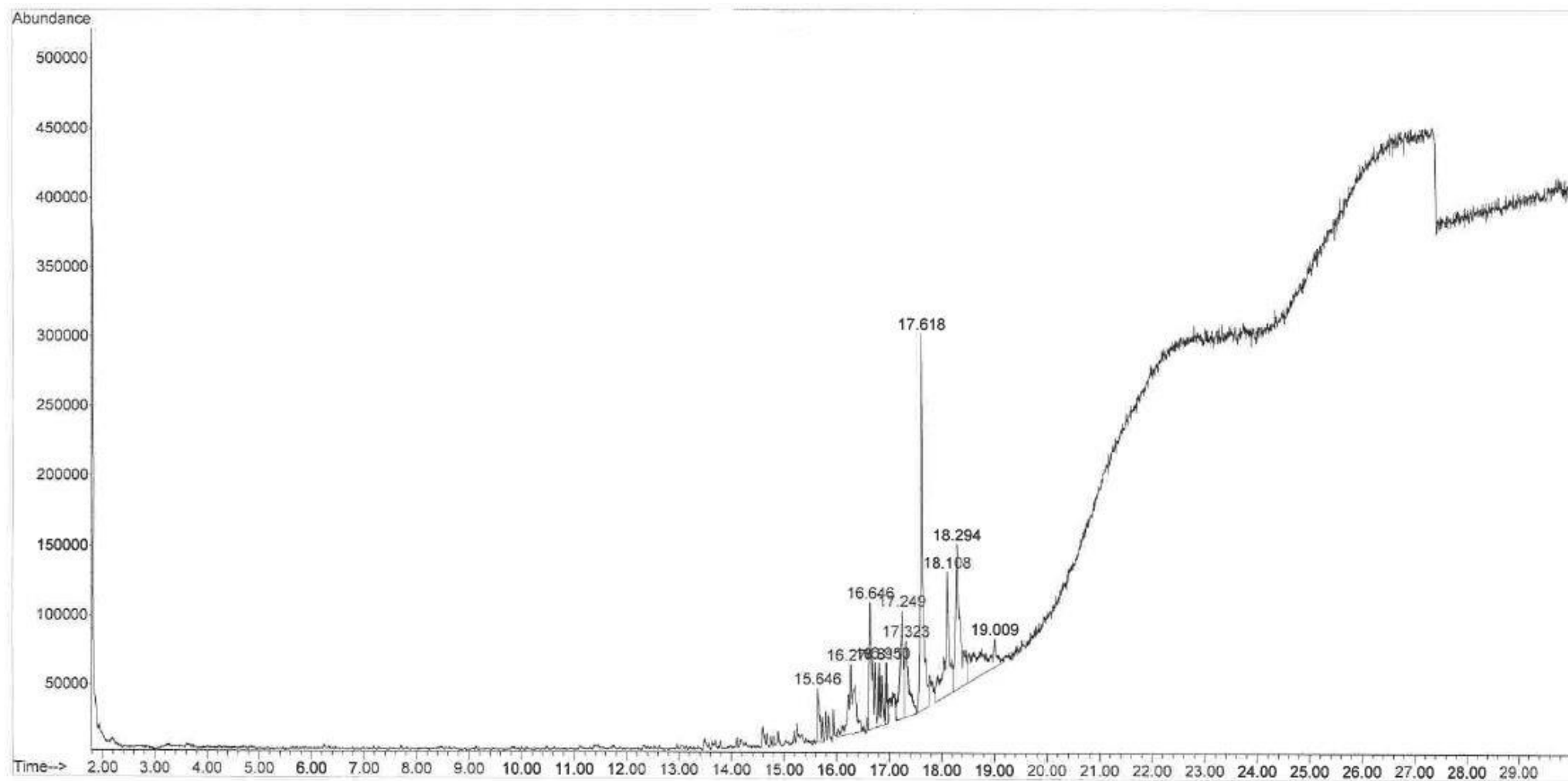


Figura 11: Cromatograma obtingut en GC de l'oli substituent.

Com es pot veure als cromatogrames anteriors el primer cromatograma pertany a l'oli inicialment utilitzat i el segon cromatograma pertany a l'oli substituent d'aquest.

Si ens fixem amb els temps de retenció dels pics, aquests no varien significativament: al primer, el pic que ja comença a tenir rellevància té un temps de retenció d'uns 14 minuts, en canvi, al segon cromatograma els pics comencen a un temps de retenció de uns 16 minuts. Aquests dos minuts de diferència ens marquen que els olis escollits tenen una afinitat per la fase estacionària similar.

La gran diferència que presenten els dos olis són la concentració d'elements volàtils que presenten. Això es pot veure gràcies a l'altura dels seus pics; a l'oli utilitzat per la realització de l'espessant inicial (A) i de l'intermedi (B) presenta major concentració de volàtils, en canvi, l'oli triat com a substituent té una concentració major.

Com a condicions de temperatura es treballa inicialment a una temperatura de 80°C durant dos minuts, però després es va augmentant la temperatura amb una rampa de 10°C/min fins a arribar a 270 °C. Seguidament, al passar 3 minuts, s'augmenta la temperatura amb una rampa de 5 °C/min fins a 275 °C. Aquestes condicions ens permeten treballar amb els elements volàtils que contenen els dos olis. S'han triat aquestes temperatures perquè són les que normalment treballen les empreses que consumeixen els diferents espessants.

Així doncs, treballant a aquestes temperatures veiem que la concentració de volàtils a l'oli inicial és major (de l'ordre de $4.5 \cdot 10^6$) que la concentració d'aquests al segon oli (ordre de $3 \cdot 10^5$). Es substituirà l'oli utilitzat en els primers espessants per poder realitzar l'espessant final (AB).

5.3. Problemes durant la reacció de polimerització de l'espessant final (AB).

Després d'estudiar els canvis als espessants, es va polimeritzar l'espessant final (AB) amb les noves condicions. Es va seguir el procediment explicat anteriorment. Tot i així, les primeres vegades que es va realitzar la reacció a petita escala, es van produir alguns imprevistos donant resultats no desitjats.

Formació d'un gel.

La primera reacció de polimerització que es va realitzar va seguir amb total normalitat, és a dir, el procediment de la formació de les dues fases, l'emulsionament d'aquestes i la polimerització després de la degasificació va procedir normalment. En canvi, el problema va ser a l'hora de fer la destil·lació.

Després de la polimerització, es va preparar el muntatge de destil·lació i es va començar aquesta. Tal i com va passar amb l'espessant de partida (A) va començar a separar les dues fases (dissolvent aquós i orgànic) a la temperatura aproximada de 60°C. Seguidament, quan ja s'havia destil·lat bona part dels dissolvents, va començar a canviar a un color groguenc com ho va fer el primer espessant amb la diferència que aquest cop no va trencar per tornar-se de color blanc i un líquid fluid, sinó que es va formar un sòlid gelatinós com es mostra a la següent imatge:



Figura 11: Formació d'un gel.

Es va arribar a la conclusió de que el problema va sorgir a causa de que el producte es va escalfar massa ja que els 450 g que es van afegir al reactor eren escassos i que l'agitació era també baixa. Això va provocar que el producte s'escalfés amb excés durant la destil·lació i que els dissolvents s'evaporessin massa de pressa fent que quedés una proporció molt baixa d'aquests i que el polímer format es gelifiqués.

Així doncs, es va voler repetir la reacció amb la màxima capacitat del reactor per comprovar que no fos aquest el problema.

Separació de les fases aquosa i oliosa.

Quan es va voler repetir la reacció, va sorgir un altre problema; a falta de temps les dues fases es van preparar en dies diferents. La fase aquosa es va preparar un dia abans que la fase oliosa i a l'hora de voler emulsionar-les, aquestes es separaven al moment, l'emulsió no era estable.

Es va intentar corregir afegint tensioactiu, però tot i aguantar més temps en emulsió, les fases s'acabaven separant i es va decidir tornar a començar de nou tenint en compte que aquestes s'han de preparar al mateix dia de l'emulsió i posterior polimerització.

És important que aquestes dues fases es mantinguin emulsionades durant un llarg temps perquè, abans de la polimerització, han d'estar amb un corrent de nitrogen per formar una atmosfera lliure d'oxigen.



Figura 12: Separació de les fases aquosa i oliosa.

Obtenció d'una pasta espessa agrumollada.

Després del primer inconvenient amb la reacció de polimerització inicial de l'espessant (AB), es va decidir carregar el reactor amb la màxima quantitat d'emulsió. Se n'hi va posar 860g, però el resultat tampoc va ser el que s'esperava.

La reacció de polimerització va anar tal com s'havia previst, correctament. Però durant la destil·lació, va tornar a sorgir un problema; va quedar una pasta groguenca espessa que contenia petits grumolls.



Figura 13: obtenció d'una pasta espessa agrumollada.

Així doncs, es va arribar a la conclusió que no era la quantitat d'emulsió que es posava al reactor. El problema segurament venia de que la bomba de buit no era el suficientment potent i la temperatura de destil·lació pujava massa i els dissolvents s'evaporaven massa ràpidament trencant la proporcionalitat que hi ha d'haver entre aquests fent que el polímer gelifiqués.

La solució va ser canviar la bomba de buit per una més potent i així es va poder solucionar el problema de la destil·lació donant el producte final desitjat.

5.4. Avaluació dels perills de procés.

Al final del projecte s'ha avaluat a petit nivell els perills que pot comportar la reacció de polimerització a gran escala, dins al reactor de la planta de producció.

Taula 15: ΔH_p , C_p i T de descomposició dels reactius.

	Àcid acrílic	Acrilamida
ΔH polimerització (kJ/mol)	775	82.9
C_p (kJ/Kg·K)	2.02	7.66
T descomposició (°C)	176	202

NOTA: Les dades dels reactius s'han obtingut de les fitxes de seguretat proporcionades pels proveïdors dels reactius a l'empresa.

S'han suposat unes quantitats de reactius (tenint en compte la fórmula):

Taula 16: Quantitats reactius.

	Àcid acrílic	Acrilamida
kg de matèria prima	381	65
En 1%	0.85	0.15

On s'obté un total de **2487 kg d'emulsió**.

$$\Delta H_p = \Delta H_p(\text{àcid acrílic}) \times 0.85 + \Delta H_p(\text{acrilamida}) \times 0.15 = \mathbf{78.290 \text{ kJ/mol}}$$

$$C_p \text{ mitjana} = C_p(\text{àcid acrílic}) \times 0.85 + C_p(\text{acrilamida}) \times 0.15 = \mathbf{2.842 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}}$$

Càlcul del número de mols presents dels reactius:

$$\text{Número de mols} = \left(\frac{381 \text{ kg}}{72 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}} \right) + \left(\frac{65 \text{ kg}}{71 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}} \right) \times 1000 = 620.2 \text{ mol}$$

Ja es pot calcular la temperatura de reacció adiabàtica:

$$\Delta T_{\text{adiabàtic}} = \frac{\text{Calor reacció} \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \times \text{mols monòmer}}{\text{massa (kg)} \times \text{calor específic reacció} \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot \text{K} \right)}$$

$$T_{\text{reacció}} = \frac{78.29 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times 620.2 \text{ mol}}{2487 \text{ kg} \times 2.842 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot \text{K}} = 68.75 \text{ K}$$

Amb aquestes dades ja es pot calcular la MTSR (Maximum temperature of synthesis reaction) que és en funció de la temperatura del procés i l'energia que acumula la reacció. És un criteri important per l'avaluació dels perills del procés¹³.

$$\text{MTSR} = T_{\text{procés}} + T_{\text{reacció}} = 18 + 68.75 = 86.75 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

També s'ha de tenir en compte la temperatura a la qual pot estar sotmès el reactor (MTT -Maximum Temperature for technical reasons), en el nostre cas, aquesta MTT és de 110 °C per temes d'ebullició del solvent i la degradació del polímer.

Si es té en compte el gràfic següent, veiem que la reacció de la formació de l'espessant és de nivell 1, és a dir, que no hi ha cap perill a l'hora de portar a gran escala la reacció ja que la temperatura MTSR està per sota de MTT i també és menor a les temperatures de descomposició dels reactius.

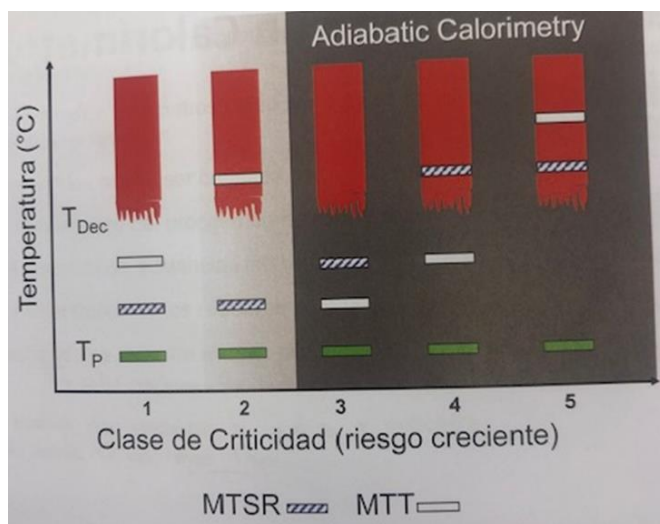


Figura 13: Gràfic de la classe de criticitat del procés.

6. CONCLUSIONS

Un cop estudiat l'espessant de partida i discutit com es podria millorar per poder obtenir els objectius establerts s'ha arribat a la conclusió que s'han de fer certs canvis en la fórmula d'aquest.

Perquè el producte compleixi el primer objectiu que és que no hi hagi una emissió elevada d'hidrocarburs a l'atmosfera s'ha hagut de canviar l'oli que s'utilitzava inicialment a la fórmula:

- Canviar l'oli inicial format d'hidrocarburs de cadena més curta per un oli format per hidrocarburs de cadena més llarga, farà que no hi hagi una emissió de fums tant elevada a causa de que el seu punt d'evaporació és més alt. Això s'ha pogut comprovar gràcies a la cromatografia de gasos on s'ha treballat a una temperatura d'aplicació de l'espessant i s'ha vist com les àrees dels pics dels hidrocarburs de cadena més llarga eren menors.

S'ha obtingut un espessant més respectuós pel medi ambient.

Si parlem del segon objectiu a complir, és a dir, que el producte polimèric amb el que es treballa sigui capaç d'aguantar temperatures més baixes, s'ha arribat a la conclusió següent.

- Disminuir la quantitat de dissolvent aquós i augmentat la proporció de dissolvent orgànic fa que el producte mantingui la seva fluïdesa a temperatures inferiors als zero graus centígrads.

Concentrant el producte primerament per destil·lació i, posteriorment, diluir-lo amb dissolvent orgànic ha fet que aquest objectiu es complís.

Finalment, com a objectiu secundari, es volia tindre una idea dels perills que comportaria portar a gran producció el nou espessant. Amb els càlculs necessaris, s'ha comprovat que aquest té una Classe de criticitat 1, per tant, no hi haurà grans perills d'increments de temperatura a la reacció.

Conclusions (English).

After studying the starting thickening agent and discussing how it could be improved in order to achieve the established objectives, it was concluded that certain changes should be made to its formula.

In order that the product reaches the first objective, which is to avoid high emission of hydrocarbons into the atmosphere, the oil that was initially used in the formula had to be changed:

- Replacing the initial oil consisting of shorter chain hydrocarbons with an oil consisting of longer chain hydrocarbons will prevent such a high emission of fumes because its evaporation point is higher. This has been verified by gas chromatography where we have worked with the thickening agent application temperature and it has been found that the peak areas of the longer chain hydrocarbons were smaller.

A more environmentally friendly product has been obtained.

If we talk about the second goal to be met, that is, the polymer product that is used to be able to withstand lower temperatures, we have come to the following conclusion.

- Decreasing the amount of aqueous solvent and increasing the proportion of organic solvent causes the product to maintain its fluidity at temperatures below zero degrees Celsius.

Concentrating the product first by distillation and then diluting it with organic solvent has made this goal fulfilled.

Finally, as a secondary objective, we wanted to have an idea of the dangers of bringing the new thickener to large production. With the necessary calculations, it has been verified that it has a Criticality Class 1, so there will be no major dangers of temperature increases in the reaction.

7. BIBLIOGRAFIA

- (1) Odian, G. *Principles of Polymerization*, fourth edi.; John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, 2004.
- (2) Avelino, Z. D. *Propiedades Básicas de Los Polímeros*; 2002.
- (3) Cáceres M, G. Síntesis Controlada de Poli(Ácido Acrílico) de Baja Masa Molar En Condiciones de Operación Seguras. **2011**, 145.
- (4) Mier Buenhombre, J. L.; Artiaga, R.; García, L. Síntesis de Polímeros. Pesos Moleculares. Conformación y Configuración. **1997**.
- (5) Sarac, A. S. Redox Polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **1999**, 1149–1204.
- (6) Estudio, C. D. E. Centro de Investigación En Química Aplicada “Formulaciones y Condiciones de Operación Para La Preparación de Látices Vinil-Acrílicos.” **2007**.
- (7) Lizbeth, M.; Vargas, H. Síntesis de Recubrimientos Poliméricos Inteligentes. **2013**, 181.
- (8) George, M. H.; Garton, A. Effect of Oxygen on the Polymerization of Vinyl Chloride. *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.* **1977**, 11 (7), 1389–1410. <https://doi.org/10.1080/00222337708061332>.
- (9) Hernández, J. P. C. Caracterización Reológica de Emulsiones Inversas Obtenidas Mediante Procesos Batch, Semibatch e Inversion de Fases, Universidad de los Andes, 2009.
- (10) Entrenamiento, P. De. *Introducción a Los Fluidos De Perforación*, Academia.
- (11) Jordà Linares, M.; Gilabert Pérez, E. J.; Monllor Pérez, P. Aplicación de La Teoría de Kubelka-Munk En La Optimización de La Estampación Pigmentaria. *Rev. Quim. Text.* **2009**, No. 193, 34–39.
- (12) Aranberri, I.; Binks, B. P.; Clint, J. H.; Fletcher, P. D. I. Elaboración Y Caracterización De Emulsiones. *Rev. Iberoam. Polímeros* **2006**, 7 (3), 211–231.
- (13) Zi-Chao Guo, Lin Hao, Wen-Shuai Bai, Rui Wang, and H.-Y. W. *Investigation into Maximum Temperature of Synthesis Reaction and Accumulation in Isothermal Semibatch Processes*; 2015.

8. ANNEXOS

8.1. Annex fotogràfic

8.1.1. Procés de síntesi.



Figura 14: Muntatge del reactor.



Figura 15: Muntatge per destil·lació.



Figura 16: Agitació i control de temperatura de la fase aquosa.



Figura 17: Fases oliosa i aquosa.

8.1.2. Producte sense activar (sense tensioactiu).



Figura 18: Producte sense activar; immiscible a l'aigua.

8.1.3. Formació de l'espessant.

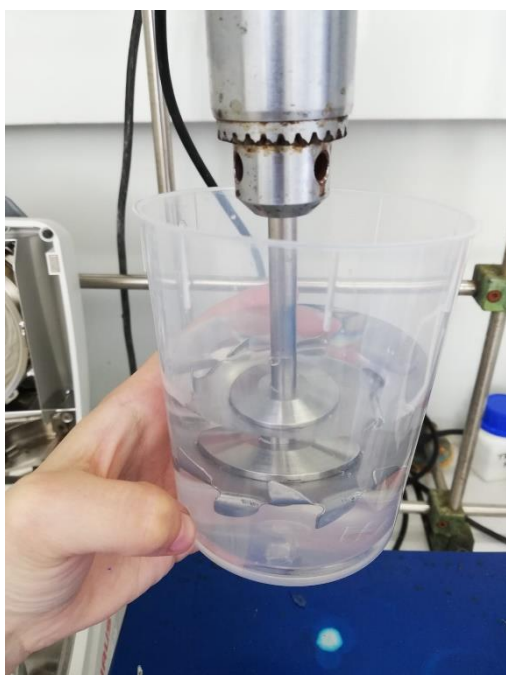


Figura 18: Agitador per proporcionar tensió superficial a l'espessant i que agafi viscositat.



Figura 19: Addició del producte en medi aquós.

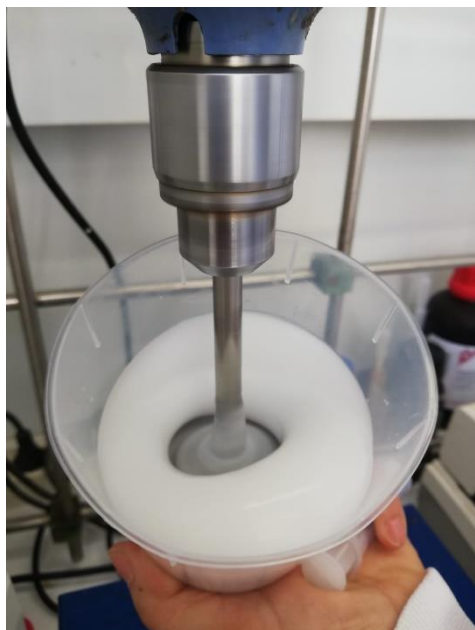


Figura 20: Agitació producte



Figura 21: Textura espessant tèxtil.

8.2. Taula pictogrames reactius utilitzats.

Taula 17: Reactius amb els seus respectius pictogrames de perillositat.

	Pictogrames
Àcid acrílic (90%)	   
Amoníac (30%)	  
Acrilamida (50%)	 
Metacrilat de polietilenglicol	 
Segrestant de metalls	  
Estabilitzant	  
Dissolvent orgànic	  
Catalitzador	 
Reductor	 
Oxidant	    
MBA	 
ATBS	 