



UNIVERSITAT ROVIRA i VIRGILI
Facultat de Química



Desenvolupament d'un mètode analític per la determinació de la concentració de micel·la crítica d'un emulsionant en la polimerització en emulsió d'ABS

Treball fi de grau

GRAU DE QUÍMICA: CURS 2022-23

TARRAGONA

Data: 16 juny de 2023

Autor/a: Carlos Salvadó Jiménez

Tutor/a professional: Antonio Prunera Casellas

Tutor/a acadèmic/a: María Pilar Callao Lasmarias

Vull agrair a l'empresa Elix Polymers per poder donar-me l'oportunitat de fer el treball de fi de grau en les seves instal·lacions. Poder aprendre i créixer en àmbit professional i personal.

A tots els companys del laboratori químic d'Elix i sobretot a Marc Pérez, del departament R&D i responsable del meu treball que m'ha proporcionat consells i motivació.

A la meva família i amics, que m'han ajudat a finalitzar aquesta etapa.

ÍNDEX

1	Resum	1
2	Objectius i planificació	2
3	Introducció.....	3
4	Fonaments.....	4
4.1	Agents tensioactius	4
4.1.1	Què són?.....	4
4.1.2	Tipus de tensioactius	5
4.1.2.1	Aniònics	5
4.1.2.2	Catiònics.....	6
4.1.2.3	Zwitterions.....	6
4.1.2.4	No iònics	6
4.1.3	CMC - Concentració de Micel·la Crítica	6
4.1.4	Emulsió.....	8
4.2	Polimerització en emulsió	9
4.2.1	Història i producció	9
4.2.2	En que consisteix.....	9
4.2.2.1	Monòmers	12
4.2.2.2	Medi de dispersió i emulsionants	12
4.2.2.3	Iniciadors.....	13
4.2.3	Producció d'ABS	13
5	Part experimental.....	15
5.1	Reactius i material utilitzats.....	15
5.2	Mesura del CMC	17
5.2.1	Procediment de mesura	19
5.3	Resultats i discussió	21
5.3.1	Optimització	21
5.3.1.1	Interval de treball i punts de mesura.....	22

5.3.1.2	Neteja.....	25
5.3.1.3	Concentració d'emulsionant	27
5.3.1.4	Resultats manuals	29
5.3.2	Sensibilitat	30
5.3.3	Incertesa.....	36
6	Conclusions.....	37
7	Annexos.....	38
7.1	Annex I: ST dels reactius	38
7.2	Annex II: Fitxes de seguretat	39
7.2.1	Fitxa de seguretat de NaOH.....	39
7.2.2	Fitxa de seguretat del 2-propanol.....	39
7.2.3	Fitxa de seguretat de l'Emulsionant A.....	40
7.3	Annex III: Valors i càlculs obtinguts.....	40
8	Bibliografia.....	43

1 Resum

Català:

Els emulsionants tenen un paper clau per poder realitzar l'ABS (de l'anglès *Acrylonitrile Butadiene Styrene*) mitjançant la polimerització en emulsió en la planta d'Elix Polymers. Aquest producte actualment presenta dos anàlisis de qualitat al laboratori químic de l'empresa, el control del pH i el control de la concentració per residu sòlid.

En aquest projecte s'ha investigat sobre l'emulsionant A i sobre una alternativa per assegurar el paràmetre de qualitat de la concentració. En l'actualitat, l'anàlisi per residu sòlid no només depèn de l'emulsionant present en la mostra, sinó també d'altres possibles impureses.

S'ha realitzat la creació d'un mètode analític optimitzat, capaç de relacionar una determinada concentració d'emulsionant amb un paràmetre únic dels emulsionants com és la concentració de micel·la crítica (CMC, de l'anglès *Critical Micelle Concentration*) sense interferència d'altres residus presents.

English:

Emulsifiers play a crucial role in the production of Acrylonitrile – Butadiene – Styrene (ABS) through emulsion polymerization at the Elix Polymers plant. Currently, this product undergoes two quality analysis at the company's chemical laboratory, pH control and solid residue concentration control.

This project has focused on investigating emulsifier A and an alternative to ensure the quality parameter of concentration. Currently, the analysis for solid residue not only depends of the emulsifier present in the sample but also on other possible impurities.

An optimized analytical method has been developed, capable of establishing a relationship between a specific emulsifier concentration and a unique parameter of the emulsifiers, such as the Critical Micelle Concentration (CMC), without interference from other present residues.

2 Objectius i planificació

En aquest apartat, es dona peu a determinar els objectius principals del treball i com s'ha distribuït la feina per tal de complir les metes proposades.

Els objectius, numerats en la Taula 2.1, en una primera etapa han constatat de prendre enteniment de l'estructura i funció dels agents tensioactius, de la producció de l'emulsionant utilitzat, emulsionant A, conjuntament a la polimerització en emulsió i del concepte de concentració de micel·la crítica a més d'entendre el funcionament dels tensiòmetres. En la segona etapa, s'ha pres ús del tensiòmetre per tal d'acostumar-se al seu funcionament. Per altra banda, en aquesta segona fase s'ha inclòs el cos general del treball, la **mesura del CMC amb la creació d'un mètode analític** per tal de tenir un control de la qualitat de l'emulsionant A de forma senzilla, ràpida, eficaç, sensible i robusta.

Taula 2.1 Recopilació dels objectius del treball realitzat

OBJECTIUS:

- Coneixement dels emulsionants i de la polimerització en emulsió
- Coneixement de la producció del emulsionant A
- Familiarització amb l'equip
- Mesura del CMC
- Creació d'un mètode analític

S'ha disposat d'un total de set setmanes per realitzar aquesta feina i es procedeix a explicar com s'ha distribuït el temps. Durant la primera setmana s'ha fet ús del tensiòmetre disposat per l'empresa i les primeres mesures per tal de tenir una referència del CMC de l'emulsionant A. A la segona setmana, s'ha planificat acotar l'interval de treball per tal de tenir un valor més precís i decidir amb quina concentració donarà millors resultats en un temps òptim. Fins a l'última setmana s'han realitzat les mesures necessàries per tenir uns valors representatius, fer mesures per saber la repetibilitat, reproductibilitat i sensibilitat de la tècnica i de l'equip.

Taula 2.2 Planificació del temps necessari per objectiu de forma aproximada.

OBJECTIUS	TEMPS
Familiarització de l'equip i primeres mesures del CMC	1 setmana
Creació del mètode analític	6 setmanes

3 Introducció

Aquest treball s'ha dut a terme al departament de qualitat de l'empresa Elix Polymers S.L, situada al polígon sud de La Canonja, Tarragona. Elix és una empresa del sector dels plàstics, concretament de la branca dels termoplàstics, com a productors de les resines ABS. Aquest plàstic es genera a partir d'una reacció en cadena anomenada polimerització en emulsió, de la qual requereix agents tensioactius, i és utilitzat en un gran nombre de sectors com ara l'automoció o salut.

El concepte d'aquest projecte sorgeix per tal de tenir un control de qualitat d'un emulsionant utilitzat en la producció d'ABS, sintetitzat a la mateixa planta d'Elix Polymers S.L. L'emulsionant anomenat en aquest projecte com a emulsionant A, és de tipus aniònic amb dos grups carboxílics tenint com a contraió el sodi. Es requereix un control de qualitat d'aquest producte per tal de corroborar que l'emulsionant es troba dins d'un interval de concentracions per tal de tenir una millor producció a planta. El projecte s'ha organitzat per tal de comprendre que són i quines característiques presenten els agents tensioactius, que és la polimerització en emulsió i com s'ha realitzat la mesura del CMC en la creació d'un mètode analític.

4 Fonaments

4.1 Agents tensioactius

4.1.1 Què són?

Els agents tensioactius o *surfactants* (contracció de l'anglès *surface-active-agent*) són molècules orgàniques amfifíliques, de l'origen grec *amphi* que significa doble i *phil* que significa afinitat. Aquesta naturalesa amfifílica es deu a la seva estructura, presenten una regió polar generalment anomenada cap, i un altre apolar, la cua. El grup polar, hidrofílic, atrau l'aigua i la cua hidrofòbica atrau aire o oli. En aquest context, l'oli es defineix com qualsevol medi hidrofòbic (dissolvents apolars), un exemple el benzè o l'hexadecà. Per altra banda, l'aigua es defineix com una solució aquosa o dissolvent polar. Aquesta estructura es pot observar en la Figura 4.1. ¹

Els agents tensioactius es relacionen amb l'activitat superficial, reduint l'energia necessària per variar per unitat d'àrea una superfície o més coneguda en líquids com tensió superficial. A més de reduir la tensió superficial, destaquen per augmentar l'energia d'activació de les dispersions col·loïdals, evitant així la formació de coàguls o agregats. ²

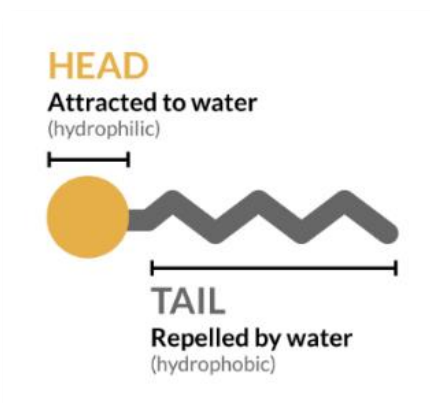


Figura 4.1 Representació del cap (*head*) i de la cua (*tail*) d'un agent tensioactiu.³

A causa de la doble afinitat que presenten, les molècules amfifíliques no tenen tendència a dissoldre's en un dissolvent en concret, sinó que tendeixen a situar-se en les interfases de dues fases immiscibles o en superfícies (entre una fase i un gas), orientant el grup polar a l'aigua i el grup apolar a l'exterior o oli. Per aquesta tendència són utilitzats, a més de per disminuir tensions superficials, en formació de sabons, detergents, agents dispersants, emulsionants, etc. A la natura són molt comuns, un clar exemple són els fosfolípids que formen les membranes cel·lulars. ²

4.1.2 Tipus de tensioactius

Aquestes substàncies es poden dividir entre productes naturals i sintètics. Dins dels productes naturals, més coneguts com a lípids, els més comuns són: els fosfolípids, les sals biliars i les sals dels àcids grassos. Per altra banda, els tensioactius sintètics provenen del petroli com a matèria primera, aquests es solen classificar segons el seu cap i cua en quatre classes: aniònics, catiònics, no iònics i zwitterions. A la Figura 4.2 es poden observar exemples dels diferents tipus. ⁴

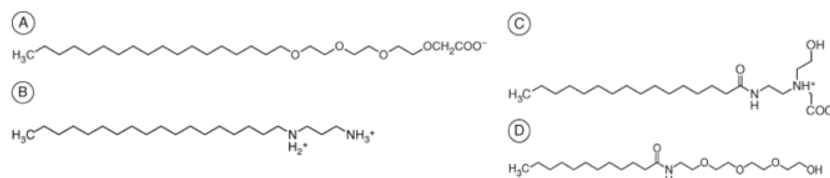


Figura 4.2 Tipus de tensioactius: A) Aniònic, B) Catiònic, C) Zwitteriònic, D) No iònic.⁴

4.1.2.1 Aniònics

Aquesta família constitueix el 70% del total dels agents tensioactius i un 50% de la producció mundial, basant-se en carboxilats, sulfonats, sulfats i fosfats com a grups principals. Formen la base pels sabons i detergents, sent sals d'un àcid gras produïdes a partir d'olis vegetals i grasses animals. Solen estar presents de forma dissociada en solució en anions i cations, generalment de metalls alcalins o amonis quaternaris. ⁴

Han sigut utilitzats durant molts segles, aproximadament des del 3000 aC, amb els Egipcis i Sumeris la saponificació ja era utilitzada per formar pastilles de sabons i detergents. A la dècada de 1950 es van desenvolupar els BAS (de l'anglès *Branched Alkylbenzene Sulfonate*), tensioactius amb cadenes ramificades, per intentar substituir els sabons o detergents produïts per la reacció de saponificació degut a que presenten elevada sensibilitat a la duresa de l'aigua. Quan la concentració dels cations divalents, principalment magnesi i calci, és elevada en aigua el sabó saponificat dissolt tendeix a precipitar i pot ocasionar problemes a escala mediambiental. Posteriorment, als anys 70 es van millorar els BAS formant els coneguts com a LBS (*Linear Alkylbenzene Sulfonate*), perquè les ramificacions dels BAS impedeixen la degradació per part dels microorganismes. Actualment, els detergents i sabons presenten cadenes polietoxilades en formulacions líquides que permeten complexar els ions divalents, disminuint l'ús d'estovadors d'aigua i augmentat la seva eficàcia. ⁵⁻⁷

4.1.2.2 Catiònics

Aquests tensioactius, com els aniònics, es troben dissolts en solució i es basen principalment en amines protonades o grups amoni quaternaris (*quats*), per tant no poden ser utilitzats a pH elevat. La principal funció dels agents tensioactius catiònics és aprofitar la seva tendència a adsorbir-se en la superfície per fer agents anticorrosius, dispersants, agents antiestàtics, bactericides, entre d'altres. Això es deu, ja que la majoria de superfícies; metalls, plàstics, fibres i superfícies biològiques com ara les membranes cel·lulars tenen càrrega negativa.⁴

4.1.2.3 Zwitterions

Aquest tipus de tensioactius contenen una càrrega positiva i una negativa, per tant el seu cap no té càrrega neta i no es requereix un contraió. Aquesta característica produeix que s'assemblin als tensioactius no iònics pel que fa al comportament fisicoquímic, explicats posteriorment en l'Apartat 4.1.2.4. A més, destaquen per la seva mida, sent els més petits de tots els tensioactius. Respecte a les seves propietats, presenten unes aplicacions dermatològiques excel·lents en el sector dels cosmètics, com ara en xampús i altres formulacions que requereixen una escuma estable. Un altra aplicació que presenten és com a netejador alcalí, formulacions amb concentracions d'electròlits molt alt on els tensioactius iònics no funcionen bé i els no iònics basats en cadenes polietoxilades van perdent eficàcia.⁴

4.1.2.4 No iònics

Els agents tensioactius no iònics no es dissocien en solució ja que tenen grups que no ho permeten fer com el grup alcohol, fenol, èter, èster o amida. Una gran proporció d'aquest tipus de tensioactius presenten cadenes de polietilenglicol, obtinguts per la condensació de l'òxid d'etilè. Tenen una gran importància a nivell industrial com a emulsionants, se solen aplicar en la indústria tèxtil, alimentària, farmacèutica i del petroli.⁴

4.1.3 CMC - Concentració de Micel·la Crítica

Els agents tensioactius en un medi aquós presenten una solubilitat en aigua limitada i destaquen per situar-se en interfases en forma de monocapa, com ara: aire-aigua, oli-aigua o sòlid-aigua. Quan totes les interfases s'han recobert de molècules de tensioactius, a l'agregar-ne més, ràpidament s'arriba a la solubilitat màxima de molècules individuals al medi, Figura 4.3. En aquest punt, les molècules tendeixen a ajuntar-se en agregats de mida específica anomenades micel·les. Es defineix llavors el CMC, Concentració de Micel·la Crítica, concentració de tensioactiu en la qual es crea la primera micel·la. Per sobre d'aquest valor es creen micel·les de forma contínua, però

el tensioactiu de forma individual dissolt es manté constant, aquest comportament es pot observar en la Figura 4.4.^{3,4}

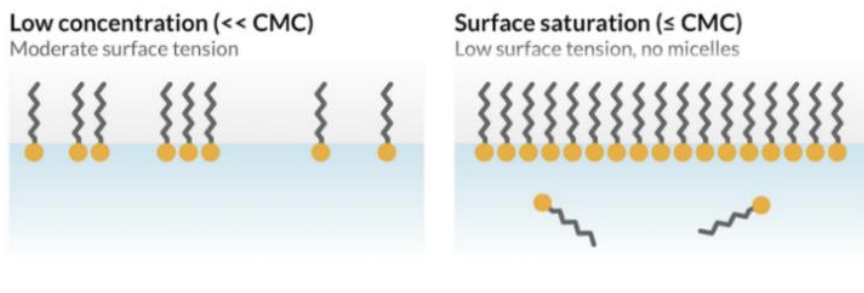


Figura 4.3 Comportament del tensioactiu per valors inferiors al CMC.³

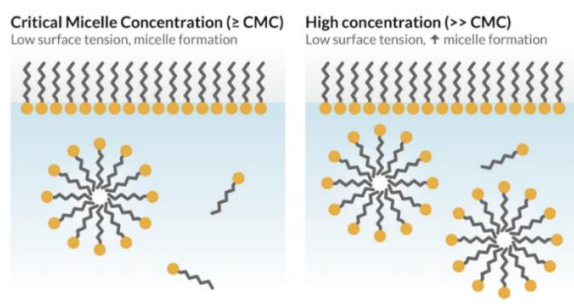


Figura 4.4 Formació de micelles a valors superiors al CMC.³

Tot i que les micelles principalment solen ser esfèriques, no necessàriament ho han de ser. Poden adoptar diferents formes, com ara elongades en forma de vareta. La geometria depèn de l'estructura del tensioactiu, a major mida de cap i menor mida de cua solen ser esfèriques, però si la diferència entre cua-cap no és molt elevada, solen ser cilíndriques. Per contra, si la cua sol ser més voluminosa que el cap se solen formar les micelles inverses.^{3,4}

Per tant, valor del CMC proveeix una informació rellevant respecte al tensioactiu, a més de ser un **paràmetre únic per a cada emulsionant** que permet diferenciar de quin tipus d'emulsionant es tracta. A més, es pot interpretar el valor de CMC, per a un valor baix de CMC significa que a baixes concentracions el tensioactiu ja se situa en les interfases i forma micelles. En comparació amb altres, amb menor quantitat es poden fer tasques específiques com fer emulsions o dispersar pigments. El CMC depèn de l'estructura i del tipus de tensioactiu; el valor disminueix en augmentar la cadena alquílica dels tensioactius i de forma general els iònics solen prendre valors dos ordres de magnituds superiors que els no iònics o els zwitterions.^{3,4}

Altres efectes a tenir en compte per la variació del CMC és el pH, la majoria de tensioactius, com s'ha mencionat en l'Apartat 4.1.2, solen ser iònics i necessiten o bé una font de protons o bé l'actuació d'una base. Pel cas dels aniónics, es requereix un pH superior al pKa de l'àcid del qual provingui, per tal de poder desprotonar-ho. Finalment, un altre factor clau és la temperatura, on es perd efectivitat a mesura que la temperatura incrementa. Això, es deu a que l'energia cinètica impedeix que es puguin establir en les interfases. ⁸

4.1.4 Emulsió

Una emulsió és una dispersió col·loidal, nom que reben les partícules dispersades en un líquid no aquós o matriu aquosa, típicament estabilitzades per agents tensioactius. Quan els agents tensioactius fan aquesta aplicació, es diu que estan actuant com a emulsionants. En tota emulsió hi ha d'haver present sempre dues fases, una fase anomenada aigua i un altre descrits com oli, definits en l'Apartat 4.1.1. Depenent de la polaritat relativa de les fases es poden distingir dos tipus d'emulsions: *oil-in-water* (o/w) i *water-in-oil* (w/o), Figura 4.5. ⁹

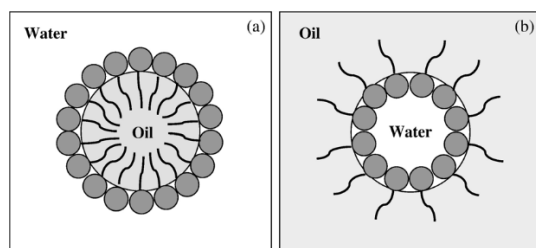


Figura 4.5 Tipus d'emulsió: a) Emulsió o/w, b) Emulsió w/o.¹⁰

Per poder determinar si es forma una emulsió o un altre, es fa ús de l'índex HLB (de l'anglès *Hydrophile Lipophile Balance*). Aquest valor HLB, que pot anar des d'1 a 20, ens representa l'afinitat de l'emulsionant a un dels dos solvents. Per valors elevats HLB l'emulsionant és més hidròfil i per tant més compatible amb solvents polars, com ara aigua, formant emulsions o/w. Un exemple d'emulsionant o/w és la parafina amb un HLB de 10. Doncs, els agents tensioactius com a emulsionants tenen dues funcions principals: permetre l'emulsió i donar estabilitat a l'emulsió un cop realitzada.¹¹

4.2 Polimerització en emulsió

4.2.1 Història i producció

La polimerització en emulsió va ser originalment produïda a Bayer, Alemanya entre els anys 1909-1912 per tal de produir una alternativa al cautxú natural. Tot i que la primera patent va ser el 1929 per part The Goodyear Tire & Rubber Company, no va ser fins al començament de la Segona Guerra Mundial (1939) on els Estats Units va fer un creixement exponencial de la tècnica, sent el principal productor de cautxús sintètics pel tall de cautxú natural per part del Sud-est Asiàtic. Estats Units va tenir un paper clau en la producció a escala comercial, on la seva activitat es va centrar a Akron, Ohio (USA) produint l'anomenat Buna S o GR-S (copolímer de butadiè-estirè de l'anglès *Government Rubber–Styrene*).¹²

El producte de la polimerització en emulsió és conegut com a làtex, una dispersió col·loidal amb una composició del 40-60% en pes del polímer sòlid. Els làtxes tenen un gran ventall d'aplicacions depenent del polímer del qual estigui format; poden ser utilitzats com a pintures, adhesius, recobriments de paper, segelladors, ciments entre d'altres. Un polímer amb elevada rellevància a nivell industrial és el polivinil acetat (PVA – *Poly(vinyl-acetate)*), representa el 28% dels làtxes produïts a escala global i és molt produït degut a la seva facilitat en la producció tant de forma contínua i/o en discontinu. Presenta unes condicions de reacció simples; concentració baixa d'emulsionant, temps d'agitació curt i temperatures de reacció moderades.^{13,14}

Aquesta tècnica destaca per produir polímers amb elevat pes molecular i uns graus de polimerització elevats si es compara amb altres tècniques de polimerització com ara la polimerització en massa (en anglès conegut com a *bulk polymerization*). Aquest fet es tradueix en tenir com a producte final un polímer amb millors propietats.^{13,14}

4.2.2 En que consisteix

La polimerització en emulsió és una tècnica de polimerització radicalària heterogènia, coneguda com a polimerització en cadena (en anglès *chain-growth polymerization*). El procés de formació del polímer a partir dels monòmers és en més d'una fase i es divideix en tres etapes principals, observades en la Figura 4.6, conegudes com: iniciació, propagació i terminació. En la primera etapa, la iniciació, un iniciador descompon produint radicals lliures que reaccionen amb els monòmers presents a la mescla de reacció. Un cop reaccionats es dona la propagació, es crea un radical en creixement anomenat centre actiu que propaga la cadena de polímer. Per últim, es produeix l'etapa de terminació, que es pot donar per recombinació, on dues cadenes en creixement s'ajunten per donar una única molècula de polímer, o per desproporció.

En el cas de la desproporció, una cadena en creixement extrau un hidrogen d'una altra cadena en creixement deixant una molècula amb grup final saturat i un altra molècula amb el grup final insaturat respectivament.¹³

A més d'aquestes etapes existeixen les reaccions de transferència de cadena (*chain transfer reactions*), que són considerades etapes de terminació. Aquestes reaccions poden ocórrer a causa de l'extracció d'un electró d'una substància present a la mescla de reactius per donar un nou radical. En el cas que la substància sigui un inhibidor o retardant, el nou radical no continuarà propagant-se.¹³

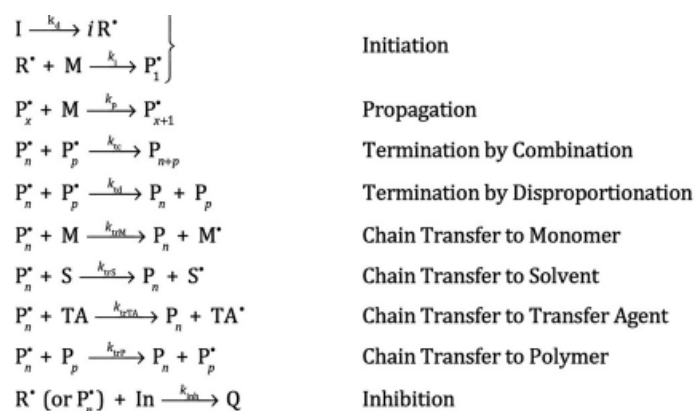


Figura 4.6 Esquema de polimerització en cadena.¹⁵

El mecanisme de la polimerització en emulsió està molt connectat amb la naturalesa heterogènia de la tècnica, on coexisteixen tres fases: la fase aquosa, la fase de partícula i la fase de monòmer (conegut com a gota de monòmer o *monomer droplet*). És una tècnica que normalment situa la polimerització en una emulsió o/w, tot i que hi ha casos on és possible la polimerització en emulsió inversa (emulsió w/o). Concretament, la polimerització es produeix en les micelles unflades de monòmer formades pels agents tensioactius, conjuntament amb els iniciadors solubilitzats en aigua o depenent del tipus d'iniciador solubilitzat en la fase del monòmer.¹³

Aquesta polimerització s'explica seguint un mecanisme proposat per Harkins el 1945, desenvolupat posteriorment per Smith i Ewart, formant la teoria Smith-Ewart a finals de la dècada de 1940. En aquesta teoria es defineixen com a etapes: Interval I, Interval II i Interval III, visibles en la Figura 4.7.¹³

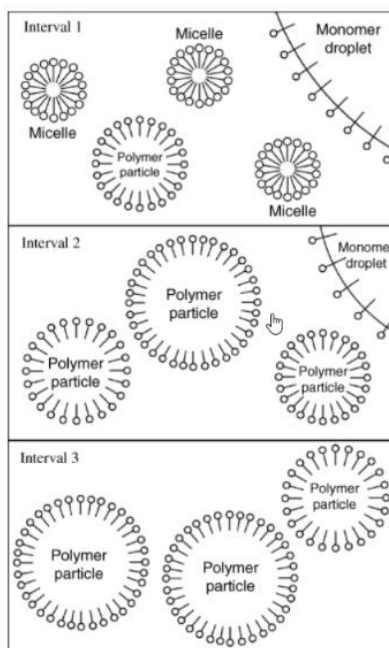


Figura 4.7 Esquema dels Intervals I, II, III en la polimerització en emulsió.¹⁶

L'**Interval I** també anomenada etapa inicial, formació de partícules o nucleació, és l'etapa en la qual la concentració d'emulsionant és superior al CMC donant-se la formació de micel·les. Per altra banda, són creats els radicals a partir de l'iniciador encarregats d'iniciar la reacció de polimerització per formar les partícules de polímer recobertes d'emulsionant (*polymer particle*).^{13,16}

A mesura que es va creixent la cadena de polímer, creix conjuntament la mida de la partícula de polímer que requereix més emulsionant del medi per mantenir l'emulsió. L'emulsionant que s'utilitza prové del que hi ha lliure en solució en les micel·les o dissolt. En aquest punt comença l'**Interval II**, també coneguda com a etapa de creixement de partícula, on ens situa per sota del CMC al disminuir la concentració d'emulsionant lliure. Aquesta segona etapa es destaca per tenir una concentració constant de monòmer en les partícules de polímer, degut a que hi ha la difusió de monòmer des de la gota de monòmer per reemplaçar el monòmer consumit en la reacció de polimerització. A mesura que avança el temps de reacció, es van esgotant les fonts de monòmer fins que s'esgota completament, assolint normalment una conversió entre el 50-80%.^{13,16}

Per últim l'**Interval III** o etapa de finalització, és on s'arriba a la màxima conversió. Com en el segon interval, aquest tercer interval es situa per sota del CMC. Es produeix la polimerització completa dels monòmers que resten en les micel·les de partícules de polímer, sense una difusió de monòmer al esgotar-se les gotes de monòmer prèviament.^{13,16}

Aquestes diferents etapes es poden representar de forma gràfica, Figura 4.8. Es pot observar que el nombre de partícules de monòmer (N_p) es creen únicament en l'Interval I, mantenint-se constant en les darreres etapes. A més, es pot veure com aquestes partícules presenten una concentració de monòmer ($[M]_p$) de forma constant, per la difusió de monòmer des de les gotes de monòmer, fins que en l'Interval III s'esgota. Per últim, s'observa com la major conversió es dona en l'Interval II comparat amb les altres dues etapes.^{13,16}

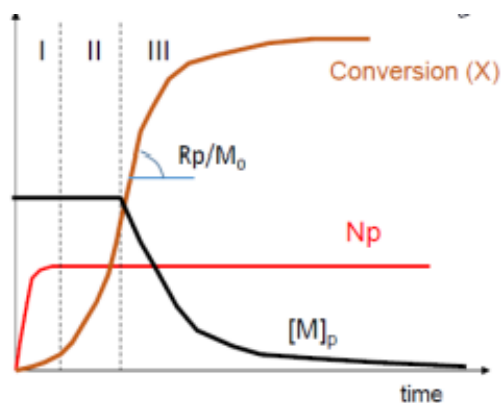


Figura 4.8 Representació del nombre de partícules de monòmer (N_p), concentració de monòmer en partícula de polímer $[M]_p$ i conversió (X) respecte el temps.¹⁷

4.2.2.1 Monòmers

Els monòmers més utilitzats en la polimerització en emulsió són els vinils i se solen classificar en tres grups segons la solubilitat en aigua. El primer grup correspon als més solubles en aigua (fins a un 8%) com ara l'acrilonitril, el segon grup correspon als que presenten una solubilitat entre 1-3% com ara els acrilats. Finalment, els de tercer grup són pràcticament insolubles en aigua, alguns exemples són el butadiè, isoprè, estirè i clorur de vinil.¹⁴

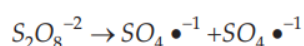
4.2.2.2 Medi de dispersió i emulsionants

El medi de dispersió en emulsions o/w, normalment sol ser l'aigua perquè té un cost inferior a altres dissolvents, és inert i no perjudicial al medi ambient. A més, presenta una baixa viscositat i una transferència de calor elevada. Per altra banda, els emulsionants més utilitzats són una mescla d'anònics i no iònics.¹⁴

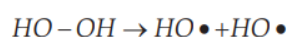
4.2.2.3 Iniciadors

En la polimerització en emulsió típicament s'utilitzen iniciadors que generen radicals per descomposició amb temperatura (tèrmics) o bé mitjançant una reacció redox. Els tèrmics més comuns solen ser els que són solubles en aigua, com els persulfats de sodi o potassi. Tot i això, també solen ser comuns com a iniciadors tèrmics els peròxids i els compostos azo, com l'AIBN (acrònim de l'anglès *Azobisisobutyronitrile*). Per últim, els iniciadors típics redox solen ser sistemes persulfats-bisulfits. A la Figura 4.9 es mostren l'esquema del tipus d'iniciadors. ⁴

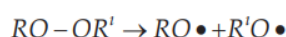
- a. Persulfates



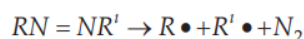
- b. Hydrogen peroxide



- c. Organic peroxides



- d. Azo compound



- e. Persulfate-Bisulfite



Figura 4.9 Iniciadors tèrmics: a. Persulfats b. Peròxid d'hidrogen c. Peròxid orgànic d. Compostos Azo; Iniciadors redox: e. Sistema persulfat-bisulfat.⁴

4.2.3 Producció d'ABS

Com s'ha comentat en l'Apartat 3, Elix és una productora de resines ABS, aquest plàstic és un exemple de producció per polimerització en emulsió. El termoplàstic es produeix per mescla d'una matriu del copolímer d'acrilonitril – estirè conegut com a SAN (de l'anglès *Styrene Acrylonitrile*) i el conegut com a *Graft* ABS. El *Graft* ABS és un polibutadiè empeltat de forma interna amb SAN, sent una dispersió col·loidal coneguda com a làtex precipitat i assecat en format de pols blanc. En la Figura 4.10 es pot observar un esquema de la síntesi d'ABS a partir d'estirè (EST), acrilonitril (ACN) i butadiè (BUT).

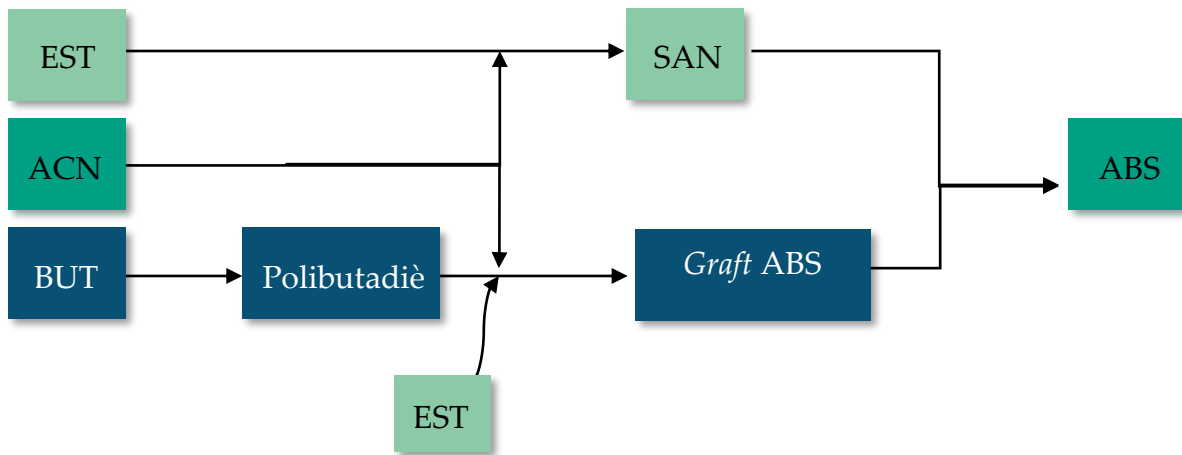


Figura 4.10 Esquema de síntesi de l'ABS.

5 Part experimental

5.1 Reactius i material utilitzats

Els reactius que s'han utilitzat per fer les diferents mesures són: l'emulsionant A, solució de NaOH a pH 9 i 2-propanol. El material emprat, a més del tensiòmetre, ha sigut un vas de precipitats de 70 mm de diàmetre, un imant de laboratori, una proveta de 100 mL i un *Wilhelmy plate* de platí (Pt).



Figura 5.1 Vas de precipitats 70mm de diàmetre, *Wilhelmy plate* i imant.

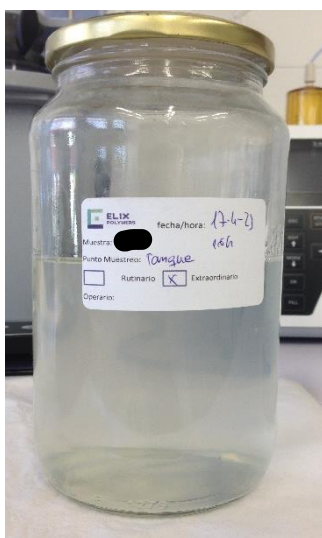





Figura 5.2 Mostra d'emulsionant A 20%.

A continuació, es mostren els principals perills que porten els reactius utilitzats juntament amb les mesures de seguretat a prendre. A més, a la Taula 5.4 es mostren les característiques que presenten els reactius.



Taula 5.1 Solució emulsionant A 20%.¹⁸

Pictograma	Perill	EPI's
	Toxicitat aguda categoria 4 (corrosió, irritació o lesions oculars) H315 – H319	 P280

Taula 5.2 2-propanol 99,8%.¹⁹

Pictograma	Perill	EPI's
	Substància inflamable H225	 P280
	Toxicitat aguda categoria 4 (corrosió, irritació o lesions oculars) H319 – H336	

 Taula 5.3 NaOH al 98%.²⁰

Pictograma	Perill	EPI's
	Corrosió de metalls y cutània (corrosió, irritació o lesions oculars) H290 – H314 – H318	 P280

Com s'ha esmentat en l'apartat 3, l'emulsionant aniònic a treballar és l'anomenat emulsionant A. Aquest producte prové de planta en una concentració aproximadament al 20% en pes i es forma per la reacció de neutralització d'un diàcid amb NaOH.

En cas que l'emulsionant entri en contacte amb els ulls s'ha de netejar amb abundant aigua i en cas d'irritació cutània consultar al metge. No és un producte inflamable, però en cas d'incendi proper pot generar vapors nocius.

El 2-propanol s'ha utilitzat per netejar el vas de precipitats entre mesures i poder extreure l'emulsionant adherit a les parets del recipient. És un reactiu inflamable i irritant ocular, a més de poder provocar somnolència o mareig. En cas d'incendi s'ha d'apagar amb CO₂, aigua polvoritzada o amb extintor de pols. Per veure més informació, revisar l'Annex 7.2.

Per últim, la solució de NaOH, correspon entre 1,5-2,5 mg de NaOH dissolt en 1L d'aigua destil·lada per tal d'aconseguir un pH 9 i intentar simular les condicions de l'emulsionant a planta, normalment entre pH 8,5 i 10. A pH inferiors al límit és protona l'emulsionat i deixa de ser útil, per altra banda, per a valors superiors es crea un gel blanquinós que també inutilitza l'agent tensioactiu. És un producte corrosiu que pot provocar irritacions i lesions oculars, per tant, s'ha de fer-ne ús amb guants i ulleres de seguretat. No és un producte inflamable, en cas d'ingesta prendre abundant aigua i en cas de contacte netejar amb aigua.

Taula 5.4 Característiques dels reactius utilitzats.

Producte	Característiques
Emulsionant A	<p>pH: 8-10,5</p> <p>Mitjana pH 2023: 8,4</p> <p>Puresa: 19,5-21,5 %</p>
NaOH	<p>Puresa: 98%</p> <p>Pes molecular: 40,00 g/mol</p>
2-propanol / isopropanol	<p>Puresa: 99,8%</p> <p>Pes molecular: 60,10 g/mol</p>

Es destaca que el material com el *Wilhelmy plate* s'ha de netejar cremant-ho entre mesures mitjançant una font de calor, com ara en un bec bunsen, durant 30 segons per cada costat del *plate*. A més, s'ha de tenir en compte la neteja de l'imant que tot i ser de tefló i ser antiadherent es netejava amb sosa pH 9. La neteja del vas de precipitats serà comentada posteriorment en l'apartat 5.3.1.2 ja que va ser un factor clau en l'optimització del mètode que requereix un apartat.

5.2 Mesura del CMC

El valor de CMC, concepte explicat a l'Apartat 4.1.3, és el paràmetre principal per la caracterització dels emulsionants. El CMC pot ser calculat amb diferents tècniques capacitades de mesurar una propietat física a diferents concentracions de tensioactiu. Les tècniques més emprades són: tensiometria, conductimetria, fluorescència i espectroscòpia d'ultrasons d'alta resolució. En aquest treball s'ha optat per portar a terme la tensiometria, que mesura la variació de tensió superficial (ST de l'anglès *Surface Tension*) a canvis de concentració d'emulsionant. La tècnica ha sigut feta servir perquè és més sensible que altres tècniques òptiques o espectroscòpiques. No totes les tècniques poden ser utilitzades per a qualsevol emulsionant, s'ha de tenir en compte el tipus d'emulsionant a determinar, un exemple són els no iònics ja que no poden ser determinats per conductimetria al no presentar càrregues iòniques.^{21,22}

Amb la mesura de la tensió superficial, el CMC s'obté per la intersecció de dues rectes. Una recta coneguda com a línia base o *baseline*, correspon a la tensió constant quan hi ha emulsionant per sobre del CMC, la segona recta correspon al pendent quan hi ha el canvi de tensió degut a l'emulsionat (per sota del CMC). Aquestes dues rectes es poden observar a la Figura 5.3.

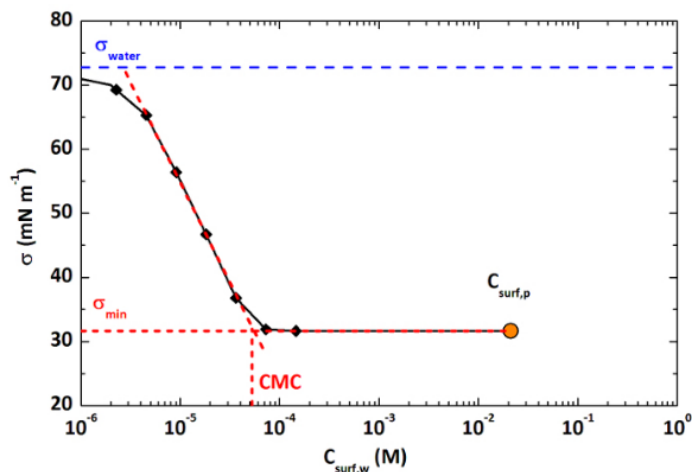


Figura 5.3 Representació de la tensió respecte la concentració de forma ideal.²³

La tensiometria per la seva facilitat i comoditat de fer mesures en llargs períodes de temps, ha sigut realitzada amb un *Wilhelmy plate* de Pt, un mètode que mesura com varia la tensió superficial en canviar la concentració d'emulsionant. L'instrument del qual s'ha fet us ha sigut el *Force Tensiometer Sigma 700/701*, Figura 5.4, el qual mitjançant un dinamòmetre calcula la força necessària per superar la tensió superficial.



Figura 5.4 *Force Tensiometer Sigma 700/701*.²⁴

Per altra banda, tot i que l'instrument permet fer altres mesures com ara càlcul de densitats o forces d'adhesió, com l'objectiu del treball és determinar el CMC s'ha de treballar amb el mètode CMC, Figura 5.5, amb el programa *OneAttention* creat específicament per Biolin Scientific.

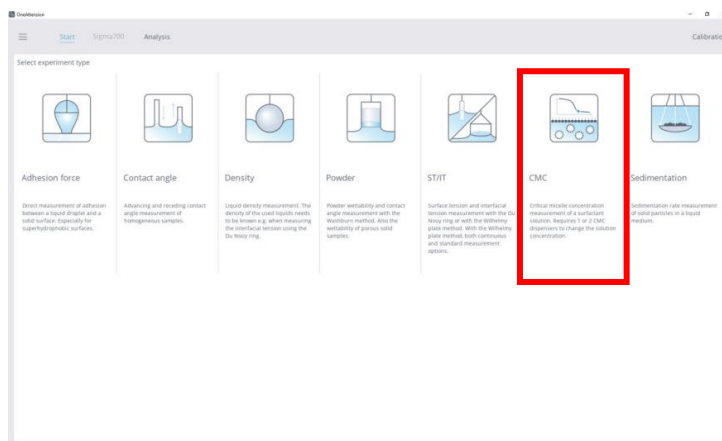


Figura 5.5 Mètode de treball CMC del Force Tensiometer Sigma 700/701.

A l'hora de trobar el valor, es procedeix a calcular de forma manual establint les dues rectes amb l'ajut de les eines que proporciona el programa. Com l'objectiu del treball és trobar un valor de CMC per tenir un control de qualitat, s'ha intentat en tot el possible treballar de forma més reproducible optimitzant els paràmetres més crítics a l'hora de fer una mesura i tenint en compte la seva sensibilitat.

Aquest tensiòmetre permet treballar amb un dispensador, addicionant emulsionant i concentrant el líquid (sosa pH 9) situada al vas de precipitats de 70 mm de diàmetre, o bé amb dos dispensadors un d'addició i un altre d'extracció per tal de diluir la mostra. En treballar amb dos dispensadors o mode de dilució, es parteix d'un volum d'emulsionant del 20% al vas de precipitats i es va diluint amb la solució de NaOH. Per altra banda, treballar amb un dispensador o mode concentració, el procediment és totalment contrari al de dilució. Consisteix en situar un determinat volum de solució de NaOH al vas de precipitats, l'instrument va afegint volum d'emulsionant i mesurant la tensió mitjançant la inserció i extracció del *Wilhelmy plate* de Pt (nombrat a partir d'aquest punt del treball com a *plate*) al líquid. Per la mostra utilitzada, emulsionant A, s'ha vist que és més convenient treballar per concentració que no pas per dilució, ja que a l'inici de la dilució en estar tant concentrat l'emulsionant s'adhereix al *plate* i al vas de precipitats, dificultant així la mesura i neteja com es pot veure a la Figura 7.1 de l'Annex I: ST dels reactius.

5.2.1 Procediment de mesura

Per tal de poder realitzar una mesura del CMC el procediment consisteix primerament a netejar el material a utilitzar, preparar els reactius necessaris i per últim programar la metodologia adequada al programa de l'instrument conegut com a recepta. La neteja del *plate* ha sigut comentada anteriorment i en l'Apartat 5.3.1.2 és comentada la neteja del vas de precipitats perquè va ser un paràmetre d'optimització del mètode.

Per fer la preparació dels reactius i la mesura:

1. S'afegeixen 40 mL mesurats en proveta al vas de precipitats de 70 mm de diàmetre, a més de l'agitador magnètic encarregat de mesclar la solució.
2. El *plate* se situa al ganxo i s'aixeca la plataforma apropant el *plate* a la superfície del líquid (sense introduir-ho al líquid).
3. S'introdueix el capil·lar d'entrada de líquids al vas, encarregat d'afegir solució d'emulsionant, sense tocar el fons.

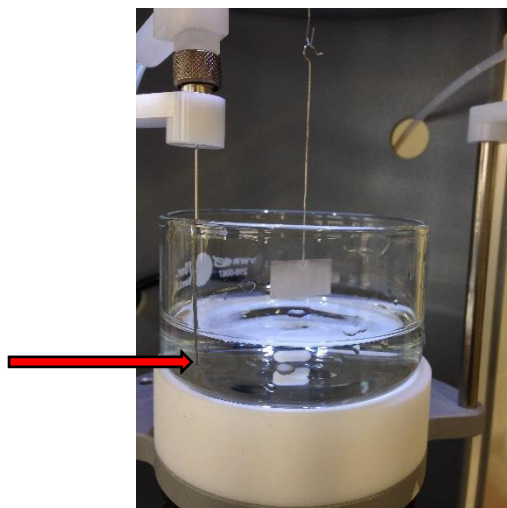


Figura 5.6 Introducció del capil·lar d'entrada de líquids i del *plate*.

4. Tancar les portes, carregar la recepta a l'ordinador i procedir a la mesura.



Figura 5.7 Muntatge final abans de la mesura.

La recepta, que és com es coneix les condicions òptimes de treball al programa del tensiòmetre, tot i que al llarg del treball s'ha anat modificant per l'optimització del mètode, els paràmetres finals que permeten un seguiment de qualitat del producte emulsionant A són descrits en la següent taula:

Taula 5.5 Condicions òptimes de la recepta de mesura.

Paràmetre	Condicció òptima
Interval de concentració	0,5% a 3,2%
Punts de mesura	9 punts
Temps d'agitació	60 s
Volum de NaOH	40 mL
Volum de emulsionant A utilitzat (tenint en compte les neteges)	50 mL

5.3 Resultats i discussió

5.3.1 Optimització

El primer pas per tal de mesurar el CMC de l'emulsionant A, va ser fer un escombratge de concentracions d'emulsionant a la solució de sosa càustica per tenir una idea en quin interval recau el CMC. Posteriorment, es va procedir a l'optimització del mètode per tal de tenir un anàlisi de mostra més ràpid i eficaç, per realitzar-ho es va modificar: la forma en la qual es netejava el vas de precipitats, l'interval de treball i la concentració d'emulsionat a utilitzar. Aquestes modificacions que es van fer a la metodologia creada, seran explicats als següents subapartats.

Prèviament a l'escombratge de concentracions, es va mesurar únicament la tensió superficial tant de la sosa a pH 9 com de l'emulsionant A al 20%, per saber en quins intervals es treballaria en les posteriors mesures, els valors mitjans de ST estan recopilats a la Taula 5.6. Tot i això, en les mesures fetes durant les proves s'han vist variacions de valors probablement en el cas de l'emulsionant, ja que es queda adherit al *plate* amb el temps i no permet una correcta mesura. En cas de la sosa la dispersió de valors de ST no és tan notable com en l'emulsionant, aquests valors poden ser observats a la Figura 7.1 i Figura 7.2 de l'Annex I: ST dels reactius.

Taula 5.6 Mitjana dels valors de ST de NaOH i emulsionant A.

SOLUCIÓ	ST mitjana (mN/m)
• NaOH pH \approx 9	\approx 71
• Emulsionant A (20%)	\approx 45

5.3.1.1 Interval de treball i punts de mesura

Un cop es va saber en quin interval es treballaria es va procedir a l'escombratge de concentracions. Es va decidir fer-ho en un interval de 0,1% a 15%, addicionant emulsionant A al 20% a 40 mL de sosa pH 9 situats al vas de precipitats. En total es van fer 13 addicions d'emulsionant per poder concentrar fins al 15%, va trigar 73 min d'anàlisi i es va gastar un volum de 79 mL d'emulsionant.

Al finalitzar l'anàlisi, Figura 5.8, s'observa gràficament com la ST disminueix fins al 2%. A partir d'aquesta concentració, comença a augmentar un altre cop i després s'observa una estabilització. Aquest comportament és típic d'emulsionants amb impureses, normalment per reactius no reaccionats en el moment de produir el producte.²⁵ A més, per la característica de l'emulsionant utilitzat, al ser molt adhesiu a superfícies queda adherit al *plate* fent que les últimes lectures de la ST es modifiqui i variï.

Un cop es va saber aproximadament on es troba el valor del CMC, d'aproximadament entre 1,5% i 2% en la Figura 5.8, es va procedir a acotar l'interval de treball per poder corroborar que el valor del CMC realment es situava prop del 2%. Tant els valors de ST i concentracions obtingudes en l'escombratge són recopilades a la Figura 7.3 de l'Annex 7.3.



Figura 5.8 Escombratge de concentracions de 0,1% a 15%.

L'objectiu que es perseguia en aquesta part era investigar quin interval de treball permet que el CMC s'obtingués de forma més clara i en el temps més curt possible. Observant la Figura 5.8 com el CMC està aproximadament entre 1,5-2% primerament es va provar d'acotar en un interval de 0,5% a 4% i no va resultar òptim. Al voltant d'un 4% la ST presenta un pendent que dificulta el càlcul de la línia base a l'instrument i no es podia aconseguir el CMC. Es va provar concentrar a un valor menor, com ara 3,2% i es va assolir un resultat satisfactori.

Dels anàlisis fets en l'interval 0,5% a 3,2%, tots donaven possibilitat de càlcul del CMC, només en alguns casos en els quals la neteja no s'hi havia acurat del tot hi havia error en el valor de CMC. Amb aquesta decisió de canvi d'interval es va millorar el temps d'anàlisi, passant de 45 min en un 4% a 40 min en un 3,2%.

Un altre paràmetre que es va modificar juntament amb l'interval de treball i la neteja del vas de precipitats va ser el nombre de punts de mesura a realitzar en un anàlisi de mostra. Aquest punt a millorar només es va estudiar de forma gràfica i no es va tenir en compte ni la variació entre valors de ST ni de CMC. Originalment, l'optimització es va fer amb 7 punts, però per falta d'aparició d'una correcta línia base tal com es pot observar a la Figura 5.9 es van provar mesures amb més punts, concretament es van fer augmentos de dos en dos, és a dir 9 i 11 punts.

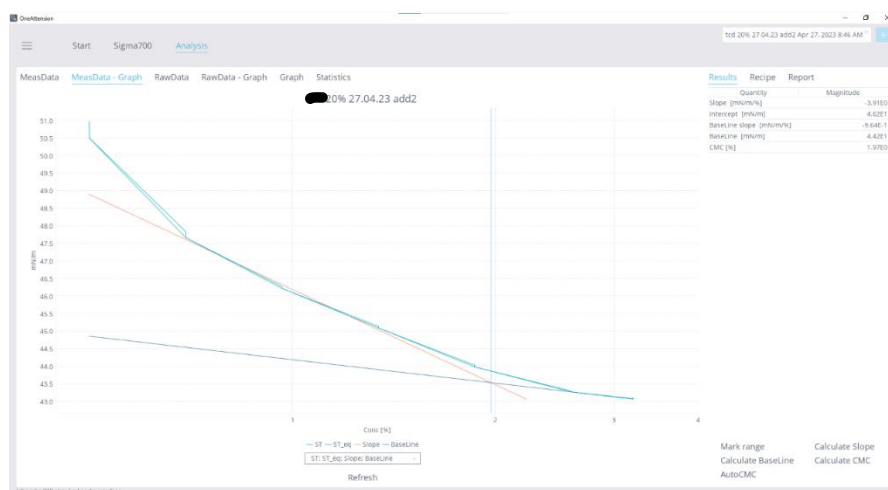


Figura 5.9 Corba de ST respecte concentració amb 7 punts.

Fent una comparació entre les dues corbes de ST respecte concentració, per una banda, la corba de 9 punts (Figura 5.10) va presentar un temps d'anàlisi de 40 min, una línia base amb menor pendent i un valor de CMC superior. L'anàlisi amb 11 punts (Figura 5.11) va ser una mesura d'uns 45 min, amb una línia base i un pendent molt similar a la de 7 punts i amb un valor de CMC també bastant similar.

Per raó d'obtenció d'una millor gràfica, en aspecte d'un gràfic de tensió/concentració ideal amb unes rectes ben definides i un temps d'anàlisi una mica més curt es va decidir treballar amb 9 punts. Tot i que el temps d'anàlisi va augmentar una mica en treballar amb 9 i no 7 punts, pràcticament hi havia una gran diferència de temps i es prefereix donar importància a un millor gràfic. Es prefereix donar importància a tenir un gràfic més ideal, ja que a l'hora de fer la interpretació per part d'un analista se simplifica molt més el treball de forma visual per poder observar els intervals del pendent i de la línia base.

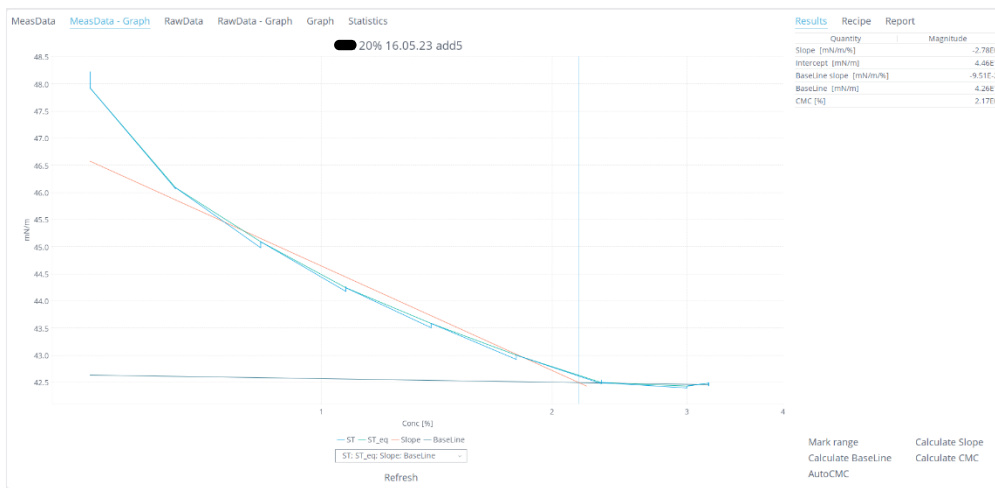


Figura 5.10 Corba de ST respecte concentració amb 9 punts.



Figura 5.11 Corba de ST respecte concentració amb 11 punts.

5.3.1.2 Neteja

Un altre paràmetre per tal de millorar la repetibilitat entre mesures i tenir valors similars per poder fer comparacions entre resultats, va ser modificar la neteja del vas de precipitats de 70 mm de diàmetre.

En el moment de fer les primeres mesures, tot i que es netejava amb aigua destil·lada i que es va procedir amb 7 punts ja que encara no s'havia decidit amb quants punts fer l'anàlisi a fer, es va observar que un percentatge molt elevat d'anàlisi s'observava com l'emulsionant quedava adherit a les parets del vas, Figura 5.12. Aquest fet es va pensar que probablement pot produir una falta de correlació entre valors de ST i en conseqüència una desviació estàndard (Desv. Est) massa elevada. Un cop es va ser conscient del problema, es va optar per netejar amb 2-propanol i posteriorment amb aigua destil·lada tal com ho indicava el comerciant del tensiòmetre.

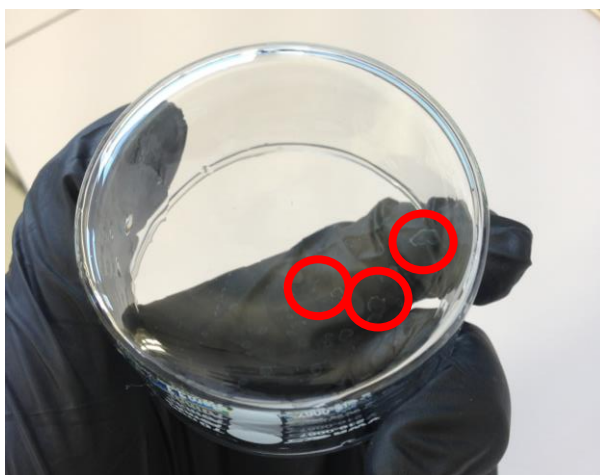


Figura 5.12 Emulsionant A sec adherit a les parets del vas de precipitats.

En el moment en què es realitzava la neteja amb aigua destil·lada després de l'isopropanol hi havia l'aparició d'una escuma blanca característica de l'emulsionant A, aquesta neteja finalitzava quan es deixava de generar l'escuma, significat que el vas era lliure d'emulsionant i estava per tant net. L'escuma es pot apreciar en la Figura 5.13.



Figura 5.13 Escuma de l'emulsionant A.

Es van comprar les desviacions estàndard de tres mesures tant amb neteja d'isopropanol com només amb aigua i es va veure una gran diferència. Com es pot visualitzar a la Taula 5.7, la neteja d'isopropanol va permetre baixar la desviació considerablement.

Taula 5.7 Comparació de les desviacions estàndards ST de neteja amb isopropanol.

Concentració (%)	Desv. Est ST sense neteja (mN/m)	Concentració (%)	Desv. Est ST amb neteja (mN/m)
0	5,8	0	0,5
0,5	2,8	0,5	0,3
0,8	2,6	0,8	0,4
1,3	2,5	1,3	0,4
2,0	2,0	2,0	0,5
3,3	2,0	3,2	0,5

Per altra banda, també es va veure una millora dels valors de Desv. Est de les mesures del CMC i en els coeficients de determinació (Coef. det.) de la validació del model. Tot i que no es va prendre el valor del CMC com a valor definitiu de l'emulsionant A, va servir per fer la comparació i es pot observar que els dos valors van prendre resultats similars i semblant al primer valor de l'escombrat.

La neteja del vas de precipitats, juntament amb la neteja del *plate*, va ser un factor clau per tal de tenir resultats amb millor repetibilitat. Els valors poden ser observats en la Taula 5.8 i si es vol consultar amb més deteniment a la Figura 7.4 i Figura 7.5 en Annex III: Valors i càlculs obtinguts.

Taula 5.8 Comparació del CMC amb neteja d'isopropanol en una solució al 10%.

Solució 10%	Sense neteja	Amb neteja
Mitjana del CMC	1,77%	1,61%
Desv. Est. del CMC	0,40%	0,05%
Coef. det.	0,80	0,99
Temps anàlisi	40 min	40 min

5.3.1.3 Concentració d'emulsionant

Un altre aspecte molt important a modificar en l'optimització, tal com s'ha comentat anteriorment va ser la concentració d'emulsionant amb la qual treballar. Tot i que en el primer escombrat es va treballar amb emulsionant al 20%, es va voler comparar el valor obtingut amb dilucions d'emulsionant al 10% degut a que, com l'instrument dosifica volums molt petits d'emulsionant en treballar amb concentració 20% és més fàcil que es cometi un error que no pas si la concentració és menor, ja que s'haurà d'afegir un volum major. Cal destacar, que ambdues solucions (20% i 10%) estaven sense una agitació i per tant no presentaven una correcta homogeneïtzació de la mostra. Només es realitzava una agitació inicial, però seria òptim que de cara a pròxims assajos, la mostra a utilitzar estigués correctament homogeneïtzada.

A partir de la solució 20% es va fer una solució 10% en un matràs aforat de 250 mL enrasada amb NaOH i es van realitzar deu mesures concentrant entre 0,5% a 3,2%. Es va observar que el CMC obtingut al 10% va ser similar al del 20%, però la solució del 20% presentava menors desviacions entre resultats, tal com es pot observar a la Taula 5.9. Aquest resultat va ser tot el contrari al que es va pensar originalment, ja que com s'ha dit es pensava que la solució de 10% tindria una menor dispersió de resultats.

Taula 5.9 Comparació de valors de desviació i ST entre 20% i 10%.

Concentració (%)	Solució 20%		Solució 10%	
	ST mitjana (mN/m)	Desv. Est (mN/m)	ST mitjana (mN/m)	Desv. Est (mN/m)
0,00	71,33	0,23	70,83	1,51
0,50	50,44	0,81	48,65	1,33
0,69	47,60	0,37	46,63	0,98
0,96	46,10	0,33	45,27	0,79
1,34	44,90	0,33	44,15	0,64
1,86	43,90	0,26	43,28	0,50
2,60	43,30	0,23	42,73	0,53
3,20	43,10	0,22	42,67	0,59

Per altra banda, utilitzar una solució de 20% va presentar un segon avantatge. Va disminuir el temps d'anàlisi de 55 min fins a 40 min, ja que en comptes de prendre 18,9 mL quan s'usava la solució de 10% s'utilitzaven 7,6 mL de la solució 20% a l'estar més concentrada. A més, les dos solucions presenten un valor de CMC mitjà molt similar, però clarament sent millor model el del 20% per tenir la desviació estàndard del CMC menor. Els valors es poden visualitzar a la Taula 5.10 i en més detall a la Figura 7.6 i Figura 7.7 en l'Annex III: Valors i càlculs obtinguts.

Taula 5.10 Comparació 10% i 20% en valors del CMC.

	Solució 10%	Solució 20%
Mitjana del CMC	1,78%	1,79%
Desv. Est. del CMC	0,30%	0,16%
Coef. det.	0,99	0,99
Temps anàlisi	55 min	40 min
Nombre d'anàlisis	10	10

5.3.1.4 Resultats manuals

Un cop es va saber que la concentració de 20% presentava millors resultats, es va voler comparar els resultats obtinguts de forma automàtica pel programa de l'ordinador amb els resultats de CMC si la intersecció de les dues rectes es fes de forma manual. Es va procedir a fer-ho amb els resultats assolits en l'aparat anterior de forma automàtica amb els mateixos anàlisis, però de forma manual.

Com es pot veure a la següent Taula 5.11, el resultat de CMC va augmentar, però la desviació estàndard va disminuir considerablement. Els valors de ST són els mateixos que els de la Taula 5.9 i, per tant, el coeficient de determinació en la validació del model com el temps d'anàlisi no es van veure afectats. En aquest punt del treball, es va treballar amb el resultat de 2,14% com a valor mitjà real de l'emulsionant, ja que es va considerar que presentava una desviació acceptable entre diferents resultats. Tots els valors es poden veure amb més atenció en la Figura 7.8 de l'Annex III: Valors i càlculs obtinguts.

Taula 5.11 Comparació CMC de forma automàtica i manual.

Solució 20%:	Automàtic	Manual
Mitjana del CMC	1,79%	2,14%
Desv. Est. del CMC	0,16%	0,02%
Coef. det.	0,99	0,99
Temps anàlisi	40 min	40 min
Nombre d'anàlisis	10	10

5.3.2 Sensibilitat

Un cop optimitzat el mètode tant per saber amb quina concentració treballar, els punts necessaris per fer la mesura, la neteja del vas de precipitats i en quin interval concentrar, es procedeix a fer proves per determinar quina sensibilitat presenta el tensiòmetre. El procediment per saber la sensibilitat del tensiòmetre es basa a saber si l'instrument és capaç de diferenciar quan s'utilitza un emulsionant en una concentració diferent de la concentració real present al vas de precipitats.

La sensibilitat es va procedir a fer comparant els resultats obtinguts de la solució 20% de forma manual, Taula 5.11, amb altres solucions de diferents concentracions. Aquestes solucions van ser del 18%, 19% i 19,5% que corresponen a errors del 2%, 1% i 0,5%. Es van preparar en matrassos aforats de 250 mL a partir d'una solució d'emulsionant A al 20% i enrasades amb NaOH.

Es va iniciar el procés amb tres anàlisis de la solució d'un error de 2%, és a dir una solució del 18%. En una primera observació, es van veure les gràfiques de tensió superficial respecte la concentració (obtingudes un cop acabat l'anàlisi). En elles, Figura 5.14, es pot veure com la línia base es veu desplaçada cap a concentracions superiors. Abans, en una concentració del 20% (Figura 5.10) la línia base començava aproximadament en 2,32% i ara s'inicia en un 3%. Aquest fet, es deu a que l'instrument creu que la solució és del 20% quan realment en aquest cas és de menor concentració. Per tant, l'instrument fa les addicions de volum com si es tractés del 20%, però en ser menys concentrada és necessari més volum per arribar al punt de la creació de micel·les, el que es tradueix com un CMC superior.



Figura 5.14 Gràfic ST respecte concentració solució 18% (error 2%).

La mitjana dels CMC obtinguts va ser clarament superior amb una desviació estàndard molt baixa, però sent el doble que la del 20%. També es va aconseguir un model prou bo amb una coeficient de determinació de 0,99 i el temps d'anàlisi es va veure invariable pel fet que les condicions de treball (recepta) van ser les mateixes. Els resultats es poden veure a la següent Taula 5.12.

Taula 5.12 Comparació dels resultats de la solució 20% i 18%.

	Solució 20%	Solució 18%
Mitjana de CMC	2,14%	2,70%
Desv. Est.	0,02%	0,04%
Coef. det.	0,99	0,99
Temps anàlisi	40 min	40 min
Nombre de mesures	10	3

Un cop treballades les gràfiques de ST respecte concentració, es va procedir a fer ús de les corbes de distribució normal de probabilitat respecte concentració. En aquest cas les corbes de distribució normal es van comparar tant amb un nivell de significació (α) del 0,32 com del 0,003, que és el mateix dir que representen un 68% i un 99,7% respectivament de probabilitat de donar com a correcte un valor de CMC.

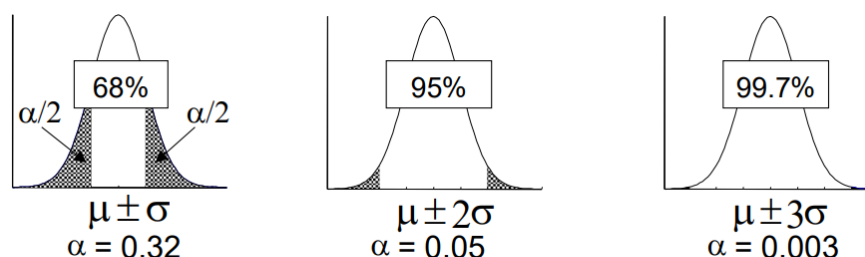


Figura 5.15 Representació de les corbes de distribucions normals segons el nivell de significació.

Amb un valor de desviació estàndard de 0,04% (nivell de significació 0,32) per part de la solució de 18%, a les corbes de distribucions normals mostrades a la Figura 5.16 les dues poblacions poden ser diferenciades, ja que les dues corbes no es veuen superposades. Com que no estan superposades, significa que l'instrument és capaç de diferenciar entre una solució del 20 i una del 18%. En cas que les dues corbes sortissin superposades significaria que l'instrument no pot diferenciar entre les dues poblacions i, per tant, no seria sensible per un error del 2%.

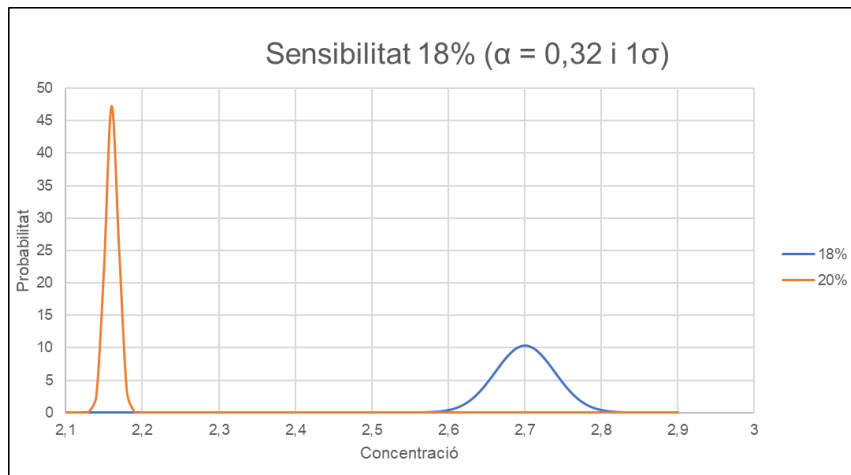


Figura 5.16 Distribucions normals de la solució 20% i 18% amb $\alpha = 0,32$.

En treballar amb nivell de significació 0,003 la desviació estàndard presenta un factor multiplicatiu de tres respecte al 0,04% sent ara de 0,12% per la solució 18%, valors recopilats en la Taula 5.13. La Figura 5.17 mostra les dues corbes de distribucions normals amb els nous valors de desviació estàndard, de forma similar al cas anterior succeeix el mateix, l'equip és sensible al ser capaç de diferenciar les dues poblacions ja que no surten superposades.

Taula 5.13 Comparació de desviacions estàndards amb 3σ i 1σ per solucions del 20% i 18%.

	Solució 20%		Solució 18%	
Mitjana de CMC	2,14%	2,14%	2,70%	2,70%
Desv. Est.	σ : 0,02%	3σ : 0,06%	σ : 0,04%	3σ : 0,12%

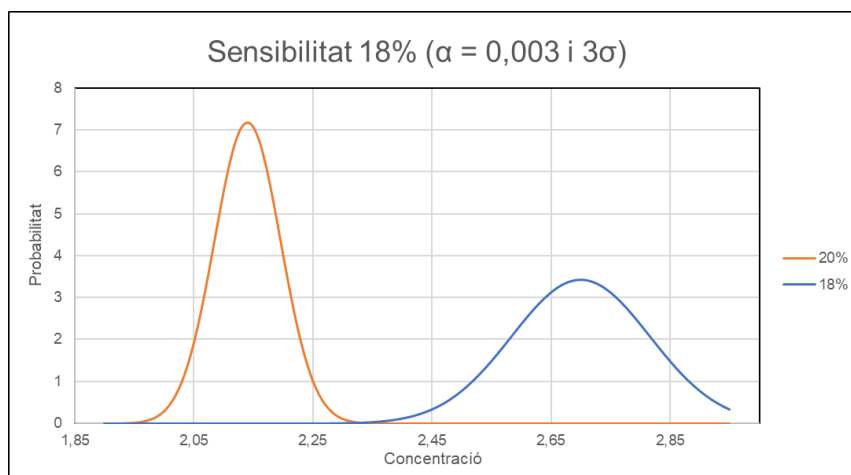


Figura 5.17 Distribucions normals de la solució 20% i 18% amb $\alpha = 0,003$.

Un cop es va veure que l'instrument és sensible i capaç de diferenciar un error del 2%, es va passar a l'error de l'1%. Com en el cas anterior, primer es va comparar la gràfica de ST respecte concentració i després es van analitzar les corbes de distribucions normals amb els valors de CMC obtinguts.

Analitzant les corbes de tensió superficial respecte concentració, Figura 5.18, s'observa que presenta una semblança a la corba de la solució 18%. El punt d'inici de la línia base es veu desplaçada cap al 3% i el pendent es veu prolongada fins a aproximadament al 2,50%, quan originalment en una concentració de 20% (Figura 5.10) la línia base comença a 2,32%. Com en el cas anterior, aquest fet s'atribueix a que al ser una solució més diluïda es necessita més volum per poder arribar al CMC.



Figura 5.18 Gràfic ST respecte concentració solució 19% (error 1%).

Com s'ha vist de forma gràfica, pel desplaçament de la línia base a concentracions superiors, el valor de CMC s'ha vist augmentat. Tanmateix, el valor de la desviació estàndard s'ha mantingut tal com es pot veure a la Taula 5.14.

Taula 5.14 Comparació dels resultats de la solució 20% i 19%.

	Solució 20%	Solució 19%
Mitjana de CMC	2,33%	2,59%
Desv. Est.	0,02%	0,03%
Coef. det.	0,99	0,99
Temps anàlisi	40 min	40 min
Nombre d'anàlisis	10	3

Posteriorment, treballant les gràfiques de distribucions normals, es van analitzar tant amb un nivell de significació 0,32 com de 0,003, és a dir amb la desviació estàndard (σ) i amb una desviació amb factor de tres (3σ) respectivament. Tal com s'observa en la Figura 5.19 i Figura 5.20 tant en un cas com en l'altre presenta el mateix comportament que la solució del 18%. Les dues corbes no se superposen en qualsevol mena de desviació utilitzada, permetent que l'instrument sigui prou sensible i que permeti diferenciar un error de l'1%.

Taula 5.15 Comparació de desviacions estàndards amb 3σ i 1σ per solucions del 20% i 19%.

	Solució 20%		Solució 19%	
Mitjana de CMC	2,14%	2,14%	2,59%	2,59%
Desv. Est.	σ : 0,02%	3σ : 0,06%	σ : 0,03%	3σ : 0,10%

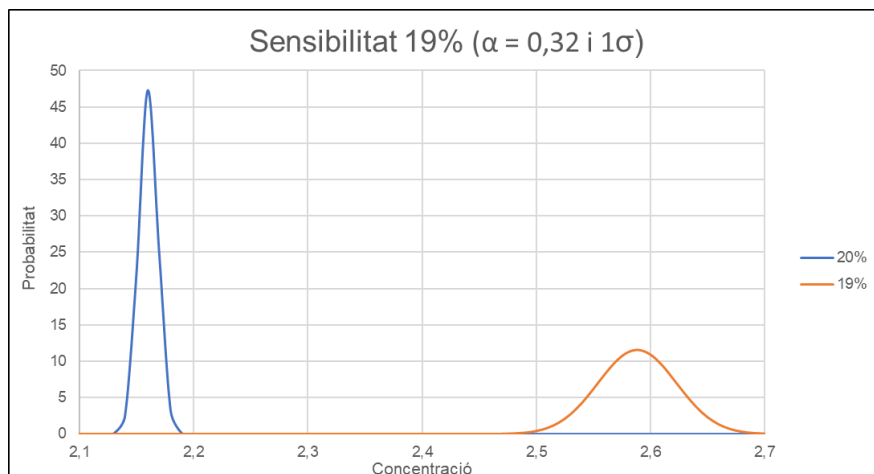


Figura 5.19 Distribucions normals de la solució 20% i 19% amb $\alpha = 0,32$.

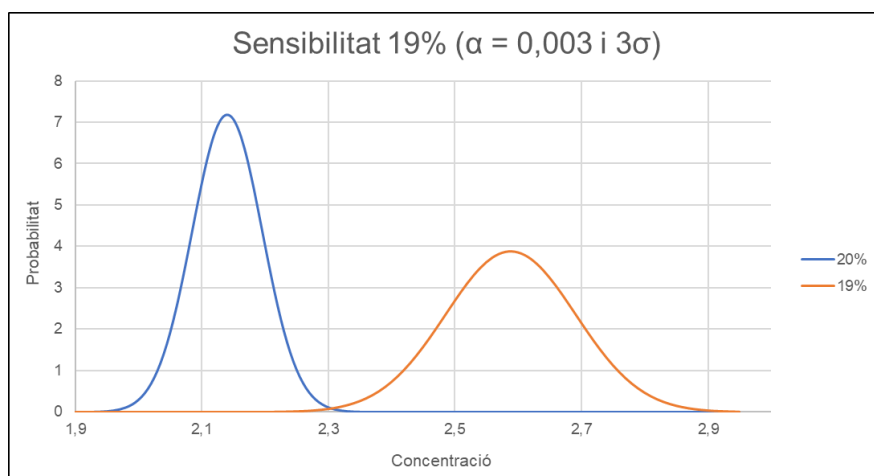


Figura 5.20 Distribucions normals de la solució 20% i 19% amb $\alpha = 0,003$.

Per acabar, es va provar la sensibilitat en un error del 0,5%, és a dir una solució del 19,5% d'emulsionant A. Com en els anteriors casos, primerament es va analitzar de forma visual la gràfica de ST respecte concentració, Figura 5.21. Com era d'esperar, en ser una solució més diluïda, la línia base s'ha vist desplaçada cap a concentracions superiors.

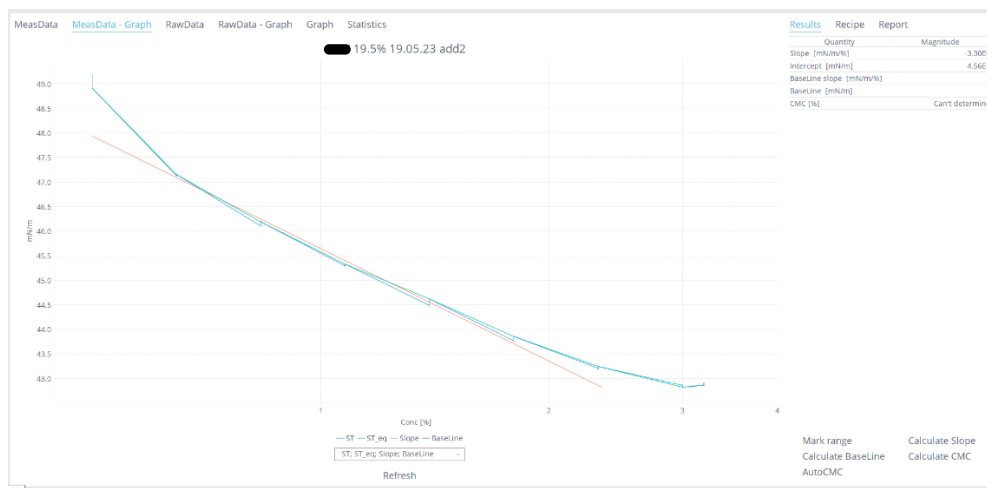


Figura 5.21 Gràfic ST respecte concentració solució 19,5% (error 0,5%).

Observant el valor mitjà de les tres mesures realitzades, Taula 5.16, el CMC ha sigut major de l'esperat. El valor esperat s'hauria d'haver situat entre 2,14% i 2,59% degut a que la concentració utilitzada (19,5%) es situa entre la solució del 20% i 19% respectivament. Com en aquest cas el valor de CMC ha sigut de 2,69% i no sembla coherent pel factor que s'ha comentat, no s'ha optat per fer l'anàlisi amb les corbes de distribucions normals. S'hauria de repetir les tres mesures d'aquesta solució per poder comparar de nou els resultats i saber si el valor obtingut és correcte o hi ha un error com ara l'error humà en fer la solució. Per falta de temps aquesta opció no ha sigut viable, però igualment es pot concloure que l'instrument és com a mínim sensible per error de l'1%. La comparació dels resultats es pot veure amb més detall en Figura 7.9.

Taula 5.16 Comparació dels resultats de la solució 20% i 19,5%.

	Solució 20%	Solució 19,5%
Mitjana de CMC	2,33%	2,69%
Desv. Est.	0,03%	0,1%
Coef. det.	0,99	0,99
Temps anàlisi	43 min	43 min
Nombre d'anàlisis	10	3

5.3.3 Incertesa

Un cop finalitzat l'optimització del procés i trobada la sensibilitat que presenta l'instrument per a diferents concentracions d'emulsionant, es dona un significat a la incertesa. Tot i que indirectament el valor del CMC depèn d'altres factors, ja que en fer la mesura hi ha errors que s'arrosseguen al llarg de l'experiència com ara la mesura del volum de sosa amb proveta o del volum afegit pel dispensador de líquids automàtic, aquests valors es poden negligir. Aquests valors poder ser obviats, perquè com es tracta d'una mesura directa i gràfica l'error produït de forma manual per la intersecció de les dues rectes és superior al produït per les possibles fonts d'errors al llarg d'un anàlisi.

Per altra banda, si en la incertesa es tingués en compte les fonts d'error que s'hauria d'incloure serien: la incertesa de la proveta per mesurar els 40 mL de sosa, la incertesa del dispensador de líquids automàtic del tensiòmetre, la tara de la balança analítica i del pesatge d'entre 1,5-2,5 mg de NaOH. Observats a la Taula 5.17.

Taula 5.17 Incertesa del material utilitzat.

Fonts d'error:	
Proveta graduada A	± 0,5 mL
Dispensador automàtic	Precisió: 0,15%
Balança analítica	± 0,1 mg

El càlcul de la incertesa llavors se simplifica, es pot dir que la incertesa d'un valor obtingut del CMC es fonamenta directament en la desviació estàndard dels diferents anàlisis. Després de l'optimització el **valor mitjà de CMC és de 2,14%** amb una desviació estàndard, amb un factor de tres per tal de tenir un major interval de treball i poder assegurar un correcte valor, de 0,06%. Aquest fet deixa com a **mínim un CMC de 2,08% i un màxim de 2,20%**, Taula 5.18.

Taula 5.18 Interval de treball del CMC en una solució del 20%.

Incertesa (3σ):	0,06%
Màxim	2,20%
Mitjana CMC	2,14%
Mínim	2,08%

6 Conclusions

Català:

En conclusió amb el treball realitzat, s'ha pogut investigar i documentar el valor de concentració de micel·la crítica (CMC) sobre l'emulsionant A utilitzat en la polimerització en emulsió de l'ABS.

La creació d'un mètode analític de forma optimitzada permetrà el control de qualitat al laboratori químic d'Elix Polymers, fent el seguiment d'un paràmetre de qualitat del producte com és la concentració mitjançant el CMC. Gràcies a les diferents proves de sensibilitat fetes s'assegurarà la detecció de l'emulsionant al 20% amb un error com a mínim de l'1%.

No obstant això, de cara al futur cap la possibilitat de millorar el mètode. En l'optimització, per tal de tenir un temps d'anàlisi més curt, es podria reduir el temps d'agitació, el volum de sosa a fer servir o variar la profunditat d'enfonsament del *plate* a la solució. Finalment, fer més proves de sensibilitat amb un error del 0,5% o menor.

English:

In conclusion, with this work, research and documentation on emulsifier A used in the polymerization of ABS has been carried out. The value of CMC, a characteristic value of each emulsifier, has been found.

The creation of an optimized analytical method will enable quality control in the chemical laboratory of Elix Polymers, monitoring a product quality parameter such as concentration through CMC. Thanks to the different sensitivity tests performed, the detection of the emulsifier at a 20% concentration will be ensured with a minimum error of 1%.

However, looking towards the future there is a possibility to improve the method. In terms of optimization, to achieve a shorter analysis time, the agitation time, the volume of sodium hydroxide used or the immersion depth of the plate in the solution can be reduced or varied. Lastly, conducting more sensitive tests with an error of 0,5% or lower.

7 Annexos

7.1 Annex I: ST dels reactius

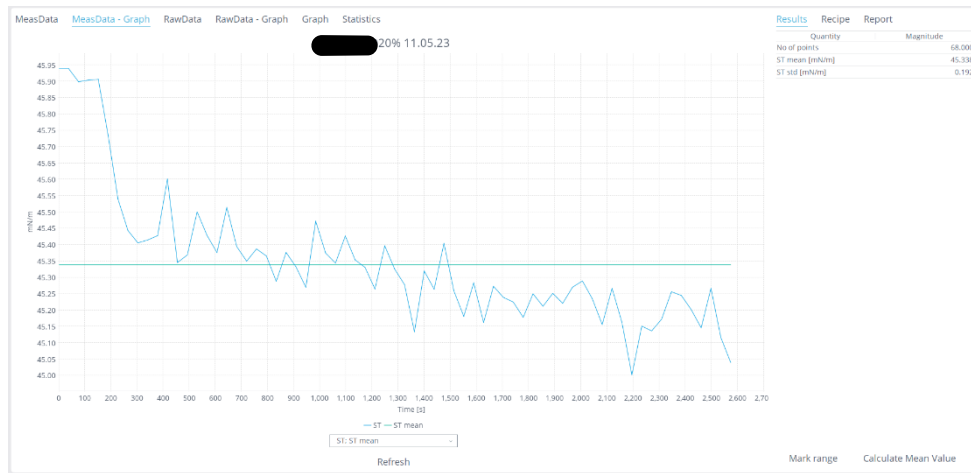


Figura 7.1 Mesures de ST de l'emulsionant A 20%.



Figura 7.2 Mesures de ST de NaOH pH ≈ 9.

7.2 Annex II: Fitxes de seguretat

7.2.1 Fitxa de seguretat de NaOH²⁰

PanReac AppliChem
IHW Reagents

Ficha de datos de seguridad
según 1907/2006/CE, Artículo 31

página: 1/9
fecha de impresión 28.10.2020
Revisión: 28.10.2020
Número de versión 6.01

SECCIÓN 1: Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o de la empresa

1.1 Identificador del producto
Nombre comercial: **Sodio Hidróxido 1 mol/l (1N)**
Número del artículo: 2415

1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados
No se dispone del número de registro para esta sustancia, ya que es una mezcla.
No existen más datos relevantes disponibles.
Utilización del producto / de la elaboración Laboratory chemical

1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad
Fabricante/distribuidor:
PANREAC QUÍMICA S.L.U. Tel: (+34) 937 489 400
C/Granif 2 Fax: (+34) 937 489 401
Polígono Pla de la Bruguera E-08211 Castellar del Valles (Barcelona) e-mail: product.safety@panreac.com

1.4 Teléfono de emergencia:
Número único de teléfono para llamadas de urgencia: 112 (UE)
Tel: (+34) 937 489 499

SECCIÓN 2: Identificación de los peligros

2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla
Clasificación con arreglo al Reglamento (CE) nº 1272/2008
Met. Corr. 1 H290 Puede ser corrosivo para los metales.
Skin Corr. 1A H314 Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.
Env. Dam. 1 H311 Provoca serios daños ambientales.
2.2 Elementos de la etiqueta
Etiquetado con arreglo al Reglamento (CE) nº 1272/2008
El producto se ha clasificado y etiquetado de conformidad con el reglamento CLP.
Pictogramas de peligro
GHS05
Palabra de advertencia Peligro
Componentes peligrosos a indicar en el etiquetaje:
hidróxido de sodio

(se continúa en página 2)

Ficha de datos de seguridad
según 1907/2006/CE, Artículo 31

página: 2/9
fecha de impresión 28.10.2020
Revisión: 28.10.2020
Número de versión 6.01

Nombre comercial: **Sodio Hidróxido 1 mol/l (1N)**

(se continúa en página 1)

Indicaciones de peligro
H290 Puede ser corrosivo para los metales.
H314 Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.
Consejos de prudencia
P281 Llévate guantes/bata de protección/ropa de protección para los ojos/la cara/los pies.
P303+P361+P533 EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL (o el pelo): Quitar inmediatamente toda la ropa contaminada. Enjuagar la piel con agua [o ducharse].
P305+P351+P338 EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Enjuagar con agua abundantemente durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto cuando estén presentes y pueda hacerse con facilidad. Presentar con el lavado.
P310 Llamar inmediatamente a un CENTRO DE TOXICOLOGÍA/médico.
P321 Se necesita un tratamiento específico (ver en esta etiqueta).
P405 Guardar bajo llave.
P501 Eliminar el contenido de el recipiente conforme a la reglamentación local/regional/nacional/internacional.

2.3 Otros peligros
Resultados de la valoración PBT y mPnB
PBT: No aplicable.
mPnB: No aplicable.

SECCIÓN 3: Composición/información sobre los componentes

3.2 Caracterización química: Mezclas
Descripción: **agujas solución**

Componentes peligrosos:

CAS: 13107-2	Hidróxido de sodio	22-25%
ENCS: 215-185-5	Met. Corr. 1, H290; Skin Corr. 1A, H314	
REACH: 01-2119457892-27-XXXX	Límites de concentración específicos: Skin Corr. 1A, H314: C 5 % Skin Corr. 1B, H314: 2 % C + 2 % Skin Irrit. 2, H315: 0,5 % C + 2 % Eye Irrit. 2, H318: 0,5 % C + 2 % Met. Corr. 1, H290: C 0,5 %	

Indicaciones adicionales:
El resto de los posibles riesgos aquí indicados se puede consultar en el capítulo 16.

SECCIÓN 4: Primeros auxilios

4.1 Descripción de los primeros auxilios
Inhalación general: Dúbbate de inmediato toda prenda contaminada con el producto.
En caso de inhalación del producto: Suministrar aire fresco u oxígeno; solicitar ayuda médica.
En caso de contacto con la piel:
Lavar inmediatamente con agua.
Lavar primero con polifenileno 400 y seguidamente con abundante agua.
Proporcionar asistencia médica a la persona afectada.
En caso de ser los ojos:
Limpiar los ojos abiertos durante varios minutos con agua corriente.
Recorrer a un médico inmediatamente.
En caso de ingestión:
Enjuagar la boca.
Hacer beber agua (máximo 2 vasos).
No provocar el vómito y solicitar asistencia médica inmediata.
4.2 Principales síntomas y efectos, agudos y retardados
No existen más datos relevantes disponibles.

(se continúa en página 3)

7.2.2 Fitxa de seguretat del 2-propanol¹⁹

PanReac AppliChem
IHW Reagents

Ficha de datos de seguridad
según 1907/2006/CE, Artículo 31

página: 1/13
fecha de impresión 13.04.2021
Revisión: 13.04.2021
Número de versión 13.02

SECCIÓN 1: Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o de la empresa

1.1 Identificador del producto
Nombre comercial: **2-Propanol**
Número del artículo: 1090

Número CAS: 67-63-0
Número CE: 200-461-7
Número de clasificación: 603-117-00-0
Número de registro 01-2119457558-25-XXXX

1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados
Sector de uso:
S13 Usos industriales: Usos de sustancias como tales o en preparados en emplazamientos industriales.
S18 Fabricación de productos químicos a gran escala (incluidos los productos del petróleo)
S19 Fabricación de productos químicos finos
S110 Formulación (mezcla) de preparados y/o reensamado (sin incluir aleaciones)

Categoría de productos:
PC1 Adhesivos, sellantes
PC3 Productos de higienización del aire
PC4 Productos antioleales y desengrasantes
PC5 Productos líquidos
PC6a Revestimientos y pinturas, disolventes, decapantes
PC6b Refineros, masillas, yeso, arcilla de modelado
PC9a Pinturas de dedo
PC12 Refineros
PC15 Productos de tratamiento de superficies no metálicas
PC16 Fluidos portadores de calor
PC17 Fluidos hidráulicos
PC18 Tintes y tintes
PC23 Productos para el curtidor
PC24 Lubrificantes, grasas y lubricantes
PC27 Productos fibroeléctricos
PC28 Perfumes, fragancias
PC31 Ablandadores y ceras
PC34 Tintes para tejido y productos de acabado e impregnación
PC36 Productos de lavado y limpieza (incluidos los productos que contienen disolventes)
PC38 Ablandadores de agua
PC37 Productos químicos para el tratamiento del agua
PC38 Productos químicos para el tratamiento del agua
PC39 Productos cosméticos y productos de cuidado personal

(se continúa en página 2)

Ficha de datos de seguridad
según 1907/2006/CE, Artículo 31

página: 2/13
fecha de impresión 13.04.2021
Revisión: 13.04.2021
Número de versión 13.02

Nombre comercial: **2-Propanol**

(se continúa en página 1)

Categoría de procesos:
PRC11 Producción de productos químicos o refinaria en procesos cerrados en los que no hay probabilidades de exposición o procesos de contención equivalentes.
PRC12 Producción de productos químicos o refinaria en procesos cerrados y continuos con exposición ocasional controlada o procesos cuyas condiciones de contención son equivalentes.
PRC13 Fabricación o formulación en la industria química en procesos por lotes cerrados con exposición ocasional controlada o procesos cuyas condiciones de contención son equivalentes.
PRC14 Producción de productos químicos en los que se puede producir la exposición.
PRC15 Mezclado en procesos por lotes
PRC16 Operaciones de calentado
PRC17 Pulverización industrial
PRC18a Transferencia de sustancias o mezclas (carga y descarga) en instalaciones no especializadas.
PRC18b Transferencia de sustancias o mezclas (carga y descarga) en instalaciones especializadas.
PRC19 Transferencia de sustancias o mezclas a pequeños contenedores (líneas de llenado especializadas, incluido el pesaje)
PRC20 Aplicación mediante rodillo o brocha
PRC21 Pulverización no industrial
PRC22 Uso de agentes espumantes para la fabricación de espumas
PRC23 Tratamiento de artículos mediante inmersión y vertido
PRC14a Tablaqueo, compresión, extrusión, pelletización, granulación
PRC25 Uso como reactivo de laboratorio
PRC16 Uso de combustibles
PRC17 Lubricación en condiciones de elevada energía en operaciones de metalurgia
PRC18 Aplicación de grasas en general en condiciones de elevada energía cinética
PRC19 Actividades manuales en las que interviene el contacto manual
PRC20 Uso de flujos funcionales en pequeños aparatos
PRC21 Manipulación con escaso nivel de energía de sustancias contenidas en materiales y/o artículos

Categoría de emisiones al medio ambiente:
ERC1 Formulación en mezcla
ERC2 Formulación en matriz sólida
ERC3 Uso de auxiliares tecnológicos no reactivos en emplazamientos industriales (no forman parte de artículos)
ERC4 Uso en emplazamiento industrial que da lugar a la inclusión en un artículo
ERC5a Uso de sustancias intermedias
ERC5b Uso de flujos funcionales de procesos reactivos en emplazamientos industriales (no forman parte de artículos)
ERC7 Uso de flujos funcionales en emplazamiento industrial
ERC8a Amplio uso de auxiliares tecnológicos no reactivos (no forman parte de artículos, interior)
ERC8b Amplio uso de auxiliares tecnológicos no reactivos (no forman parte de artículos, exterior)
ERC8f Amplio uso que da lugar a la incorporación en un artículo (exterior)
ERC8e Amplio uso de flujos funcionales (interior)
ERC9b Amplio uso de flujos funcionales (exterior)

Utilización del producto / de la elaboración
Biología molecular
Química
Análisis químico

1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad
Fabricante/distribuidor:
PANREAC QUÍMICA S.L.U. Tel: (+34) 937 489 400
C/Granif 2 Fax: (+34) 937 489 401
Polígono Pla de la Bruguera E-08211 Castellar del Valles (Barcelona) e-mail: product.safety@panreac.com

Área de información: email: product.safety@panreac.com

(se continúa en página 3)

7.2.3 Fitxa de seguretat de l'Emulsionant A¹⁸

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD
conforme al Reglamento (CE) N.º 1272/2008 (REACH) y Reglamento (CE) N.º 2008/2005

Emulsionante solución

Identificación: 1142023, Fecha de edición: 12/02/2023, Página: 1 de 6

SECCIÓN 1: Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa

1.1 Identificador de producto
 Nombre comercial: Emulsionante solución

1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados
 Uso general: Uso como producto industrializado. Reservado a usos industriales y profesionales.

1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad
 Razón social: ELIX Polymers, S.L.
 Calle/Edificio, código postal: Polígono Industrial Ctra. de Vilatorrada - La Pineda 43008 Tarragona, Spain España
 CP, Ciudad: 43008 Tarragona, Spain España
 Web: www.elix-polymers.com
 Correo electrónico: info@elix-polymers.com
 Teléfono: +34-977-835400
 Departamento responsable de la información: Teléfono: +34-977-835476, E-Mail: info@elix-polymers.com

1.4 Teléfono de emergencia
 Teléfono: +1 780 476 3961

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD
conforme al Reglamento (CE) N.º 1272/2008 (REACH) y Reglamento (CE) N.º 2008/2005

Emulsionante solución

Identificación: 1142023, Fecha de edición: 12/02/2023, Página: 2 de 6

2.3 Otros peligros
 Gran peligro de patinaje por producto derramado/vertido.
 Prohibición de alimentación: No alimentar a animales (P501) y plantas.
 El producto no contiene ninguna sustancia clasificada como sustancia PBT o sustancia mPbM.

SECCIÓN 3: Composición/información sobre los componentes

3.2 Mezclas
 Preparación acuosa, contiene Hidróxido de Sodio

Identificadores	Nombre químico Clasificación	Contenido
REACH 01-2119457892-27-xxxx Nº CE 216-186-6 CAS 1310-73-2	Hidróxido de Sodio Met. Corr. 1; H280. Skin Corr. 1A; H314.	< 1 % Valores límite de concentración específicos (SCL): Skin Corr. 1A: H314: C 1 > 5 % / Skin Corr. 1B: H314: 2 % ≤ C ≤ 5 % / Skin Irrit. 2: H315: 0,5 % ≤ C < 2 % / Eye Irrit. 2: H319: 0,5 % ≤ C < 2 %

SECCIÓN 4: Primeros auxilios

4.1 Descripción de los primeros auxilios
 Absorbir de aire fresco. En caso de molestias consultar al médico.
 Después de inhalación: Quitarse la ropa contaminada y lavarla antes de volver a usarla. En caso de reacciones de la piel consultar a un médico.
 Después del contacto con los ojos: Lavar inmediatamente de 10 a 15 minutos con agua corriente y teniendo el ojo abierto. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando. Consultar a continuación a un oftalmólogo.
 Después de la ingestión: Hacer beber grandes cantidades de agua. Nunca debe darse a un desvanecido algo por vía oral. Consultar al médico.

4.2 Principales síntomas y efectos, agudos y retardados
 Provoca irritación cutánea. Provoca irritación ocular.

4.3 Indicación de toda atención médica y de los tratamientos especiales que deban dispensarse inmediatamente
 Tratamiento sintomático.

SECCIÓN 5: Medidas de lucha contra incendios

5.1 Medios de extinción
 Medio de extinción apropiado: El producto no es inflamable. Los medios de extinción deben por ello adaptarse al ambiente de empleo.

7.3 Annex III: Valors i càlculs obtinguts

Time [s]	Vol [ml]	Conc [%]	ST [mN/m]	ST_eq [mN/m]	F/L [mN/m]	Force [mN]	Position [mm]	Speed [mm/min]
0.000	0.001	0.001	70.321		70.321	2.759	0.000	0.000
47.486	0.001	0.001	70.331		70.331	2.760	0.000	0.000
95.138	0.001	0.001	70.228	70.228	70.228	2.756	0.000	0.000
251.257	0.195	0.129	54.179		54.179	2.126	0.000	0.000
299.063	0.195	0.129	53.732		53.732	2.108	0.000	0.000
346.758	0.195	0.129	53.532	53.532	53.532	2.101	0.000	0.000
501.688	0.311	0.205	51.795		51.795	2.032	0.000	0.000
549.432	0.311	0.205	51.604		51.604	2.025	0.000	0.000
597.084	0.311	0.205	51.531	51.531	51.531	2.022	0.000	0.000
753.525	0.497	0.326	50.041		50.041	1.964	0.000	0.000
801.450	0.497	0.326	49.954	49.954	49.954	1.960	0.000	0.000
849.254	0.497	0.326	49.919	49.919	49.919	1.959	0.000	0.000
1007.003	0.796	0.517	48.457		48.457	1.901	0.000	0.000
1054.806	0.796	0.517	48.418		48.418	1.900	0.000	0.000
1102.590	0.796	0.517	48.388	48.388	48.388	1.899	0.000	0.000
1262.289	1.282	0.820	46.818		46.818	1.837	0.000	0.000
1309.880	1.282	0.820	46.798		46.798	1.836	0.000	0.000
1357.772	1.282	0.820	46.784	46.784	46.784	1.836	0.000	0.000
1521.236	2.085	1.300	45.198		45.198	1.774	0.000	0.000
1568.947	2.085	1.300	45.182		45.182	1.773	0.000	0.000
1616.915	2.085	1.300	45.155	45.155	45.155	1.772	0.000	0.000
1787.440	3.445	2.060	43.625		43.625	1.712	0.000	0.000
1835.140	3.445	2.060	43.629		43.629	1.712	0.000	0.000
1882.959	3.445	2.060	43.611	43.611	43.611	1.711	0.000	0.000
2066.484	5.854	3.265	42.703		42.703	1.676	0.000	0.000
2114.214	5.854	3.265	42.691		42.691	1.675	0.000	0.000
2161.823	5.854	3.265	42.704	42.704	42.704	1.676	0.000	0.000
2372.841	10.473	5.175	43.133		43.133	1.693	0.000	0.000
2420.580	10.473	5.175	43.066		43.066	1.690	0.000	0.000
2468.144	10.473	5.175	43.010	43.010	43.010	1.688	0.000	0.000
2876.764	20.858	8.202	43.048		43.048	1.689	0.000	0.000
2924.336	20.858	8.202	42.976		42.976	1.686	0.000	0.000
2972.263	20.858	8.202	42.962	42.962	42.962	1.686	0.000	0.000
3684.091	55.714	13.000	42.446		42.446	1.666	0.000	0.000
3731.792	55.714	13.000	42.420		42.420	1.665	0.000	0.000
3779.504	55.714	13.000	42.388	42.388	42.388	1.663	0.000	0.000
4344.177	79.090	14.500	42.324		42.324	1.661	0.000	0.000
4391.742	79.090	14.500	42.305		42.305	1.660	0.000	0.000
4439.650	79.090	14.500	42.243	42.243	42.243	1.658	0.000	0.000

Figura 7.3 Valors de l'escombrat de 0,1% a 15%.

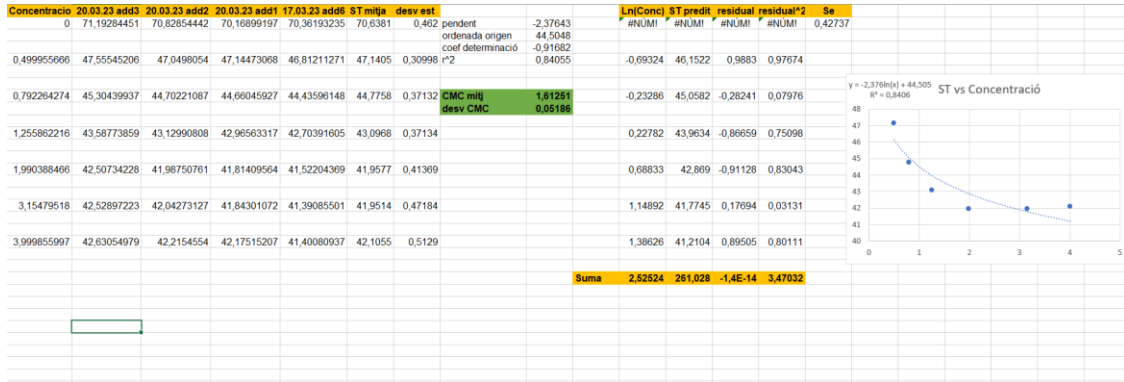


Figura 7.4 Càlculs amb neteja de 2-propanol al vas de precipitats de 70mm de diàmetre.

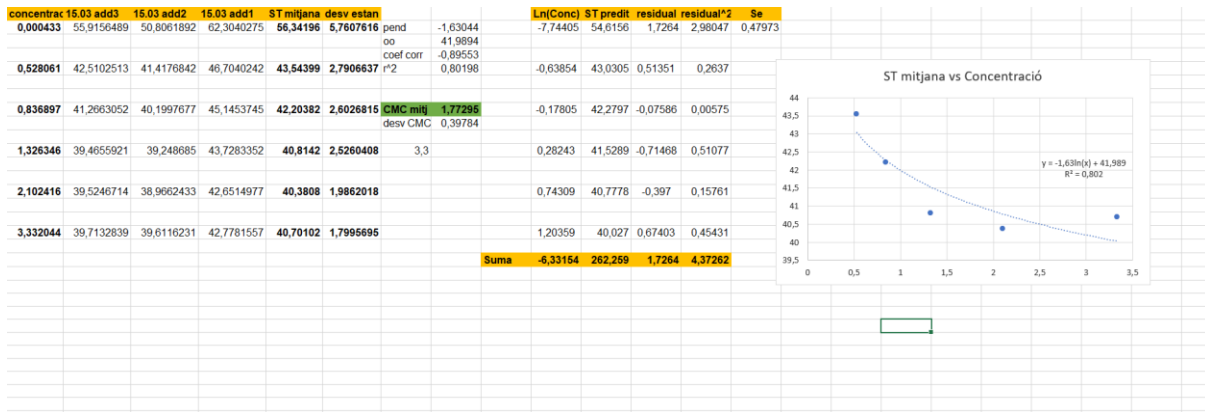


Figura 7.5 Càlculs sense neteja de 2-propanol al vas de precipitats de 70mm de diàmetre.

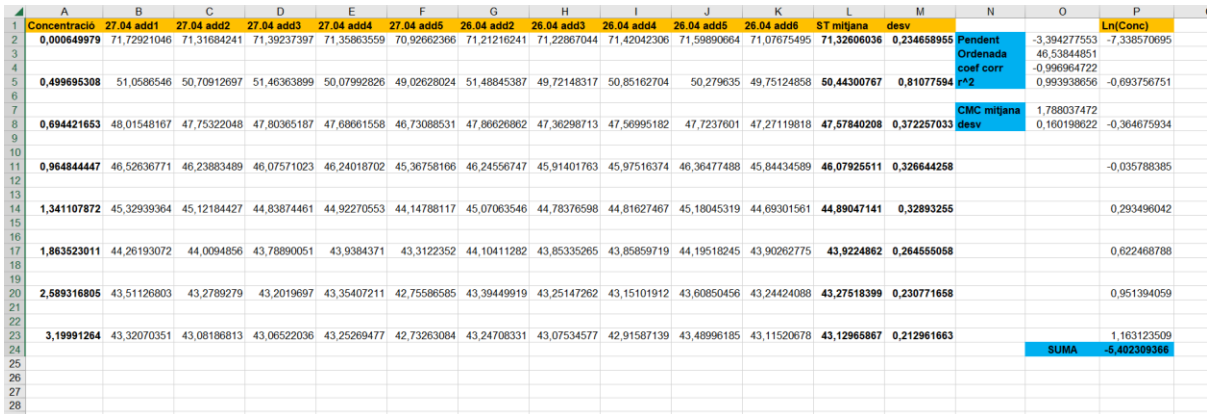


Figura 7.6 Càlculs de la solució 20% de forma automàtica.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
1	Concentració	02.05 add8	02.05 add7	02.05 add6	02.05 add5	02.05 add4	28.04 add4	28.04 add3	28.04 add2	27.04 add7	27.04 add6	ST mitjana	desv			Ln(Conc)	
2	0,000324989	71,04926045	70,97845189	71,13204512	71,10948389	71,30631674	71,43941598	71,53189594	71,90318479	71,16555225	66,86970937	70,82622844	1,509569418	Pendent Ordenada	-3,137103303	-8,031717875	
3														coef corr	45,63783458		
4														r ²	-0,998466357		
5	0,499940625	49,39077047	49,32448599	49,37582236	48,69570751	48,61932834	49,35643195	49,26480504	49,10737623	48,39339732	45,00709144	48,65352167	1,331509099	CMC mitjana	1,775390768		
6														desv	0,300178669	-0,364261204	
7	0,69470971	47,06093482	46,89809262	47,05708388	46,75232616	46,79411716	47,06344622	47,18104042	47,14101513	46,49376681	43,90467747	46,63465007	0,982076089				
8																	
9	0,965290906	45,60477072	45,47703623	45,54518942	45,32307103	45,38110056	45,65951057	45,71925962	45,75701264	45,1765925	43,08217589	45,27257192	0,791046541			-0,035325766	
10																	
11	1,341297896	44,38023057	44,34636075	44,32050493	44,06501422	44,284355	44,4537784	44,50874777	44,61752088	44,14538593	42,40274723	44,15246457	0,635812628			0,293637724	
12																	
13	1,863171264	43,46643478	43,41865077	43,45039741	43,09897034	43,29024113	43,559947	43,62177016	43,6933051	43,23024553	41,93883172	43,27687939	0,503653608			0,622573022	
14																	
15	2,589683357	43,07837115	42,89511469	43,0422465	42,32176707	41,86486519	43,11901132	43,16788063	43,22628585	42,73767663	41,8539701	42,73069891	0,528930975			0,951535612	
16																	
17	3,199809998	43,07595613	42,83999849	42,99171116	42,03662142	41,66595334	43,10922566	43,16739785	43,25733044	42,68030474	41,89812039	42,67226201	0,585719912			1,163113621	
18																	
19																	
20																	
21																	
22																	
23																	
24																	
25																	

Figura 7.7 Càlculs de la solució 10% de forma automàtica.

Concentració	16.05 add4	16.05 add5	17.05 add2	19.05 add5	19.05 add6	22.05 add1	22.05 add7	23.05 add2	23.05 add3	23.05 add4	ST mitjan	desv			Ln (Conc)	
0,00051999	70,85298	70,66477	71,22651	70,8922	70,63996	70,90227	70,71428	71,24496	70,79393	71,15063	70,9082	0,22576			-7,56171	
0,49971432	46,94909	48,0479	48,66995	46,34017	47,41459	48,55893	47,72145	48,95333	46,36892	50,35086	47,9375	1,25167	Pendent ordenada	-3,42514	44,9721	
														coef corr	-0,99911	-0,69372
														r ²	0,99822	
0,64547346	45,05983	46,0803	46,50362	44,73778	45,62136	46,62032	45,95865	47,22635	45,178	48,07792	46,1064	1,03555	MC mitjan	2,14042	-0,43777	
														desv CMC	0,01852	
0,83373263	44,28751	45,04612	45,56865	43,97419	44,80135	45,57846	45,08461	46,10986	44,38898	46,78377	45,1623	0,86859			-0,18184	
1,07716354	43,71554	44,22598	44,83527	43,14768	44,10584	44,75782	44,40564	45,30207	43,70525	45,80443	44,4006	0,79861			0,07433	
1,39102117	43,089	43,54897	44,19899	42,36136	43,25418	44,09602	43,71211	44,44352	43,09995	44,89232	43,6696	0,75411			0,33004	
1,79666879	42,58666	42,96079	43,57302	41,74669	42,77116	43,54737	43,18567	43,80415	42,61533	44,09329	43,0884	0,6968			0,58593	
2,32044199	42,23154	42,5023	43,15943	41,23056	42,30629	43,08076	42,7711	43,32081	42,1926	43,47015	42,6266	0,67626			0,84176	
2,99718773	42,09519	42,41167	43,10031	41,04383	42,12515	42,93486	42,57687	43,17439	42,02393	43,19401	42,468	0,67831			1,09767	
3,19996909	42,13494	42,46863	43,14589	41,05176	42,13053	43,02706	42,68079	43,14547	42,0294	43,11525	42,493	0,67593			1,16314	
cmc	2,153244	2,153184	2,151246	2,175273	2,132197	2,12146	2,129177	2,121936	2,147939	2,118575						

Figura 7.8 Càlculs de la solució 20% de forma manual.

	Solucio 20%	Solucio 19%	Solucio 18%	Solucio 19,5%
Mitjana	2,140422997	Mitjana 2,588446	Mitjana 2,700142	Mitjana 2,699646539
Desv	0,055571123	Desv 0,102998	Desv 0,116193	Desv 0,287177635
Valors CMC:		Valors CMC:	Valors CMC:	Valors CMC:
	2,15324368	2,59711	2,657693	2,595351861
	2,153183584	2,617617	2,709176	2,783502061
	2,151245553	2,550612	2,733558	2,720085694
	2,175272698			
	2,13219695			
	2,121460241			
	2,129177374			
	2,121935627			
	2,147939054			
	2,118575209			
Max	2,19599412	Max 2,691444	Max 2,816335	Max 2,986824174
Min	2,084851874	Min 2,485449	Min 2,583949	Min 2,412468904

Figura 7.9 Comparació de valors CMC en proves de sensibilitat.

8 Bibliografia

- (1) Salager, J.-L. Surfactants: Types and Uses. In *FIRP Booklet #300A*; Laboratorio FIRP, E. de I. Q., Ed.; Universidad de Los Andes: Mérida, Venezuela, 1999; Vol. 2, pp 2–42.
- (2) Honciuc, A.; Baptiste, D. J.; Campbell, I. P.; Schwartz, D. K. Solvent Dependence of the Activation Energy of Attachment Determined by Single Molecule Observations of Surfactant Adsorption. *Langmuir* **2009**, *25* (13), 7389–7392. <https://doi.org/10.1021/la900307f>.
- (3) Ahmed, E. *Dispersa* | “Breaking Down” Surfactants: What they are, how they work, and their role in the pandemic. <https://www.dispersa.ca/blog/what-are-surfactants-and-how-do-they-work/> (accessed 2023-06-03).
- (4) Holmberg, K. Surfactants. In *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd: Gothenburg, Sweden, 2019; pp 1–56. https://doi.org/10.1002/14356007.A25_747.PUB2.
- (5) Kölbener, P.; Baumann, U.; Leisinger, T.; Cook, A. M. Linear Alkylbenzenesulfonate (LAS) Surfactants in a Simple Test to Detect Refractory Organic Carbon (ROC): Attribution of Recalcitrants to Impurities in LAS. *Environ Toxicol Chem* **1995**, *14* (4), 571–577. <https://doi.org/10.1002/ETC.5620140404>.
- (6) Levey, M. The Early History of Detergent Substances: A Chapter in Babylonian Chemistry. *J Chem Educ* **1954**, *31* (10), 521–524. <https://doi.org/10.1021/ED031P521>.
- (7) Noïk, C.; Bavière, M.; Defives, D. Anionic Surfactant Precipitation in Hard Water. *J Colloid Interface Sci* **1987**, *115* (1), 36–45. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(87\)90006-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(87)90006-3).
- (8) Belhaj, A. F.; Elraies, K. A.; Mahmood, S. M.; Zulkifli, N. N.; Akbari, S.; Hussien, O. S. E. The Effect of Surfactant Concentration, Salinity, Temperature, and PH on Surfactant Adsorption for Chemical Enhanced Oil Recovery: A Review. *J Pet Explor Prod Technol* **2020**, *10* (1), 125–137. <https://doi.org/10.1007/S13202-019-0685-Y/TABLES/3>.
- (9) Walstra, P. Emulsions. In *Fundamentals of Interface and Colloid Science*; Lyklema, J., Ed.; Academic Press, 2005; Vol. 5, pp 8.1a-8.1b. [https://doi.org/10.1016/S1874-5679\(05\)80012-1](https://doi.org/10.1016/S1874-5679(05)80012-1).

- (10) Lal, S. N. D.; O'Connor, C. J.; Eyres, L. Application of Emulsifiers/Stabilizers in Dairy Products of High Rheology. *Adv Colloid Interface Sci* **2006**, 123–126 (SPEC. ISS.), 433–437. <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2006.05.009>.
- (11) Yamashita, Y.; Miyahara, R.; Sakamoto, K. Emulsion and Emulsification Technology. In *Cosmetic Science and Technology: Theoretical Principles and Applications*; Elsevier: Japan, 2017; pp 489–506. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802005-0.00028-8>.
- (12) Morton, M. History of Synthetic Rubber. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry: Pure and Applied Chemistry* **2006**, 15 (7), 1289–1302. <https://doi.org/10.1080/00222338108056786>.
- (13) Charleux, B.; D'Agosto, F.; Delaittre, G. Preparation of Hybrid Latex Particles and Core-Shell Particles Through the Use of Controlled Radical Polymerization Techniques in Aqueous Media. In *Advances in polymer science: Hybrid Latex Particles*; van Herk, A. M., Landfester, K., Eds.; Advances in Polymer Science; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, 2010; Vol. 233, pp 128–132. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-16060-8>.
- (14) Yamak Berber, H. Emulsion Polymerization: Effects of Polymerization Variables of the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers. In *Polymer Science*; Yilmaz, F., Ed.; InTech: Rijeka, 2013; pp 35–113. <https://doi.org/10.5772/2749>.
- (15) Lovell, P. A.; Schork, F. J. Fundamentals of Emulsion Polymerization. *Biomacromolecules* **2020**, 21 (11), 4396–4441. <https://doi.org/10.1021/ACS.BIOMAC.0C00769>.
- (16) Tobita, H.; Hamielec, A. E. Polymerization Processes, 2. Modeling of Processes and Reactors. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Fukui, Japan, 2015; pp 28–44. https://doi.org/10.1002/14356007.o21_o01.pub2.
- (17) Pérez Fernández, M. Nueva Generación de Materiales Plásticos Basados En ABS de Altas Prestaciones Técnicas o Más Sostenibles Con El Medio Ambiente. Tesis Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona, 2018.
- (18) Ficha de Datos de Seguridad Del Emulsionante A. Elix Polymers: Tarragona April 12, 2023. www.elix-polymers.com.
- (19) Ficha de Datos de Seguridad Del 2-Propanol; CAS:67-63-0. PanReac AppliChem (ITW Reagents) 2023.

- (20) Ficha de Datos de Seguridad Del NaOH; CAS:1310-73-2. PanReac AppliChem (ITW Reagents) May 31, 2023, pp 1–12.
- (21) Perinelli, D. R.; Cespi, M.; Lorusso, N.; Palmieri, G. F.; Bonacucina, G.; Blasi, P. Surfactant Self-Assembling and Critical Micelle Concentration: One Approach Fits All? *Langmuir* **2020**, *36* (21), 5745–5753. <https://doi.org/10.1021/ACS.LANGMUIR.0C00420>.
- (22) Chiu, Y. C.; Kuo, C. Y.; Wang, C. W. Using Electrophoresis To Determinate Zeta Potential Of Micelles And Critical Micelle Concentration. *J Dispers Sci Technol* **2007**, *21* (3), 327–343. <https://doi.org/10.1080/01932690008913270>.
- (23) Nozière, B.; Gérard, V.; Baduel, C.; Ferronato, C. Extraction and Characterization of Surfactants from Atmospheric Aerosols. *Journal of Visualized Experiments* **2017**, *2017* (122), 6–8. <https://doi.org/10.3791/55622>.
- (24) Biolin Scientific. Sigma 700/701 User Manual-OneAttention Original Instructions Force Tensiometer. Espoo.
- (25) Chiu, Y. C.; Wang, S. J. The Micellar Dissociation Concentration of Impure Sodium Dodecyl Sulfate Systems in Water. *Colloids and Surfaces* **1990**, *48* (C), 297–309. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(90\)80236-W](https://doi.org/10.1016/0166-6622(90)80236-W).