

Optimització d'un mètode per la determinació de l'índex d'hidroxil en poliols i derivats etoxilats mitjançant tecnologia de microones

Treball fi de grau

GRAU EN QUÍMICA

Curs 2023-2024

Data: 13 de juny de 2024

Autor/a: Maria Velasco Gascón

Tutor/a professional: Antonio José Buendía Ruíz

Co-tutor/a professional: Juan José Cid Martín

Tutor/a acadèmic/a: Joan Carles Ronda Bargalló

AGRAÏMENTS

Al meu tutor Joan Carles Ronda, gràcies per la teva ajuda, paciència i disposició durant el procés de desenvolupament d'aquest treball de final de grau.

A IQOXE, per donar-me l'oportunitat de cursar la menció dual en les seves instal·lacions. Aquesta experiència ha estat crucial per al meu creixement tant personal com professional, i sempre estaré agraïda per aquesta oportunitat, i als meus tutors per ajudar-me en tot moment.

Al meu pare, que m'acompanya des del cel i em guia a cada passa que dono. Allà on siguis, espero que estiguis orgullós de mi.

A la meva mare, per creure sempre amb mi. Gràcies per estar en els moments més durs i haver-me donat amor i motivació per seguir sempre endavant, ets el clar exemple de valentia i resiliència. Estic molt orgullosa de tu. Sempre has estat el meu exemple a seguir, tant de bo algun dia poder ser com tu. T'estimo.

Als meus avis, pel vostre amor incondicional. Sou el millor que m'ha passat a la vida.

A la meva tieta Marta, per la confiança que sempre has dipositat en mi, i per tot l'amor i suport que m'has donat. Ets llum a la meva vida. Gràcies per ser-hi sempre.

Al Javi, per repetir-me dia rere dia quant d'orgullós estàs de mi, pel teu amor i la teva paciència incondicional. Gràcies per ser el meu pilar, i creure en mi fins i tot quan jo no ho feia.

ÍNDIX

1. RESUM.....	5
2. ABSTRACT.....	5
3. INTRODUCCIÓ	6
3.1 ÓXID D'ETILÈ	6
3.2 ÓXID DE PROPILÈ	7
3.3 REACCIONS D'ETOXILACIÓ I PROPOXILACIÓ	8
3.3.1 Síntesi del PEG.....	10
3.3.2 Propietats	11
3.3.3 Aplicacions	11
3.4 LA PRODUCCIÓ AL REACTOR PILOT.....	11
3.5 LA PRODUCCIÓ A PLANTA.....	13
3.6 L'ÍNDIX D'HIDROXIL.....	16
3.7 MICROONES.....	20
3.8 ESTADÍSTICA	23
4. OBJECTIUS.....	26
5. PART EXPERIMENTAL.....	27
5.1 REACTIUS	27
5.2 EQUIPS	27
5.3 METODOLOGIA	30
5.3.1 Procediment per portar a terme el mètode D.....	30
5.3.2 Recerca, optimització i aplicació del mètode de microones	31
6. RESULTATS I DISCUSSIÓ	35
7. CONCLUSIONS	45
8. CONCLUSIONS	45
9. BIBLIOGRAFIA I WEBGRAFIA.....	46
10. ANNEX.....	48
10.1 ANNEX 1	48
10.2 ANNEX 2	49
10.3 ANNEX 3	50

1. RESUM

A causa de la constant demanda de nous productes etoxilats i/o propoxilats al reactor pilot de l'empresa, s'ha identificat la necessitat crítica de millorar el procés de determinació de grups hidroxil (OH). El mètode volumètric actualment emprat, conegut internament com Mètode D que correspon als mètodes d'anàlisi de qualitat ASTM: D883, D1193, D1957, D180, E200, E203, E222, E326, E335, E691¹, implica una sèrie de desavantatges a causa de la excessiva durada dels temps d'anàlisi (aproximadament una hora) fet que repercuteix negativament la presa de decisions estratègiques durant el procés.

En aquest context, es planteja la investigació i desenvolupament de nous protocols analítics basats en la mateixa tècnica amb l'objectiu d'optimitzar la determinació de l'índex d'hidroxil, destacant l'ús de tecnologia de microones com a alternativa per accelerar els temps de reacció. Aquest enfocament permet millores substancials en l'eficiència operativa i en la reducció dels temps d'anàlisi.

2. ABSTRACT

In response to the ongoing demand for new homologated products at pilot scale, there is a critical imperative to enhance the analytical process for hydroxyl group (OH) determination. The currently employed method, denoted as Method D and aligned with the quality analysis protocol studied under ASTM: D883, D1193, D1957, D180, E200, E203, E222, E326, E335, E691, confronts notable hurdles due to protracted waiting periods, averaging an hour, thereby impairing analysis efficiency and strategic decision-making.

Within this context, we propose the research and development of novel analytical methodologies geared toward optimizing OH determination, highlighting the use of microwave technology as an alternative to accelerate reaction times. This approach yields substantial enhancements in operational efficiency and reductions in both analysis and reporting turnaround times.

3. INTRODUCCIÓ

El mercat industrial químic es caracteritza per la constant demanda de productes cada vegada més especialitzats i adaptats a necessitats específiques. Dins d'aquest context, els derivats de l'òxid d'etilè (OE) tenen un paper fonamental a causa de la seva versatilitat i utilitat en la producció de derivats amb una àmplia gamma d'aplicacions domèstiques i industrials. Aquests compostos, tot i que químicament són complexos i difícils d'obtenir en quantitats i puresa adequades, són essencials a la indústria química de consum.

Els productes derivats de l'OE, com el polietilenglicol (PEG) i els derivats polietoxilats representen una valuosa contribució al sector industrial a causa de la flexibilitat en la seva composició i estructura molecular permetent ajustar les propietats i les característiques segons els requisits del mercat.

Des de la seva fundació el 1961 Indústries Químiques de l'Òxid d'Etilè (IQOXE), anteriorment coneguda com a Indústries Químiques Associades (IQA), ubicada a la Ctra. Nal. 340, Km 1.157, 43110 La Canonja, Tarragona, va començar les seves activitats després d'una anàlisi estratègica sobre la fabricació, per via petroquímica, dels productes bàsics de més interès per a la indústria química nacional.

L'any 1982, van tancar les instal·lacions de craqueig d'IQA i es van centrar en la producció d'òxid d'etilè. El 2014, IQA es va integrar al Grup Industrial CL, passant a anomenar-se IQOXE. IQOXE és l'únic productor d'òxid d'etilè a la Península Ibèrica, amb una capacitat instal·lada de 140.000 tones anuals, fet que la converteix en una fàbrica estratègica pel desenvolupament a tot el territori nacional.²

La seva influència no es restringeix únicament a l'àmbit nacional, sinó que juga un paper significatiu globalment, ja que al voltant del 75% de la seva producció s'exporta a mercats internacionals.

Aquesta empresa està formada actualment per 146 treballadors, i és una de les companyies tecnològiques del grup vinculada a l'activitat química especialitzada en la fabricació d'òxid d'etilè i glicols, així com en el disseny, desenvolupament i fabricació dels seus derivats en forma de polietilènglicols (PEGs) i derivats etoxilats.

3.1 ÓXID D'ETILÈ

L'òxid d'etilè (OE), també conegut com a oxirà o oxaciclopropà, és un líquid incolor d'olor dolç suau i de punt d'ebullició 10,7 °C, que constitueix l'èter cíclic més simple.³ L'estructura i els paràmetres d'enllaç es mostren a la Figura 1.

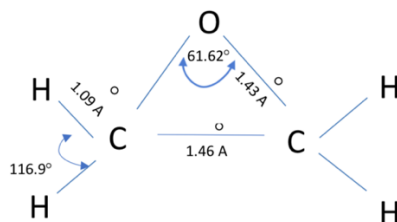


Figura 1. Estructura de l'òxid d'etilè.³

La inusual curta distància de l'enllaç C-C i l'elevada tensió angular i torsional de l'anell resulta en una elevada reactivitat de la molècula que fa que sigui fàcilment atacable per tota classe de nucleòfils, inclosos els més febles per obrir-lo.

Aquesta configuració, rica en energia, tendeix a alliberar-se transformant-se en una cadena oberta en presència de substàncies de caràcter nucleòfil, desencadenant reaccions fortament exotèrmiques, quan es combina amb substàncies que contenen grups OH o NH, com l'aigua, els alcohols, amoníac i amines i àcids carboxílics. Aquest procés es coneix com a etoxilació i pot estar catalitzat tant per àcids com per bases.^{4,5} Precisament a causa de la seva elevada reactivitat, la seva alta inflamabilitat, la formació de barreges explosives amb l'aire i la seva toxicitat, aquest compost s'ha de manipular amb cura seguint protocols de seguretat en tot moment.⁵

Actualment, l'òxid d'etilè (OE) es fabrica a escala comercial mitjançant l'oxidació directa de l'etilè amb aire o oxigen, emprant catalitzadors de plata. Cal controlar aquest procés atès que simultàniament es produeixen dues reaccions més d'oxidació més exotèrmiques que la pròpia que condueix a la formació de l'òxid d'etilè, això s'aconsegueix mitjançant un control constant de la temperatura del procés, mantenint-la típicament entre 220 i 280 °C.⁵

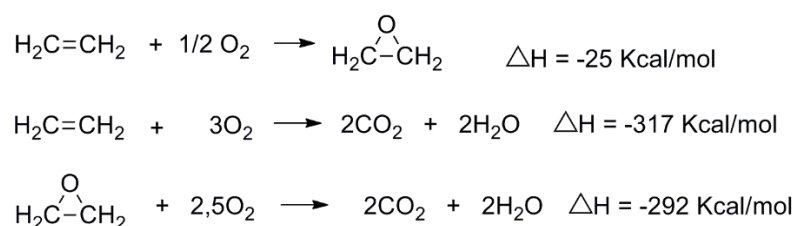


Figura 2. Reacció de formació de l'òxid d'etilè, i les altres dues reaccions que tenen lloc de manera simultània, amb les seves corresponents entalpies.

El catalitzador utilitzat en l'oxidació de l'etilè experimenta una sèrie de reaccions secundàries amb l'etilè durant el procés, que a més de desactivar-lo parcialment, limiten la conversió màxima de l'etilè al 85,7%. Aquestes reaccions secundàries poden conduir a l'adsorció d'espècies no desitjades a la superfície del catalitzador, la formació d'espècies menys actives o l'acumulació de subproductes de reacció que bloquegen els llocs actius del catalitzador.⁵

Per minimitzar aquest efecte i millorar l'eficiència del procés, s'afegeix 1,2-dicloroetà com a inhibidor. Com a resultat, es pot arribar a aconseguir una conversió de l'etilè d'entre el 60-70%, tot i que normalment la conversió per cycle es manté al voltant del 10% per poder controlar la gran exotermicitat del procés.⁵

3.2 ÓXID DE PROPILÈ

L'òxid de propilè (OP), també conegut com 1,2-epoxipropà o metiloxirà, és un líquid incolor volàtil (P.eb. 34°C) de dolça olor etèria que posseeix unes característiques de reactivitat, inflamabilitat i toxicitat similars a les de l'òxid d'etilè i constitueix el segon oxirà més important a la indústria.⁶

També reacciona amb facilitat amb substàncies de caràcter nucleofílic mitjançant una reacció d'obertura d'anell que també pot estar catalitzada per àcids o per bases i que produeix un producte de cadena oberta mitjançant una reacció que es coneix com a propoxilació.^{7,8}

Al voltant de dos terços de la producció mundial d'OP (aproximadament 13 milions de tones a l'any) s'utilitza per fabricar polièter poliols, que tenen un paper important en la fabricació de la versàtil escuma de poliuretà.⁸ De manera similar a l'òxid d'etilè, és important manipular-lo amb molta precaució i controlar amb cura totes les reaccions que involucren

l'OP a causa de la forta exotermicitat de les seves reaccions que pot portar a un procés descontrolat.

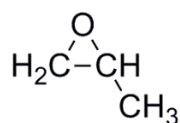


Figura 3. Estructura de l'òxid de propilè.

L'òxid de propilè es produeix a partir del propilè mitjançant diversos processos i el més antic és el que parteix de les clorhidrines propilèniques mitjançant tractament en medi bàsic. Mètodes més recents oxiden el propilè utilitzant hidroperòxids de tert-butil (procés ARCO), ciclohexil, 1-feniletil (Procés REPSOL), cumilo (PROCÉS SUMIMOTO) o fins i tot més recentment mitjançant l'oxidació amb peròxid d'hidrogen. També existeix el procés EPICEROL que permet obtenir-lo a partir del glicerol residual produït a la indústria del biodièsel. Aquest OP seria l'únic que es podria considerar d'origen renovable.⁶

Actualment l'OP no es produeix a IQOXE i és subministrat per altres empreses i convenientment emmagatzemat per a la seva utilització.

3.3 REACCIONS D'ETOXILACIÓ I PROPOXILACIÓ

L'etoxilació i la propoxilació són les dues reaccions bàsiques per la qual es preparen els poliols i els derivats etoxilats i/o propoxilats. Ambdues impliquen processos similars en què es fa reaccionar òxid d'etilè (OE) i/o propilè (OP), amb substrats que contenen grups funcionals com alcohols, àcids o amines, en la proporció molar desitjada.⁷ Aquests compostos actuen com a nucleòfils obrint l'anell oxirà i produint un alcòxid que continua reaccionant incorporant més o menys nombre d'unitats d'OE o OP.⁴ Com s'ha indicat anteriorment, aquest procés pot estar catalitzat per àcids o per bases, encara que a IQOXE sempre s'utilitza la catàlisi bàsica.

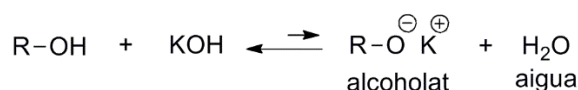


Figura 4. Reacció de catàlisi d'un alcohol amb funcionalitat 1.

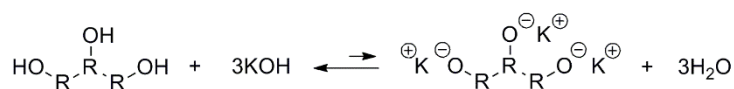


Figura 5. Reacció de catàlisi d'un alcohol amb funcionalitat 3.

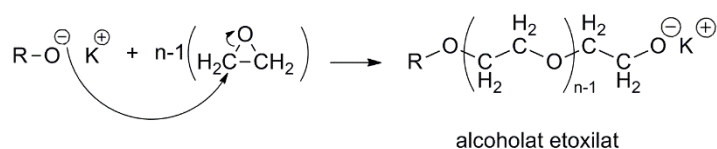


Figura 6. Reacció d'etoxilació.

Els polietilenglicols (PEGs), coneguts també com a macrogols¹⁰, òxids de polietilè (PEOs) o polioxiètilens (POEs), són polièters constituïts per unitats repetitives de (-CH₂CH₂O-) i amb un grup hidroxil primari als seus extrems.¹¹

3.3.1 Síntesi del PEG

Els PEG es consideren els derivats polietoxilats més bàsics, i a la pràctica es produeixen a partir de monoetilenglicol, que s'obté mitjançant un procés previ per obertura d'anell de l'òxid d'etilè amb aigua.

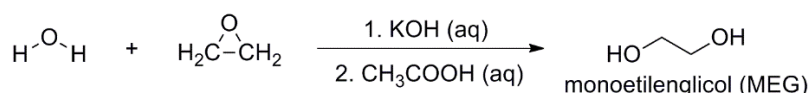


Figura 9. Reacció de formació del monoetilenglicol, a partir d'aigua i òxid d'etilè.

A partir del monoetilenglicol o dels seus oligòmers (di- i trietilenglicol) i mitjançant catàlisi bàsica es poden obtenir diferents polietilenglicols de diferent pes molecular, en funció de la quantitat d'òxid d'etilè que se li afegeixi.¹¹

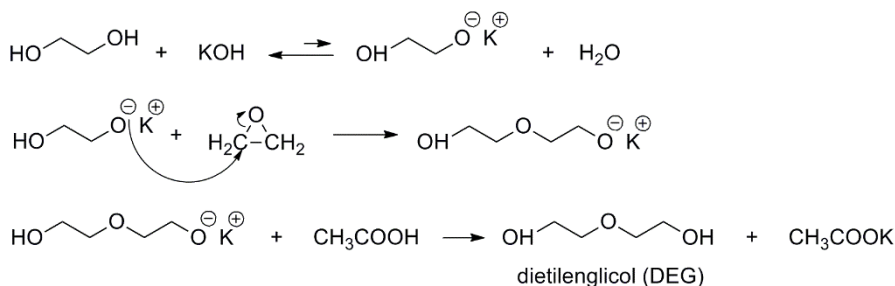


Figura 10. Síntesi del dietilenglicol, a partir de monoetilenglicol.

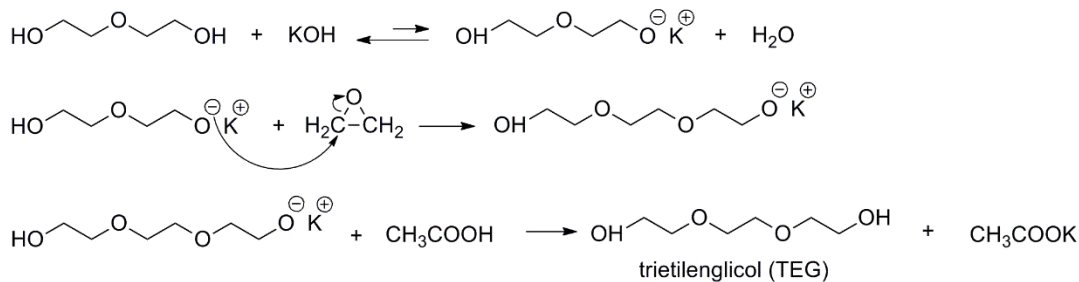


Figura 11. Síntesi del trietilenglicol a partir de dietilenglicol.

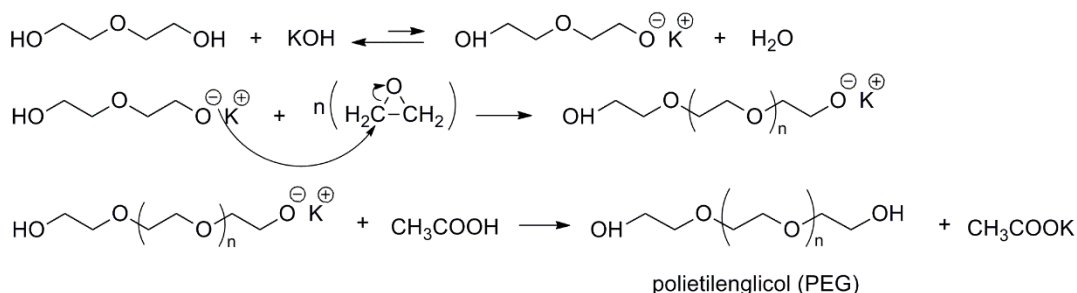


Figura 12. Síntesi d'un polietilenglicol a partir del dietilenglicol.

L'ús de monoetilenglicol o els seus oligòmers en comptes d'aigua com a matèria prima, juntament amb la utilització de catàlisi bàsica, permet cinètiques més ràpides i que s'obtinguin polièters amb menys polidispersitat, és a dir, permet una distribució de mides de la molècula més uniforme que redunda en polímers amb propietats més uniformes i reproduïbles.⁹

3.3.2 Propietats

La nomenclatura utilitzada per als polietilenglicols segueix una sistemàtica que ajuda a identificar mida molecular mitjana. El terme "PEG" es deriva de l'abreviatura en anglès "Polyethylene Glycol" i la numeració que segueix indica el pes molecular mitjà del polímer.¹² Per exemple, PEG 400 significa que el pes molecular mitjà del PEG és d'aproximadament 400 g/mol.

Aquests polímers exhibeixen propietats físiques i químiques que varien significativament segons el pes molecular. El pes molecular influeix en aspectes com ara la viscositat, la solubilitat i l'estabilitat del PEG. Els PEGs de menor pes molecular (de 200 a 600) líquids a temperatura ambient (25°C) posseeixen major solubilitat en aigua, mentre que els de més pes molecular poden ser sòlids o ceres i tenen menor solubilitat en aigua.^{10,12}

La puresa i la qualitat dels PEG són aspectes crítics en la seva aplicació en indústries sensibles com la farmacèutica i la cosmètica. La selecció del tipus adequat de PEG, amb baixa presència d'impureses i baixa coloració, garanteix la seva compatibilitat, eficàcia i seguretat al producte final. Depenent del tipus de processament utilitzat en planta els PEG poden variar el seu grau de puresa i coloració des d'incolores fins a grocs o fins i tot més foscos. És per això que el control precís dels processos de producció és fonamental per garantir la qualitat i reproductibilitat del producte final, perquè compleixi amb els estàndards de qualitat requerits per les indústries de destinació.¹⁰

Un altre aspecte a tenir en compte és l'emmagatzematge adequat dels PEG que és essencial per mantenir la seva qualitat i estabilitat al llarg del temps, evitant la degradació del producte. Per això han d'estar en atmosfera de nitrogen, sense humitat ni aire, i en materials específics.

3.3.3 Aplicacions

Els PEGs de menor pes molecular, com el PEG200 i el PEG300, s'utilitzen com a mitjà portador per medicaments, en la formulació de cosmètics i per a la producció de fluids hidràulics. El PEG400 és conegut per les seves propietats humectants i es troba en productes utilitzats per a la cura de la pell i els cabells. D'altra banda, el PEG600 s'empra en la producció de lubricants i resines sintètiques, i també és un component comú en formulacions cosmètiques i farmacèutiques.^{10,12,13}

A la indústria química, els PEGs s'utilitzen com a agents d'alliberament de motlles, lubricants i agents antiestàtics, a causa de la seva alta compatibilitat química amb altres polímers i al fet que són solubles en aigua, cosa que permet la seva fàcil eliminació¹⁴. També són components essencials en la producció de resines sintètiques (de polièster o de poliuretà)¹⁵, adhesius hidrosolubles i productes químics intermedis.

3.4 LA PRODUCCIÓ AL REACTOR PILOT

El reactor pilot d'IQOXE és una instal·lació d'oxietilenació/proxoxilació de mida mitjana que permet preparar derivats etoxilats i/o propoxilats. És de la marca Parr Instrument Company Moline amb una capacitat màxima de 2L, i permet treballar en un rang de temperatures de

-10 a 350°C, i a pressions de fins a 130 bar. Aquest reactor està fabricat en acer inoxidable d'alta resistència, cosa que el fa adequat per suportar condicions extremes de pressió i temperatura.

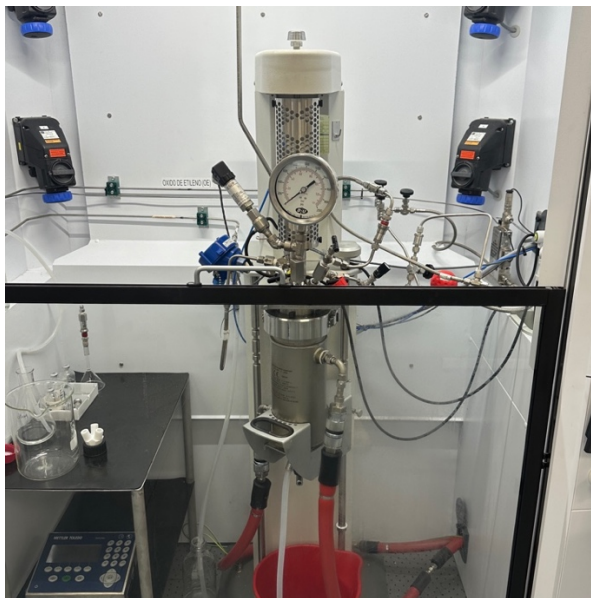


Figura 13. Reactor pilot d'IQOXE.

El reactor està equipat amb un sistema de control de temperatura i pressió que inclou sensors integrats, fet que permet un control precís i constant durant tot el procés d'etoxilació/propoxilació. També disposa d'un agitador intern de velocitat variable que assegura una barreja homogènia dels reactius i millora l'eficiència de la reacció. Les interfícies de control del reactor permeten la programació i monitoratge en temps real de totes les variables del procés, com ara la temperatura, la pressió, la velocitat d'agitació i el temps de reacció. El sistema de seguretat del reactor inclou vàlvules de tall i discos de ruptura per prevenir sobrepresurització i garantir-ne un funcionament segur.

Per garantir la seguretat, el sistema inclou vàlvules de tall, discos de ruptura per prevenir sobrepresurització i un monitoratge constant de les condicions de reacció. A més, es fan servir equips de protecció individual (EPI), incloent-hi guants i protecció facial, i es treballa sota campana per evitar qualsevol incident.

Els productes s'elaboren seguint una recepta inicial proporcionada pel client o elaborada per l'equip de I+D sobre la base de les especificacions de producte acabat i de l'experiència acumulada en reaccions d'etoxilació i propoxilació del laboratori, encara que és comú que s'hagin d'ajustar durant el procés. Aquest procés es duu a terme seguint un rigorós protocol que comprèn diverses etapes:

1. Introducció de la matèria prima: La matèria prima (el derivat hidroxílic) s'introdueix al reactor. Si aquesta és sòlida, es fon prèviament per facilitar-ne la manipulació i la introducció.

2. Addició del catalitzador: S'hi afegeix una solució aquosa del catalitzador KOH al 50%, i s'agita la barreja durant un període establert perquè es completi la reacció àcid-base i es formi l'alcòxid iniciador de la polimerització.

3. Evaporació de l'aigua: Posteriorment, es duu a terme l'evaporació de l'aigua continguda tant al catalitzador com a la matèria prima, usualment a una temperatura entre

90-110°C. Aquest pas es fa sota buit per facilitar la seva l'eliminació. Depenent de la volatilitat de la matèria prima, l'evaporació de l'aigua pot realitzar internament dins del reactor o externament, fora del reactor per minimitzar possibles pèrdues a través de la línia de buit.

4. Posada al punt del reactor per a l'addició d'òxid: S'ajusta la temperatura seleccionada del reactor per preparar-lo per a l'addició controlada d'òxid. A més, s'hi introdueix nitrogen per desplaçar l'aire i evitar atmosferes explosives.

5. Polimerització de l'òxid d'etilè: Aquesta fase implica la reacció de l'òxid d'etilè amb l'iniciador present al reactor. Durant aquesta etapa, es monitorea acuradament la temperatura i la pressió per evitar una reacció descontrolada o Run-Away.

Una reacció Run-Away és una reacció descontrolada a causa d'errades en el procés, com la pèrdua de refrigeració, fallades a l'agitador o addicions de reactius més ràpides del que s'estableix, fent que la temperatura augmenti a tal velocitat que no hi ha temps a dissipar-se provocant un augment de la pressió, compromentent la integritat dels materials. Si no s'aconsegueix controlar, pot provocar una explosió.

6. Esgotament: Un cop completada la polimerització, es permet que el sistema assoleixi un estat d'equilibri, indicat per una pressió estable durant un període prolongat. Això garanteix que la OE/OP s'hagin consumit majoritàriament i que s'hagi assolit el màxim rendiment del procés.

7. "Stripping" de volàtils: Per eliminar qualsevol residu d'òxid d'etilè no reaccionat i altres compostos volàtils, es duu a terme una etapa de "stripping" mitjançant el pas d'un corrent de nitrogen i buit. Això assegura millorar la puresa i la qualitat del producte final.

8. Neutralització amb àcid acètic: En aquesta fase, es neutralitza el medi alcalí de la reacció amb àcid acètic al 99%. En aquesta neutralització es neutralitzen els alcòxids finals de cadena transformant-los en grups hidroxil i produint el producte final segons les especificacions del client.

9. Possibles post-tractaments (addició d'additius antioxidants, agents decolorants entre d'altres).

3.5 LA PRODUCCIÓ A PLANTA

L'empresa compta amb diferents unitats de producció, i la principal és la U-2000, que es dedica principalment a la producció d'òxid d'etilè. A més, té la planta de derivats d'òxid d'etilè i òxid de propilè que consta de quatre unitats, U-350, U-2360, U-2500 i U-3200, que consumeixen l'òxid d'etilè que es rep de la zona d'emmagatzematge de la planta d'òxid d'etilè, mentre que per l'òxid de propilè es disposen tancs d'emmagatzematge i operació.

La mesura de cada lot depèn de la unitat utilitzada: 2,5 tones a la U-350, 13 tones a la U-2360 i 25 tones a la U-2500 i la U-3200. El temps de fabricació depèn del producte desitjat, i la capacitat i varietat de productes fabricats a les plantes de derivats s'ajusten per satisfer la demanda dels clients.

Aquestes operen de manera discontinua i en tres fases clarament diferenciades: catàlisi, reacció i neutralització/condicionament. Aquestes etapes es duen a terme al pre-reactor, reactor i post-reactor respectivament, optimitzant així els temps d'operació i millorant els ritmes de producció.

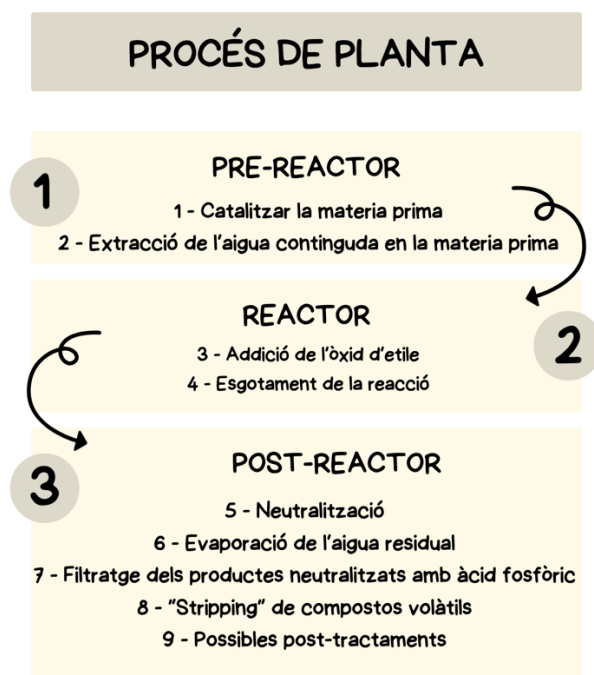


Figura 14. Procés que es segueix a planta per a la fabricació de productes.

Per a cada producte específic se segueixen unes condicions d'operació que estan establertes per les "receptes" corresponents i que estan incloses en el programari del sistema de control.

A la planta de producció de polietilenglicols (PEGs) es segueix un procés continu que implica: un pre-reactor, un reactor i un post-reactor. La gamma de PEGs fabricats a la planta abasta des de PEG200 fins a PEG1000.

El procés segueix un procés semblant a la del reactor pilot en termes de les etapes involucrades, però difereix en alguns aspectes clau. Les tres primeres etapes (addició de la matèria prima i el catalitzador, preparació de l'iniciador i evaporació de l'aigua) es realitzen al pre-reactor.

Una vegada completades les etapes del pre-reactor, el producte es transfereix al reactor principal mitjançant pressió de nitrogen, on té lloc la polimerització i la producció efectiva de PEGs a pressió i temperatura controlades així com l'etapa de l'esgotament.

Finalitzada l'etapa d'esgotament, el producte es transfereix al post-reactor, on s'efectuen les operacions següents:

1. Neutralització del PEG 200, PEG 300 i PEG 400 amb àcid fosfòric (85%) i del PEG 600 amb àcid acètic al 30%.
2. Evaporació de l'aigua residual.
3. Filtratge dels productes neutralitzats amb l'àcid fosfòric.
4. "Stripping" de compostos volàtils.
5. Tractament opcional amb aigua oxigenada per a productes amb problemes de color o bé addició d'additius antioxidants entre d'altres.

A diferència del reactor pilot, on l' "stripping" es realitza abans de la neutralització, a la planta se segueix el procés invers.

Quan s'utilitza àcid acètic al 30% per neutralitzar, cal eliminar l'excés d'aigua per complir els estàndards dels clients, que solen requerir un contingut d'aigua inferior al 0,1%. En contrast, al reactor pilot la neutralització es duu a terme a l'etapa final, ja que l'àcid acètic utilitzat és al 99% amb la qual cosa la quantitat d'aigua és menyspreable.

Quan es fa servir àcid fosfòric per a la neutralització, es generen fosfats, cosa que requereix un procés de filtratge abans de l'emmagatzematge del producte final. Aquest filtrat es realitza mitjançant filtres de candela equipats amb mànigues poroses. Amb aquest procés es filtren impureses, s'acidifica i es retiren sals del medi en forma de K_3PO_4 procedents del catalitzador (KOH).

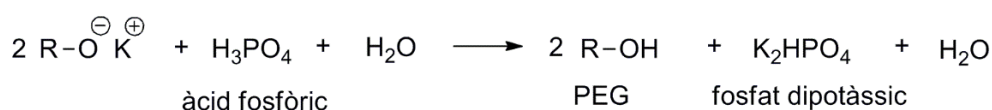


Figura 15. Reacció de neutralització amb àcid fosfòric.

Les especificacions pels diferents tipus de PEGs produïts a la planta d'IQOXE es detallen a la Taula 1:

Taula 1. Especificacions dels polietilenglicols fabricats a IQOXE

POLIETILENGLICOL				
PROPIETATS	PEG 200	PEG 300	PEG 400	PEG 600
Aspecte	Líqu. Transp.	Líqu. Transp.	Líqu. Transp.	Sól. Pastós.
Í. OH (mg KOH/g)	534 - 591	356 - 494	267 - 295	179 - 197
PM	190 - 210	286 - 315	380 - 420	570 - 630

Aquestes especificacions mostren els criteris de qualitat per a cada tipus de PEG produït a la planta d'IQOXE, assegurant la consistència i el compliment dels estàndards requerits. Com es pot observar, igual que a la resta de derivats produïts (derivats etoxilats i poliols), l'índex d'hidroxil és un paràmetre crucial que ens permet determinar el pes molecular i la funcionalitat del producte obtingut i sol ser un requisit recurrent a les especificacions d'aquests productes per part del client.

El procés per a la producció de derivats etoxilats en planta igual que en el cas dels PEGs, implica un pre-reactor i un reactor, però es diferencia per disposar de dos post-reactors. Aquesta configuració es deu al fet que determinats productes requereixen un temps superior a la fase final, per la qual cosa si només es disposés d'un post-reactor s'alentiria la producció d'altres productes.

A diferència amb reactor pilot, on s'introdueix primer l'òxid de propilè i després l'òxid d'etilè, a la planta industrial ambdós òxids poden ser introduïts simultàniament. Una altra diferència notable respecte a la producció de PEGs és el mètode de neutralització. En aquest

cas, els derivats etoxilats no es neutralitzen amb àcid fosfòric, sinó amb àcid acètic, cosa que elimina la necessitat d'un procés de filtratge.

3.6 L'ÍNDIX D'HIDROXIL

Com s'ha esmentat anteriorment tots els productes produïts a les diferents plantes són polièters derivats de l'OE i/o OP iniciats per diferents alcoholats formats a partir d'alcohols mono, di- o polifuncionals en què el pes molecular del polímer resultant depèn de la relació iniciador/EO (o PO) utilitzada en l'alimentació i el grau d'avenç de la polimerització. Un cop consumit tot el monòmer la neutralització transforma els grups alcòxid finals de cadena en grups hidroxil (Figura 4, 6 i 8).

D'aquesta manera els diferents productes finals es caracteritzen per posseir grups hidroxil finals de cadena el contingut dels quals dependrà fonamentalment de la funcionalitat de l'alcohol utilitzat com a iniciador i del grau de polimerització assolit.

També s'ha de considerar la contribució de petits percentatges de poliols formats com a producte secundari en el cas de la presència de restes d'humitat a la barreja de polimerització.

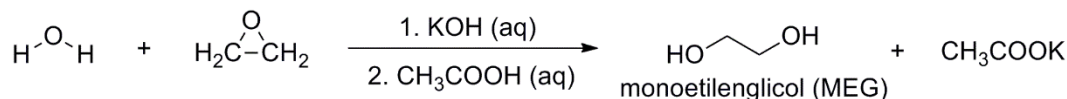


Figura 16. Un exemple de les restes d'humitat que reaccionen amb l'òxid d'etilè, i que acaben formant monoetilenglicol que contribueix en el valor de l'índex d'hidroxil i en conseqüència al pes molecular.

La determinació del contingut de grups hidroxil és una especificació comuna per part del client en la indústria química de transformació de polièter i polièster poliols. A més, l'extracció d'una petita quantitat de mostra del reactor durant el procés per dur a terme aquesta determinació és una pràctica habitual que permet avaluar si el producte compleix les especificacions requerides o no.

En la literatura s'han descrit nombrosos mètodes analítics per la caracterització d'aquests tipus de productes segons el seu contingut de grups hidroxil com ara espectroscòpia (IR), ressonància magnètica nuclear (RMN), espectrometria de masses... Tot i així, a escala industrial els mètodes tritrimètrics continuen sent els més utilitzats per la seva fàcil aplicabilitat i baix cost.¹⁶

El paràmetre més utilitzat per determinar els grups hidroxil presents en una mostra és l'anomenat índex d'hidroxil (OHs), definit com els mil·ligrams d'hidròxid potàssic equivalents al contingut en hidroxils en un gram de mostra.¹

Per això, les mostres (en aquest cas derivats etoxilats i/o propoxilats) s'esterifiquen prèviament amb una solució d'anhídrid ftàlic en presència d'una base com la piridina. Un cop completada la reacció, l'excés d'anhídrid és hidrolitzat amb aigua, i l'àcid ftàlic resultant és valorat mitjançant una solució estandarditzada de NaOH.^{1,17}

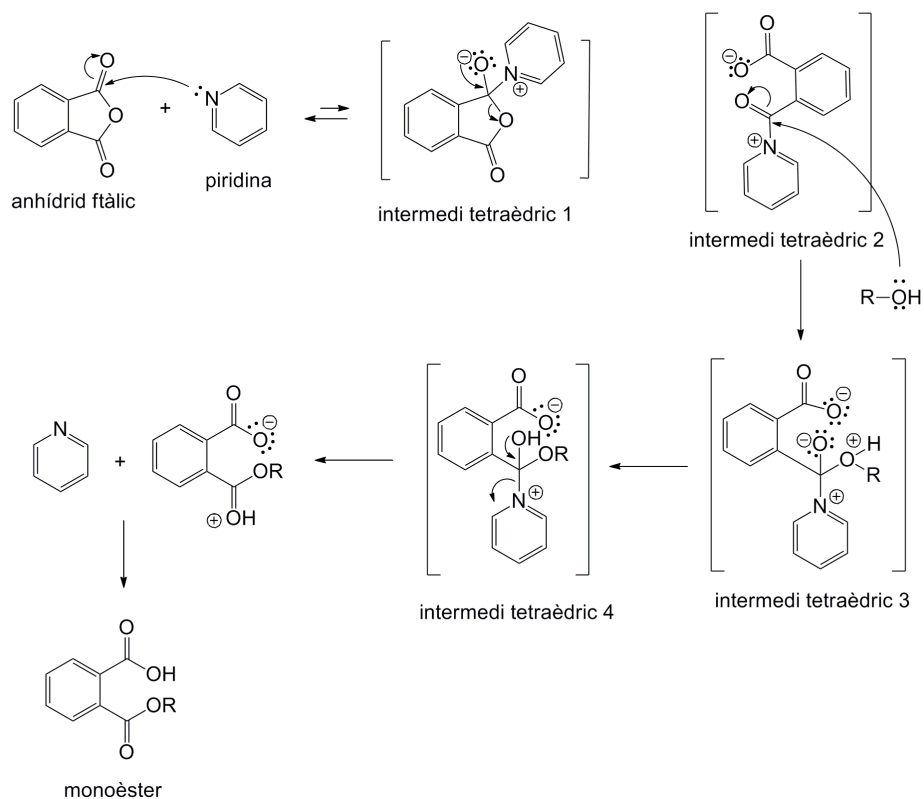


Figura 17. Reacció d'esterificació d'un alcohol amb una solució d'anhidrid ftàlic i piridina.

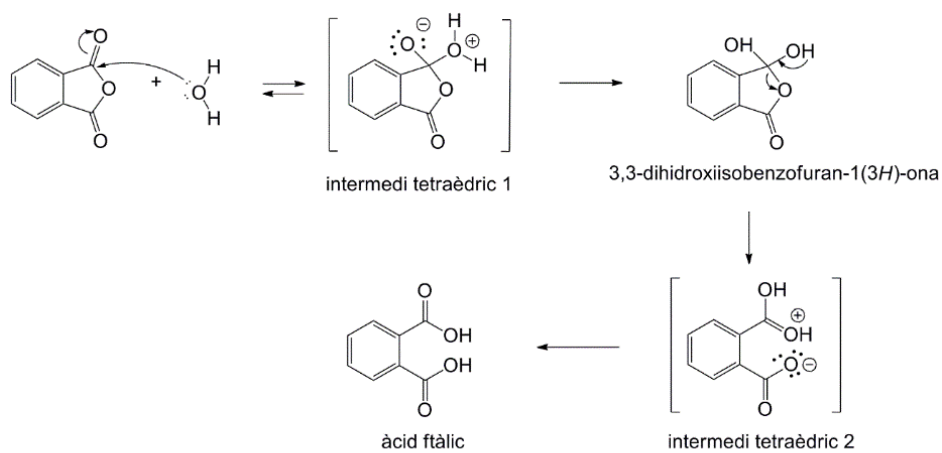


Figura 18. Reacció d'hidròlisis de l'anhidrid ftàlic en excés.

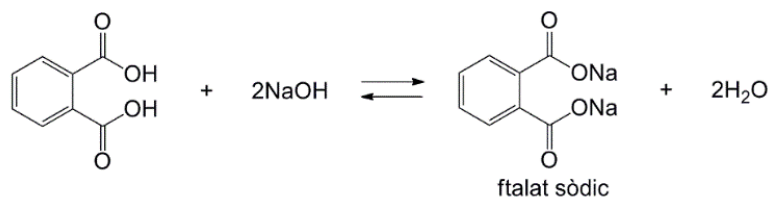


Figura 19. Reacció àcid-base, per valoració de l'àcid ftàlic amb hidròxid de sodi.

Per calcular el nombre d'hidroxil en mg KOH per g de mostra, s'utilitza la següent equació^{1,17}:

Equació 1. Formula per calcular l'índex d'hidroxil.

$$N^{\circ} \text{ d'hidroxil} = \frac{[(B - A) \cdot N \cdot 56.1]}{W}$$

On:

A = mL de NaOH necessaris per valorar la mostra.

B = Mitjana dels mL de NaOH necessaris per valorar el blanc

N = Normalitat de la solució estandarditzada de NaOH

W = g de mostra empleats

Com es pot deduir de l'esquema de reacció, l'etapa crítica per a l'obtenció d'índexs d'hidroxil representatius és l'esterificació completa de tots els grups hidroxil presents a la mostra, cosa que depèn de les condicions i el temps de reacció utilitzats en aquesta etapa.

Als seus inicis a IQOXE s'utilitzava una metodologia que implicava condicions de reflux a 115°C durant una hora per accelerar la reacció d'esterificació seguint el que estableix el protocol ISO 6796-1981.¹⁷ Aquest mètode era denominat internament com a Mètode C.

La reacció d'esterificació es duia a terme en un matràs a reflux i després l'excés d'anhidrid ftàlic es valorava amb una solució estandarditzada d'hidròxid sòdic (NaOH) 0,5N.^{1,17} Aquesta metodologia es caracteritzava per la seva lenta velocitat de reacció, cosa que perllongava significativament el temps requerit per obtenir resultats.

A més, l'ús de piridina, una substància volàtil i tòxica, com a dissolvent i l'escalfament prolongat a elevades temperatures suposava un risc per la salut del personal de laboratori.

Tot i que el Mètode C va ser àmpliament utilitzat en el passat, i en molts laboratoris es continua utilitzant per a la determinació del nombre d'hidroxil, les seves limitacions en termes de temps, seguretat i eficiència van motivar IQOXE a la recerca d'alternatives per accelerar la reacció.

Per això es va introduir una millora en el mètode utilitzant l'imidazole (Figura 20) com a catalitzador, fet que va permetre accelerar considerablement la reacció d'esterificació, reduint significativament el temps requerit per obtenir resultats. A més, va eliminar la necessitat d'utilitzar condicions de reflux, ja que la reacció es porta a terme a 100°C, cosa que va millorar considerablement la seguretat al laboratori.¹ Aquest mètode se'l va anomenar Mètode D i és el que s'utilitza actualment a l'empresa.

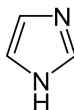


Figura 20. Estructura de l'imidazole.

L'imidazole actua de catalitzador, en barrejar-se amb l'anhidrid ftàlic, forma un complex activat, similar al que s'ha descrit abans amb la piridina (figura 17), que serveix de pont per a la formació del producte. D'altra banda, la piridina actua com a solvent, generant un entorn químic estable i permetent que la reacció d'esterificació es dugui a terme de manera eficaç. La funció de l'imidazole és accelerar la velocitat de la reacció disminuint l'energia d'activació, que és l'energia necessària perquè es produeixi la reacció.

El Mètode D és més ràpid que el Mètode C perquè l'imidazole és un catalitzador més eficaç que la piridina. El parell d'electrons lliures al nitrogen de la piridina està en un orbital sp^2 , i

forma part de l'estructura d'un anell aromàtic de sis membres. Aquest parell d'electrons està menys disponible per a reaccions nucleofíliques perquè el nitrogen està participant en la deslocalització de l'anell aromàtic, fet que fa que sigui menys bàsica.¹⁸

A l'imidazole, hi ha dos àtoms de nitrogen, un a la posició 1 i un altre a la posició 3 de l'anell de cinc membres. El parell d'electrons no compartits al nitrogen a la posició 1 també està en un orbital sp^2 , però aquest nitrogen no participa en la deslocalització del sistema aromàtic de l'anell de l'imidazole de la mateixa manera que a la piridina.¹⁸ Això fa que el parell d'electrons al nitrogen de l'imidazole sigui més accessible i més bàsic, facilitant la formació de complexos intermedis amb els reactius, disminuint l'energia d'activació i accelerant la reacció d'esterificació, on l'imidazole pot formar un intermediari activat amb l'anhídrid ftàlic, fent que aquest intermediari sigui més reactiu i facilitant l'atac nucleofílic de l'alcohol.

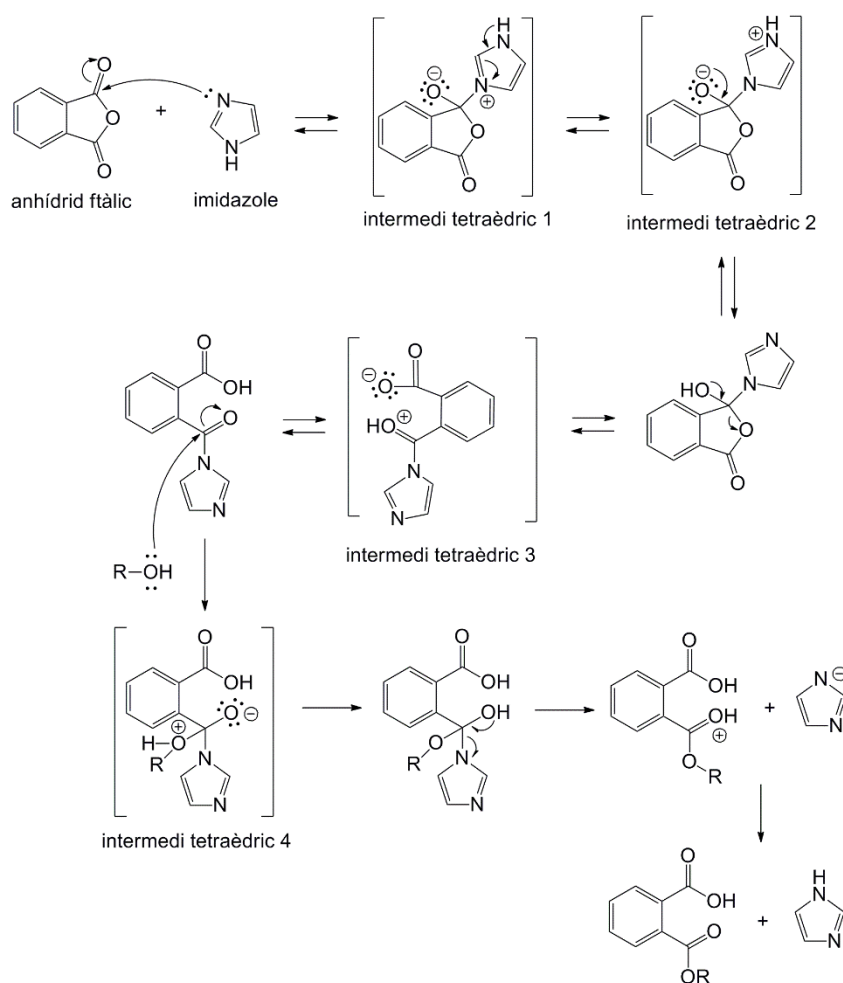


Figura 21. Reacció d'esterificació d'un alcohol amb una solució d'anhídrid ftàlic en piridina, catalitzat per imidazole.

A la pràctica per a algunes mostres s'han de fer correccions de l'índex d'hidroxil a causa de l'acidesa o la basicitat original de la mostra a analitzar.

Quan la mostra exhibeix un pH alcalí, una fracció de l'anhídrid ftàlic és consumida per la base present i produeix una sobreestimació de l'índex d'hidroxil. D'altra banda, quan la mostra a analitzar és àcida aquesta consumeix una quantitat més gran de NaOH en la valoració, cosa que porta a una subestimació de l'índex d'hidroxil.¹

Durant el procés d'etoxilació i/o propoxilació al reactor pilot, les mostres extretes encara són alcalines, ja que no han passat pel procés de neutralització. Per determinar-ne l'alcalinitat, es fa un càlcul manual considerant la quantitat de matèria prima, hidròxid de potassi (KOH) i òxid d'etilè/òxid de propilè afegits al reactor.

La fórmula utilitzada per determinar l'alcalinitat teòrica i expressar-la en mil·ligrams d'hidròxid de potassi per gram de mostra és la següent¹:

Equació 2. Formula per determinar l'alcalinitat teòrica en el procés d'etoxilació.

$$mgKOH/g = \frac{(g\ KOH) * 1000}{(gKOH + g\ MP + gOE\ o\ gOP)}$$

On:

g de MP = la quantitat de matèria prima.

g de KOH = la quantitat d'hidròxid de potassi.

g d'OE/OP = la quantitat d'òxid d'etilè o òxid de propilè afegit.

D'aquesta manera, podem obtenir el valor d'índex de OH corregit que representa la mostra real.

Si cal aplicar la correcció per alcalinitat:

Equació 3. Formula per corregir l'alcalinitat al producte en qüestió.

$$N^{\circ}\ d'hidroxil\ (corregit) = N^{\circ}\ d'hidroxil - alcalinitat$$

Per a aquest procediment (Mètode D), s'ha establert que, si el nombre d'hidroxils a la mostra és menor de 120, només és acceptable una diferència màxima de ± 1 entre dues anàlisis diferents de la mateixa mostra. Aquesta restricció s'aplica per garantir la precisió i la consistència en el mesurament, atesa la importància dels resultats en la interpretació del procés d'etoxilació i/o propoxilació. D'altra banda, si el nombre d'hidroxils a la mostra és igual o més gran que 120, es pot acceptar una diferència màxima superior a l'1% en el nombre d'hidroxils.¹

Tot i la robustesa del mètode estàndard actualment emprat (mètode D), aquest requereix un temps d'anàlisi d'aproximadament una hora. Durant el procés de producció sovint cal prendre decisions ràpides basades en els resultats obtinguts, com són l'addició de més òxid per ajustar les propietats del producte final. L'excessiu temps d'anàlisi requerit per Mètode D limita la capacitat de resposta davant les necessitats del client i perllonga el temps de desenvolupament del producte.

Aquesta situació ha portat a la necessitat explorar noves vies que permetin accelerar la reacció d'esterificació per tal de desenvolupar un nou mètode més eficaç i ràpid per analitzar els productes provinents del reactor pilot. Per això, i tenint en compte els resultats descrits a la literatura, s'ha proposat desenvolupar un procediment basat en el mateix mètode, però utilitzant la tecnologia de microones com a font d'energia.

3.7 MICROONES

Les microones (Figura 22) són un tipus d'energia electromagnètica que es troba a l'extrem de baixa freqüència de l'espectre electromagnètic. El seu rang de freqüència va des d'aproximadament 300-300.000 megahercis (MHz). Això és important perquè és una

radiació que només afecta la rotació de les molècules, però és insuficient per afectar la seva estructura.

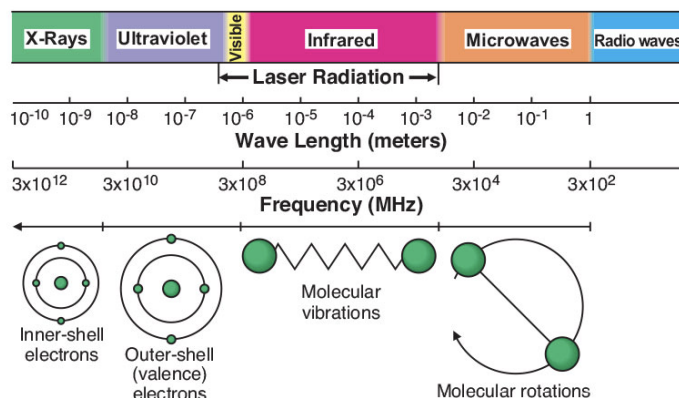


Figura 22. L'espectre electromagnètic.

Dels dos camps associats a la radiació de les microones només el camp elèctric transfereix energia per escalfar una substància.

L'energia associada és relativament baixa, al voltant de 0.037 kcal/mol. Cal considerar que per trencar enllaços químics en una molècula orgànica típica, cal molta més energia, generalment entre 80 i 120 kcal/mol.

Quan una mostra és irradiada amb microones es produeix un increment de l'energia cinètica de les molècules, cosa que alhora augmenta la temperatura de la mostra.

La síntesi química tradicionalment s'ha fet mitjançant escalfament conductiu, on una font de calor externa s'aplica al recipient que conté la barreja de reacció. La calor ingressa a la substància, passant primer a través de les parets del recipient per arribar al solvent i els reactius (Figura 23). No obstant això, aquest mètode és lent i poc eficient pel que fa a la transferència d'energia al sistema. La velocitat de transferència de calor depèn en gran manera de la conductivitat tèrmica dels materials del recipient i de la barreja. Com a resultat, la temperatura del recipient tendeix a ser més alta que la de la barreja de reacció al seu interior, cosa que requereix un temps considerable perquè tots dos assoleixin l'equilibri tèrmic. Aquest procés pot requerir hores i, a més, dificulta el control precís de la temperatura i la cinètica de la reacció.¹⁹

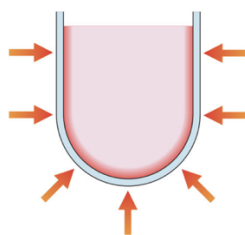


Figura 23. Escalfament de la mostra per conducció.¹⁹

Per contra, l'escalfament per microones presenta un mecanisme radicalment diferent. En aquest mètode (Figura 24), les microones s'acoblen directament amb les molècules presents a la barreja de reacció fent-les rotar les unes sobre les altres i generant fricció i provocant un ràpid augment de temperatura. La transferència d'energia no depèn de la conductivitat tèrmica dels materials del recipient, cosa que resulta en un escalfament

instantani, homogeni i localitzat només a la barreja. Aquest mecanisme diferent ofereix avantatges significatius en termes de velocitat i eficiència.¹⁹

Quan les microones interactuen amb les molècules, ho fan mitjançant dos mecanismes principals: mitjançant rotació dipolar i mitjançant conducció iònica.

La rotació dipolar té lloc en molècules polars, és a dir, en molècules que presenten un moment dipolar permanent. Quan les microones passen a través d'aquestes molècules, aquestes intenten alinear-se amb el camp elèctric que canvia ràpidament. Aquest moviment de rotació produeix fricció entre unes molècules i altres generant calor. L'eficàcia d'aquest mecanisme depèn de la polaritat de les molècules i la capacitat per alinear-se amb el camp elèctric.¹⁹

El segon mecanisme, la conducció iònica es produeix en presència d'ions lliures o espècies iòniques a la barreja, és a dir, les microones poden fer que aquests ions es moguin. Aquest moviment dels ions xocant entre si a la barreja produeix calor addicional.¹⁹

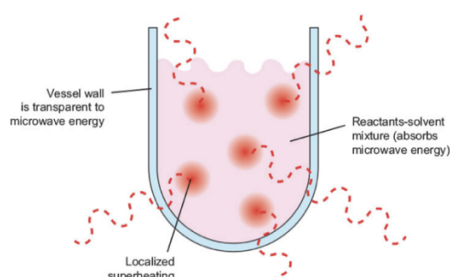


Figura 24. Escalfament de la mostra mitjançant microones.¹⁹

Tot i que la irradiació amb microones no afecta directament l'energia d'activació d'una reacció, augmenta el percentatge de molècules amb prou energia cinètica necessària per superar aquesta barrera i completar la reacció de manera més ràpida que amb els mètodes d'escalfament convencionals.¹⁹

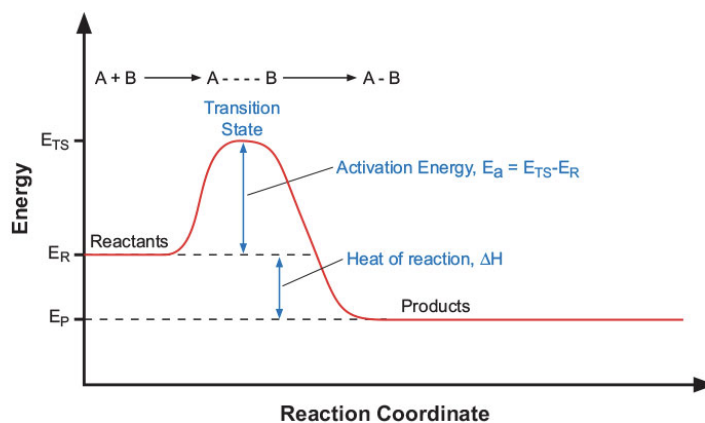


Figura 25. Perfil energètic d'una reacció.¹⁹

Les microones són molt efectives per escalfar ràpidament (Figura 26) a causa de la seva capacitat per transferir energia en un temps increïblement curt, de l'ordre de nanosegons (10^{-9} segons) per cicle d'energia electromagnètica. Això vol dir que l'energia es transfereix molt més ràpid del que les molècules poden relaxar-se (10^{-5} segons), creant una condició de no equilibri i generant altes temperatures instantànies que afecten la cinètica del sistema, és a dir, a la velocitat de la reacció. Bàsicament, les microones fan que les molècules s'agitin molt ràpid, cosa que accelera la reacció química i millora el rendiment del producte.¹⁹

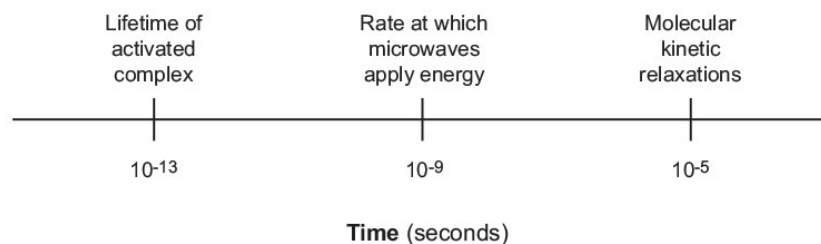


Figura 26. Velocitat d'escalfament per microones.¹⁹

L'equació de velocitat de reacció d'Arrhenius definida com a:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

ens diu com la velocitat d'una reacció química depèn de dos factors:

- **Freqüència de col·lisions correctes entre molècules (A):** Això es refereix a la quantitat de vegades que les molècules xoquen de manera efectiva perquè passi la reacció.
- **Energia mínima necessària per iniciar la reacció (e-E_a/RT):** on E_a representa l'energia d'activació, i RT és una constant que depèn de la temperatura.

Els experiments descrits a la literatura han demostrat que les reaccions químiques poden ser fins a 1.000 vegades més ràpides utilitzant microones que amb mètodes d'escalfament convencionals. Això és perquè fins i tot petits augments en la temperatura poden tenir un gran impacte en la velocitat de la reacció, com es desprèn de l'equació d'Arrhenius.

La quantitat de calor generada per les microones depèn de l'energia de microones que s'utilitzi. Com més energia s'apliqui, més gran serà l'augment de temperatura en comparació dels mètodes d'escalfament tradicionals.¹⁹

Per evitar el sobreescalfament durant el procés d'escalfament amb microones, és beneficiós refredar simultàniament. Això permet l'ús d'una major quantitat d'energia de microones sense fer malbé el material.

3.8 ESTADÍSTICA

L'estadística és la ciència, el mètode, les tècniques, l'operació d'anàlisi matemàtica que permeten estudiar numèricament amb el màxim de precisió els fenòmens col·lectius incompletament coneguts.²⁰ Les tècniques estadístiques són essencials per agrupar les dades obtingudes i dur a terme un anàlisi objectiu de les diferències entre els conjunts de dades.

Per tal de veure la reproductibilitat de les repeticions de les mostres portades a terme mitjançant la metodologia de microones, s'ha de tenir en compte la desviació estàndard. Per entendre-la s'ha de tenir en compte que és una mesura de dispersió que indica si les dades d'una sèrie estadística estan més o menys juntes. Les mesures de dispersió ajuden a especificar millor com és la sèrie de dades. Com més gran sigui el valor d'aquestes mesures, més dispersió hi haurà.

Per poder definir la desviació estàndard, primerament s'ha de tenir clar que és la variància. La variància és la mitjana dels quadrats de les diferències entre els valors de la sèrie i la mitjana, com el conjunt de dades sobre el que es treballa correspon a una mostra de la

població que es vol estudiar, la variància rep el nom de variància mostral²⁰, i es calcula mitjançant la següent fórmula²¹:

Equació 4. Fórmula de la variància mostral.

$$s = \frac{\sum_{i=1}^n (x - \bar{x})^2}{N - 1}$$

La desviació estàndard no és res més que l'arrel quadrada de la variància. L'expressió per la que queda definida és la següent²¹:

Equació 5. Fórmula de la desviació estàndard.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

On:

N = nombre d'anàlisis que s'han fet per microones.

x = valor obtingut en un anàlisi de microones.

\bar{x} = mitjana dels anàlisis fets per microones.

L'estadística dona sentit a les dades i permet comparar-les i veure si són fiables o no. Pel procediment del mètode D s'ha definit que, si el nombre d'hidroxils a la mostra és menor de 120, s'accepta una diferència màxima de ± 1 entre dues anàlisis diferents de la mateixa mostra, mentre que si el nombre d'hidroxils a la mostra és igual o més gran que 120, es pot acceptar una diferència màxima superior a l'1% en el nombre d'hidroxils, és important utilitzar eines estadístiques per a una anàlisi més detallada i precisa.

Aquest criteri establert per l'empresa, serveix per acceptar el resultat o no. Tot i així, per complementar aquesta informació, també s'ha fet un test estadístic, t de Student, per comparar valors mitjans a partir de les rèpliques i la desviació estàndard.²⁰ Això és especialment útil quan es vol determinar si els resultats obtinguts amb diferents mètodes o en diferents condicions són consistents.

Equació 6. Fórmula per obtenir el valor de la t calculada.

$$t_{cal} = \frac{|\bar{X}_{micro} - \bar{X}_{met D}|}{\left(\frac{S_{micro}}{\sqrt{n}}\right)}$$

On:

S_{micro} = desviació estàndard del mètode de microones

n = nombre d'anàlisis que s'han fet per microones.

\bar{X}_{micro} = mitjana dels resultats obtinguts per microones.

\bar{X}_{metD} = mitjana dels resultats obtinguts pel mètode D.

Aquest valor obtingut en la t_{cal} , es compara amb un valor tabulat, que està establert en la taula de distribució t (Annex 1), corresponent al nivell de significació, en aquest cas 0,05, i als graus de llibertat (n-1).

Si el valor del test $t_{cal} < t_{tab}$, vol dir que no hi ha diferència significativa entre les mitjanes dels dos mètodes, i per tant el valor és acceptat. D'altra banda, si el valor del test $t_{cal} > t_{tab}$, sí

que hi ha diferència significativa entre les mitjanes dels dos mètodes, hi ha diferència entre el valor de referència (t_{tab}) i el valor calculat i, per tant, no s'acceptaria.²⁰

4. OBJECTIUS

Tot i que la determinació de l'índex d'hidroxil i del pes molecular (PM) per mètodes químics assistits per microones no estan reconeguts internacionalment per a productes derivats de l'òxid d'etilè/òxid de propilè, aquests poden ser de gran ajuda en el seguiment del procés de fabricació d'un producte que permet determinar un índex d'hidroxil aproximat amb un temps d'anàlisi reduït.

El propòsit d'aquest projecte consisteix a crear i optimitzar un mètode d'anàlisi basat en el mètode actual utilitzat (mètode D) mitjançant l'ús de microones com a font d'irradiació. L'objectiu és que el nou mètode sigui eficient, robust i de fàcil implementació per a la determinació de l'índex d'hidroxil en una gamma el més àmplia possible dels productes obtinguts al reactor pilot i a la planta de producció, durant la fase de desenvolupament.

Per això es pretén dissenyar un protocol per a l'aplicació de microones que maximitzi la potència d'irradiació, reduint així significativament els temps d'anàlisi en comparació del mètode tèrmic D els resultats dels quals s'empraran com a valor de referència. Aquest enfocament innovador no només pretén optimitzar els recursos de temps i energia, sinó que també pretén augmentar la capacitat de processament de mostres, cosa que redundaria en una major eficiència i productivitat del laboratori.

A més, es proposa fer una estimació dels beneficis econòmics i operatius derivats de la implementació d'aquest mètode millorat. S'avaluarà l'impacte en els costos de producció, així com la millora en l'eficiència operativa, incloent-hi la reducció dels temps de processament.

5. PART EXPERIMENTAL

5.1 REACTIUS

Les mostres seleccionades per aquest estudi comprenen una gamma de productes de la família dels derivats etoxilats i els propoxilats produïts a la planta d'IQOXE.

Taula 2. Família dels derivats etoxilats i/o propoxilats produïts a la planta d'IQOXE.

ETOXILATS/PROPOXILATS DE PLANTA	
POLIOL 1	ETOXILAT 6
POLIOL 2	ETOXILAT 7
POLIOL 3	ETOXILAT 8
POLIOL 4	ETOXILAT 9
ETOXILAT 1	PEG 200
ETOXILAT 2	PEG 300
ETOXILAT 3	PEG 400
ETOXILAT 4	PEG 600
ETOXILAT 5	

També es van portar a terme assajos fent servir mostres procedents del reactor pilot, amb el propòsit d'explorar la viabilitat del mètode amb productes nous que no es troben en la producció habitual de la planta, o que sí que es fabriquen però han estat sotmesos a processos de millora.

Taula 3. Etoxilats i/o propoxilats procedents del reactor pilot.

ETOXILATS/PROPOXILATS DEL REACTOR PILOT	
ETOXILAT 10	ETOXILAT 13
ETOXILAT 11	ETOXILAT 14
ETOXILAT 12	PEG 400

Per la determinació de l'índex d'hidroxil, els reactius comercials emprats van ser: piridina, anhídrid ftàlic, imidazole, aigua desmineralitzada i solució estandarditzada d'hidròxid sòdic 0,5N.

Pel procés d'etoxilació al reactor pilot, es va fer servir un alcohol alifàtic de cadena lineal amb deu àtoms de carboni, KOH aquós al 50%, OE, àcid acètic i els reactius necessaris per la determinació de l'índex d'hidroxil esmentats anteriorment.

5.2 EQUIPS

Pel mètode D es van fer servir una balança analítica amb precisió de quatre decimals, xeringues hipodèrmiques per al pesatge de les mostres, així com recipients de vidre amb els seus respectius taps. També es van emprar pipetes de 25mL per dispensar amb exactitud la solució d'anhídrid ftàlic-piridina als recipients corresponents, i un

A més, a l'etapa final del procés es van utilitzar flascons plens d'aigua desmineralitzada per a la hidròlisi de l'anhidrid en excés i un valorador automàtic de la marca Methrom per la valoració amb NaOH 0,5N.

Per la irradiació mitjançant microones, es va fer servir un equip Discover® 2.0. Aquest és un reactor de microones amb capacitat per ser utilitzat en una àmplia gamma de reaccions sintètiques, tant orgàniques com inorgàniques amb gran eficiència. Compta amb una cavitat de microones monomode de 300mL i disposa d'un programari intuïtiu amb una pantalla tàctil. Aquest sistema permet programar reaccions en qüestió de segons i obtenir un rendiment sintètic òptim en minuts. Permet millorar la capacitat de fer reaccions químiques en condicions controlades a escala de laboratori.²²



Figura 27. Equip Discover 2.0 emprat per a portar a terme l'optimització del mètode.²²

Aquest equip té diferents mides de recipients pressuritzats: 10 mL, 35 mL i 100 mL. També està equipat amb un sensor de temperatura IR iWave, que permet mesurar la temperatura de la mostra amb precisió, sense contacte, és a dir, eliminant l'ús de sondes internes de fibra òptica.²²

El Discover 2.0 utilitza tecnologia de ventilació i segellat que permet alliberar subproductes gasosos no desitjats de la reacció mitjançant una canonada d'escapament, per prevenir la sobrepresurització i la fallada del recipient per acumulació de gas, garantint així un maneig segur en tot el procés. Aquest fet redueix les falles als vials, i permet assolir temperatures més elevades de manera segura.²²

A l'hora de programar el mètode, aquest equip compta amb cinc tipus de controls que permeten a l'usuari controlar com el sistema aplica energia de microones a través de la reacció: Estàndard, Dinàmic, Ramp To Temperature, Power Cycling i Fixed Power. En tots ells, l'usuari ingressa paràmetres de control per crear el mètode, tot i que només els tipus de control Dinàmic i Ramp To Temperature permeten programar punts d'ajustament de ventilació de pressió durant la reacció.

- **Mètode Estàndard:** permet assolir i mantenir la temperatura desitjada tan ràpid com sigui possible. L'usuari estableix una temperatura objectiu i un temps de manteniment. Una vegada configurats aquests paràmetres, el sistema de microones inicia l'aplicació d'energia i ajusta automàticament la potència en funció dels valors predeterminats, això s'aconsegueix mitjançant la retroalimentació dels sensors de temperatura, que permeten assolir la temperatura objectiu en el menor temps possible evitant sobreescalfaments o sobrepresuritzacions.

- **Mètode Dinàmic:** és més flexible que el mètode estàndard, ja que, a més a més de la temperatura i el temps, permet programar la resta dels paràmetres: pressió, potència de microones, i velocitat d'agitació. També permet programar múltiples etapes de la reacció, així com etapes addicionals ja sigui per ajustar la pressió, canviar la potència o modificar la velocitat d'agitació. En aquest mètode, és possible alliberar els productes no desitjats de la reacció, mitjançant la ventilació a pressió. De totes maneres, tot i que es pot fixar el

paràmetre de la potència, aquesta s'ajusta de manera automàtica per evitar sobreescalfaments o sobrepresuritzacions.

- **Mètode Ramp to temperature:** permet augmentar gradualment la temperatura fins a assolir un valor específic, i després mantenir-la constant durant un temps determinat. Possibilita ajustar els mateixos paràmetres que el mètode dinàmic, incloent el temps de rampa. Durant aquesta fase de rampa, el sistema ajusta automàticament la potència per garantir un augment uniforme de la temperatura, i una vegada assolida la temperatura objectiu, aquesta es manté constant durant el temps establert mitjançant ajustaments continus de potència per evitar fluctuacions no desitjades.

- **Mètode Power Cycling:** possibilita l'aplicació d'una potència específica durant un període de temps definit, o fins que s'arriba a una temperatura màxima predeterminada. Després, la irradiació s'atura i la mostra es refreda fins a assolir un interval de temps de refredament o una temperatura mínima. Aquest cicle es repeteix segons el programat per l'usuari. Aquest mètode s'utilitza per controlar l'escalfament i el refredament de la mostra de manera cíclica, ja que permet a l'usuari establir la potència màxima, els intervals de potència i refredament, així com les temperatures màxima i mínima. És útil per a aplicacions on es requereixen canvis de temperatura controlats de manera repetida.

- **Mètode Fixed Power:** permet aplicar una potència constant de microones a la mostra durant un temps específic o fins que s'assoleix una temperatura màxima predeterminada. Permet establir els mateixos paràmetres que el mètode dinàmic, però es poden seleccionar dos tipus de control de temperatura: "Control Fixe" i "Segur". En el primer, una vegada la mostra ha assolit la temperatura màxima, el sistema ajusta automàticament la potència de les microones per mantenir la temperatura desitjada, mentre que en el segon, el sistema continua aplicant la potència programada fins que s'assoleix el temps màxim d'execució o la temperatura màxima. Si s'arriba a la temperatura màxima abans que finalitzi el temps d'execució, la potència es para per evitar el sobreescalfament.²²

A més de l'equip principal, la balança analítica i les xeringues hipodèrmiques, també es va fer ús de vials de 35mL com a recipients d'escalfament, tapes especials adequades per l'equip de microones, i petits imants per mantenir la mostra en constant agitació durant el procés, garantint la dissolució de la mostra amb la solució d'anhídrid ftàlic-piridina i evitant que la tapa saltés a causa de la pressió generada durant el procés.



Figura 28. Taps i vials de 35mL utilitzats en l'escalfament per microones.²²

Es va haver de limitar la quantitat màxima de mostra a 5g i es van fer servir pipetes de 20mL per tal d'evitar el desbordament de la solució, a causa de la mida reduïda dels recipients d'escalfament. És per aquest motiu, que per dur a terme la valoració automàtica, es van necessitar els recipients fets servir al mètode D, ja que als vials de 35mL no es podia afegir l'aigua desmineralitzada, a més de que aquests no encaixaven al carrusel del valorador.

Per fer les proves d'etoxilació i validar posteriorment el mètode de microones, es va fer servir el reactor pilot de l'empresa, utilitzant els equips de protecció individual (EPI) corresponents i monitoritzant constantment les condicions de reacció.

5.3 METODOLOGIA

5.3.1 Procediment per portar a terme el mètode D

a) Preparació de la solució d'anhídrid ftàlic en piridina amb imidazole

Aquesta solució havia de ser preparada el dia anterior, previ al seu ús, per garantir que no quedin residus sòlids i que la solució estigui completament homogènia. Es va afegir una quantitat mesurada d'anhídrid ftàlic i d'imidazole a una quantitat adequada de piridina en un recipient de vidre de color topazi.¹ La reacció que va tenir lloc es mostra a la Figura 21. La barreja es va agitar vigorosament per promoure la dissolució completa.

El recipient de vidre de color topazi es fa servir específicament per protegir la solució de la llum, ja que tenir la solució exposada a la llum pot desencadenar reaccions no desitjades i/o afectar la qualitat de la solució. A més, cal evitar l'exposició perllongada del reactiu a la humitat de l'aire, ja que l'anhídrid ftàlic és sensible a la humitat i hidrolitza amb l'aigua generant reaccions no desitjades. A més, qualsevol canvi de color en la solució indica possible contaminació o degradació, per la qual cosa cal descartar i preparar una nova solució si això passa.

b) Preparació dels recipients

Es va començar netejant i assecant els recipients per assegurar que estiguessin lliures de qualsevol contaminant que pogués afectar els resultats, i que els tancaments dels recipients estiguessin en perfectes condicions per evitar fugues.

Es van preparar dos recipients per duplicar els blancs i dos més per duplicar l'anàlisi de cadascuna de les mostres. La realització dels blancs va permetre conèixer la quantitat total d'anhídrid present, i així saber-ne la diferència amb el consumit quan es va realitzar la valoració de la mostra, ja que valor hidroxil es calcula de la diferència entre la valoració d'un blanc i la solució de la mostra entre altres paràmetres.¹

c) Pesatge de la mostra

Utilitzant una balança analítica amb una precisió de 0,1 mg, es va pesar la mostra als recipients preparats. Es podia fer servir una xeringa hipodèrmica o similar per contenir la mostra.

Per calcular la quantitat de mostra necessària es va fer segons la fórmula^{1,17}:

Equació 7. Formula per saber quants grams de mostra s'han de pesar en funció de l'índex d'hidroxil esperat.

$$g \text{ mostra} = \frac{561}{N^{\circ} \text{ OH estimat}}$$

Si el pes molecular era conegut, es calculava el pes de mostra de la manera següent^{1,17}:

Equació 8. Formula per saber els grams de mostra en funció del pes molecular i el nombre de grups OH per molècula.

$$g \text{ mostra} = \frac{PM}{N^{\circ} \text{ de grups OH per molècula}} \cdot 100$$

d) Addició del reactiu

Es van pipetejar exactament 25 mL del reactiu piridina-anhídrid ftàlic a cada recipient, i es va utilitzar la mateixa pipeta per a tots els recipients per garantir la precisió i consistència dels resultats.^{1,17}

e) Dissolució i escalfament

Els recipients es tancaven i s'agitaven fins que la mostra es dissolia completament al reactiu. La reacció que va tenir lloc es mostra a la Figura 21.

Després, es van col·locar a un bany de sorra i es van escalfar a una temperatura controlada de $100 \pm 2^\circ\text{C}$ durant uns 30 minuts, ja que es va calcular que es triga uns 10 minuts fins que la mostra arriba a una temperatura de 100°C , i després es va deixar 15 minuts més reaccionant amb agitació constant. En el cas de les mostres més viscoses, es va observar que amb 15 minuts de reacció no n'hi havia prou, per la qual cosa es va deixar fins i tot més temps (uns 15 minuts més). Això va comportar que el temps d'escalfament oscil·lés entre els 30-45 minuts.

f) Refredament

Un cop finalitzat el període d'escalfament, els recipients es van treure del bany de sorra i es van deixar refredar a temperatura ambient. Aquest refredament es va fer per evitar la hidròlisi del producte, garantir mesures precises, prevenir la corrosió i evitar danys a l'equip.

g) Addició d'aigua

Es va afegir una quantitat considerable d'aigua a cada recipient per hidrolitzar l'anhídrid ftàlic en excés, submergir bé l'elèctrode i garantir una valoració precisa. Figura 18.

h) Valoració amb NaOH 0,5N

Finalment, es va procedir a neutralitzar la mostra amb un valorador automàtic utilitzant una solució d'hidròxid sòdic 0,5N. Aquesta valoració es va fer per determinar la quantitat d'àcid ftàlic format durant la reacció d'esterificació, cosa que va permetre calcular el nombre d'hidroxils presents a la mostra.

En afegir NaOH a la solució que contenia l'àcid ftàlic, es va produir una reacció de neutralització que va conduir a un canvi en el pH de la solució (Figura 19).

Aquest canvi en el pH va ser detectat mitjançant un elèctrode de pH, que va registrar un canvi abrupte en el potencial elèctric quan es va arribar al punt final de la valoració. Aquest punt final es va establir quan la quantitat de NaOH agregada va ser suficient per neutralitzar completament l'àcid ftàlic present a la mostra.

Una vegada registrat el punt final, es va poder determinar la quantitat de NaOH utilitzat durant la valoració, cosa que va permetre calcular la quantitat d'àcid ftàlic present a la mostra original i, per tant, el nombre de grups hidroxil presents.

5.3.2 Recerca, optimització i aplicació del mètode de microones

En primera instància es va buscar quin dels 5 mètodes de l'equip de microones era el més adequat. Per això es va procedir a treballar amb una mostra de PEG 400, procedent planta.

Entre els cinc mètodes de microones que hi havia, el mètode Estàndard va ser el primer descartat. A més a més que no permetia ajustar la ventilació de pressió durant la reacció per tal d'evitar sobrepressions i garantint així un procés més segur i controlat, es va considerar una versió més simple del mètode dinàmic, ja que aquest últim ofereix un major nivell de control i flexibilitat, permetent ajustar paràmetres com ara la ventilació de pressió, la potència de microones i la velocitat d'agitació.

Dels quatre mètodes restants, com que l'objectiu era escalfar en el menor temps possible mantenint una precisió equiparable al mètode D, es van fixar totes les variables utilitzant condicions màximes de potència. Per garantir la traçabilitat del mètode, es van repetir les proves cinc vegades.

Per fer-ho, es van pesar aproximadament 1,95g (Equació 7) de mostra, i es van dissoldre en 20mL de la solució anhídrid-ftàlic catalitzat per imidazole en piridina. Aquesta es va introduir a l'equip de microones.

En establir les condicions, es va tenir en compte que el punt d'ebullició de la piridina a pressió atmosfèrica és de 115°C. No obstant això, al tractar-se d'un sistema tancat, la pressió interna augmentarà durant l'escalfament, retardant l'equilibri de la pressió interna dels vials amb la del seu entorn, requerint més temps i calor per assolir el punt d'ebullició. Les condicions fixades pels quatre mètodes restants van ser les següents:

Taula 4. Condicions inicials fixades per seleccionar el mètode de microones òptim.

CONDICIONS INICIALS	
Temps (s)	30
Temperatura (°C)	120
Potència (W)	300
Pressió (psi)	300
Velocitat d'agitació	Mitjana

Una vegada transcorregut el temps, es va transvasar la dissolució, en els recipients pertinents propis del mètode D, se li va afegir aigua, i es va valorar amb NaOH 0,5N.

Després d'observar que el mètode dinàmic ofería resultats més propers als del mètode D, es va optimitzar aquest mètode per tal d'assolir el mateix índex d'hidroxil en el menor temps possible i amb la màxima potència. Es van fixar les mateixes condicions que a la taula 4, exceptuant el temps, que es va tractar com una variable. Es van fer proves per quintuplicat amb els següents temps, tots ells expressats en segons: 45, 60, 75, 90, 105, i 120.

Una vegada obtinguts els resultats esperats per a una mostra de PEG 400, es va fer un assaig per avaluar com influïa el mètode en productes que tenen la mateixa base, però diferent grau d'etoxilació. Per aquest motiu es va seleccionar la família de polietilenglicols fabricats a la planta, incloent PEG200, PEG300, PEG400 i PEG600. Es va aplicar la Equació 7 per a cadascun d'ells, i es va repetir el procediment esmentat anteriorment. Es van dur a terme 10 anàlisis per a cadascun per observar la consistència dels resultats. A posteriori es va calcular la mitjana de cadascun i es va comparar amb el seu valor obtingut pel mètode D.

Posteriorment, es van dur a terme assajos amb mostres aleatòries procedents de la planta, les quals presentaven diverses bases i diferents graus d'etoxilació i/o propoxilació. Es va seguir el mateix procediment amb mostres del reactor pilot. Amb cadascuna de les mostres, igual que amb els polietilenglicols, es van realitzar 10 anàlisis per avaluar la robustesa del mètode i comparar-ho amb el valor obtingut pel mètode D.

A l'Annex 2 hi ha una taula on es mostren les diferents matèries primes i la diferent proporció d'OE/OP de cadascun d'ells.

L'etapa final de la part experimental va consistir a dur a terme un procés d'etoxilació al reactor pilot, simulant les condicions de la planta de derivats d'IQOXE. Es va utilitzar com a

matèria prima un alcohol alifàtic de cadena lineal amb deu àtoms de carboni i un punt d'ebullició de 130°C. Aquest procediment tenia com a objectiu validar el mètode de microones i comparar-ne l'eficàcia amb el mètode D en la versió més curta.

Per això, es va cronometrar el temps necessari per fer una anàlisi des de la pesada de la mostra fins a la seva valoració, utilitzant tant el mètode de microones com el mètode D.

a) Procediment del procés d'etoxilació al reactor pilot

a.1) Elaboració de la recepta

La finalitat era obtenir un índex d'hidroxil de 103 mgKOH/g mostra, ja que l'especificació del client eren 103 ± 5 mgKOH/g mostra. Per això, les quantitats de matèria prima, KOH i òxid d'etilè necessàries calculades van ser: 358g, 3,6g i 872g respectivament.

a.2) Introducció de la matèria prima i el catalitzador i l'evaporació de l'aigua

S'hi va introduir la matèria prima i el KOH i es va fer l'evaporació de l'aigua a 90 °C sota buit durant una hora. És molt important fer una eliminació eficient de l'aigua per prevenir la formació de diols, atès que la reacció de l'aigua amb l'òxid d'etilè produeix aquests compostos no desitjats.

a.3) Anàlisi del contingut d'aigua

Es va extreure una quantitat de mostra per poder analitzar el contingut d'aigua i comprovar si s'havia evaporat prou. Això va comportar un reajustament de la recepta segons la quantitat extreta de matèria prima i KOH.

a.4) Preparació del reactor per a l'addició d'òxid d'etilè

Es va ajustar la temperatura del reactor a 160 °C, per fer una addició segura de l'OE.

a.5) Anàlisi de l'índex d'hidroxil del producte al 80% de progrés del procés

És indispensable fer una anàlisi de l'índex d'hidroxil al 80% del progrés de la reacció amb òxid d'etilè (OE), ja que no es pot confirmar amb certesa si hi ha hagut pèrdues de matèria prima dins el reactor durant el procés de deshidratació. En cas d'afegir una quantitat excessiva d'òxid d'etilè, l'índex d'hidroxil resultant serà menor que l'especificat pel client, cosa que resultaria en un producte final inadequat per al seu ús previst i no recuperable.

Aquest problema, quan s'escala en l'àmbit industrial on es produeixen tones de producte, comporta pèrdues significatives de matèria prima, òxid d'etilè, energia i vapor, a més de generar costos addicionals per a la gestió i el tractament de residus. És per aquest motiu que es fan anàlisis de procés durant la fabricació de productes, especialment si són nous.

Per fer-ho, es va aturar la reacció un cop van entrar 686g d'òxid d'etilè, i es va deixar esgotant durant una hora perquè tot l'OE es consumís i obtenir així el màxim rendiment de la reacció. Passada aquesta hora, es va realitzar el "stripping" dels volàtils durant 30 minuts per eliminar qualsevol residu d'OE no reaccionat i altres possibles compostos volàtils.

Es va extreure una quantitat de mostra, i es va seguir el mateix procediment que pel mètode D, duplicant tant els blancs com les mostres. Per determinar els grams a pesar, es van fer servir els càlculs de l'Equació 7, que indicaven 4,7g de mostra a afegir a cada vial. Aquests es van dissoldre en 20 mL de la solució d'anhídrid ftàlic catalitzat per imidazole en piridina,

i es van introduir a l'equip amb les condicions prèviament optimitzades, per després ser valorats amb NaOH 0,5N.

a.6) Reajustament de recepta

Es va recalcular la quantitat d'òxid d'etilè necessari segons l'índex d'hidroxil obtingut i la quantitat de mostra extreta.

a.7) Anàlisi de l'índex d'hidroxil al 100% del procés

Es va fer una anàlisi de l'índex d'hidroxil al 100% de la reacció abans del procés de neutralització, seguint les mateixes condicions esmentades a l'apartat a.5, però amb la diferència que s'havien de pesar 5,4 g de mostra, però, tal com es menciona a l'apartat 5.2 es van pesar un màxim de 5g.

Aquesta anàlisi al 100% de la reacció és crucial no només per verificar si cal afegir més òxid d'etilè (OE), sinó també perquè un cop neutralitzada la barreja, qualsevol ajustament addicional requeriria l'addició de més catalitzador, més KOH.

La incorporació de més KOH després de la neutralització significaria que el producte tornaria a estar fora d'especificació a causa de la reintroducció d'aigua. Aquest escenari obligaria a fer un nou procés de deshidratació, cosa que incrementa significativament els costos i el temps necessaris, a més d'augmentar el consum d'energia. Estar fora d'especificació no sols impacta en el contingut d'aigua, sinó que també afecta altres paràmetres com ara haver d'utilitzar més àcid per neutralitzar, generant més sals solubles contingudes en el producte alterant així la seva qualitat (densitat, viscositat, força iònica, anàlisis de cendres...).

Per complementar la informació, sobre els requisits d'acceptació d'un valor establerts per IQOXE, es va fer un test estadístic, t de Student, per comparar valors mitjans a partir de les rèpliques i la desviació estàndard.

6. RESULTATS I DISCUSSIÓ

A partir del PEG 400, del qual es va obtenir un valor de l'índex d'hidroxil pel mètode D de 286,5 mgKOH/g, i dels paràmetres fixats a la taula 4, en els que s'ha estudiat quin és el millor mètode per poder determinar l'índex d'hidroxil mitjançant microones, s'han observat els següents resultats, essent aquests un valor mitjà de cinc anàlisis pels diferents mètodes: mètode Dinàmic, mètode Ramp to temperature, mètode Power Cycling i Fixed Power.

Taula 5. Valors de l'índex d'hidroxil obtinguts en la cerca del mètode òptim per desenvolupar la metodologia de microones, i les seves respectives desviacions.

MÈTODE	VALOR ÍNDEX D'HIDROXIL (mgKOH/g)	DESVIACIÓ DE LES 5 LECTURES PER MICROONES
Dinàmic	177,6	± 0,6
Ramp to temperature	170,8	± 1,0
Power Cycling	171,9	± 1,5
Fixed Power	174,2	± 1,7

La Taula 5 mostra els valors de l'índex d'hidroxil obtinguts utilitzant quatre mètodes diferents. El mètode Dinàmic, destacat per mantenir una temperatura constant durant el procés de reacció, presenta un valor mitjà de 177,6 mgKOH/g i té la desviació més petita, amb $\pm 0,6$ mgKOH/g. Aquesta baixa desviació indica una major repetibilitat i fiabilitat dels resultats obtinguts, essent un factor fonamental per qualsevol mètode analític. Aquest valor mitjà és el més proper al valor obtingut pel mètode D (286,5 mgKOH/g) i, per tant, és va considerar el més precís i fiable per a la determinació de l'índex d'hidroxil. Aquesta precisió justifica la selecció del mètode Dinàmic per a una optimització posterior.

El mètode Ramp to temperature presenta el valor més baix de l'índex d'hidroxil amb 170,8 mgKOH/g. Aquest resultat pot ser conseqüència de l'increment gradual de temperatura, que pot no permetre prou temps per l'equilibri de la reacció, resultant en un índex d'hidroxil més baix. Per tant, aquest mètode es va descartar per a la seva optimització.

El mètode Power Cycling, que implica cicles de potència alta i baixa, presenta una desviació més elevada, de $\pm 1,5$ mgKOH/g i una diferència respecte al mètode Dinàmic de 5,7 mgKOH/g. Aquest mètode va ser descartat tant per la diferència respecte al mètode D, com per l'elevada desviació, que pot ser causada per les fluctuacions en la temperatura de reacció provocada per aquests cicles de potència.

El mètode Fixed Power, que manté una potència constant, tot i ser el que presenta uns valors pròxims als del mètode Dinàmic amb una diferència de 3,4 mgKOH/g, és el que presenta una desviació més gran, de $\pm 1,7$ mgKOH/g i, per tant, també va ser descartat.

Després de seleccionar el mètode Dinàmic com el més prometededor, es va procedir a fixar totes les variables experimentals excepte el temps per determinar la durada òptima del procés. A la Taula 6 es mostren els resultats obtinguts amb diferents temps de reacció, permetent identificar el temps més eficient per obtenir resultats òptims amb el mètode Dinàmic.

Taula 6. Valors del mètode dinàmic, on l'única variable és el temps.

TEMPS (s)	VALOR ÍNDEX D'HIDROXIL (mgKOH/g)
45	233,1
60	242,2
75	273,4
90	284,6
105	283,9
120	285,6

La Taula 6 mostra que a partir dels 90 segons, els valors d'índex d'hidroxil són molt propers als obtinguts amb el mètode D, amb una diferència menor a un 1%. Aquest resultat indica que 90 segons és un temps òptim per a la determinació de l'índex d'hidroxil utilitzant el mètode Dinàmic amb microones.

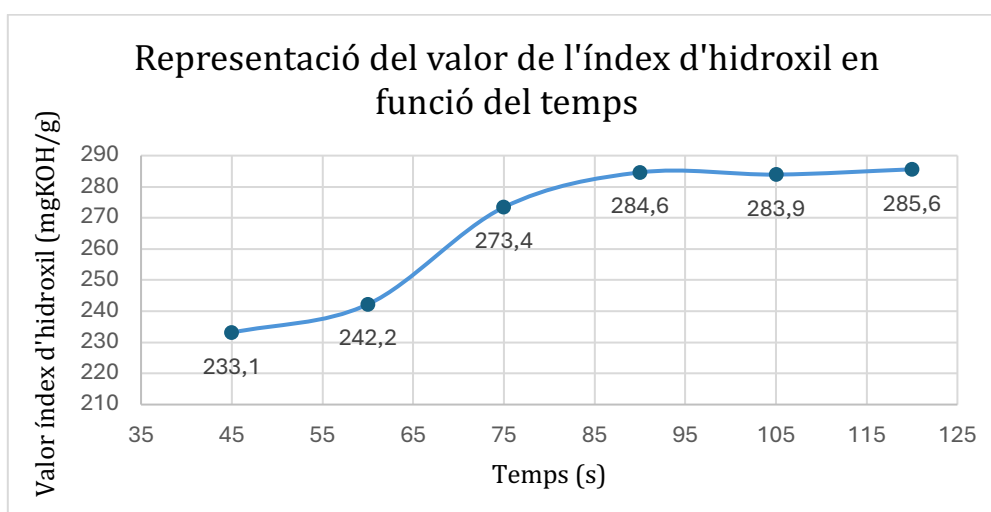


Figura 29. Gràfic del valor de l'índex d'hidroxil respecte al temps.

El gràfic representat a la Figura 30 il·lustra aquesta relació entre el temps de reacció i els valors d'índex d'hidroxil. Es pot observar una tendència ascendent fins als 90 segons, on els valors convergeixen a un interval consistent.

Aquests resultats són significatius perquè permeten reduir considerablement el temps d'anàlisi sense comprometre la precisió dels resultats. El temps reduït implica una major eficiència en el laboratori, permetent analitzar més mostres en un menor temps, el que pot traduir-se en una major productivitat i reducció de costos operatius.

Taula 7. Condicions finals per l'ús de la metodologia de microones.

CONDICIONS FINALS MÈTODE DINÀMIC	
Temps (s)	90
Temperatura (°C)	120
Potència (W)	300
Pressió (psi)	300
Velocitat d'agitació	Mitjana

La Taula 8 presenta els resultats de l'índex d'hidroxil obtinguts utilitzant tant el mètode D com el mètode de microones. Els valors de l'índex d'hidroxil per microones representen la mitjana de deu anàlisis realitzades per a cada polietilenglicol. A més, s'inclou la desviació d'aquestes deu anàlisis, juntament amb la diferència de resultats entre els dos mètodes per als diferents polietilenglicols.

Taula 8. Resultats obtinguts tant pel mètode D com per microones de l'índex d'hidroxil en els diferents polietilenglicols produïts a planta, la desviació de les 10 anàlisis per microones, i la diferència de resultat entre ambdós mètodes.

POLIETILENGLICOLS	ÍNDEX D'HIDROXIL (mgKOH/g)			
	MÈTODE D	MICROONES	DESVIACIÓ LECTURA PER MICROONES	DIFERÈNCIA MÈTODE D Y MICROONES
PEG 200	555,6	554,7	± 2,8	0,9
PEG 300	374,1	372,4	± 1,6	1,7
PEG 400	286,5	284,6	± 0,7	1,9
PEG 600	190	189,7	± 0,9	0,3

Els resultats mostren una concordança molt propera entre els valors obtinguts amb els dos mètodes per a diversos polietilenglicols, amb diferències menors a un 1%. Aquestes diferències es troben dins dels marges acceptables de variabilitat, confirmant la precisió i fiabilitat del mètode de microones.

A la següent taula (Taula 9), es mostren els índexs d'hidroxil obtinguts pels dos mètodes: el mètode tradicional (mètode D) i la metodologia de microones, així com la diferència entre els resultats de cada mètode pels productes procedents de planta, i les desviacions corresponents a la lectura per microones.

Taula 9. Resultats obtinguts tant pel mètode D com per microones de l'índex d'hidroxil en els diferents etoxilats i/o propoxilats produïts a planta, la desviació de les 10 anàlisis per microones, i la diferència de resultat entre ambdós mètodes.

ETOXILATS/ PROPOXILATS	ÍNDEX D'HIDROXIL (mgKOH/g)			
	MÈTODE D	MICROONES	DESVIACIÓ LECTURA PER MICROONES	DIFERÈNCIA MÈTODE D Y MICROONES
POLIOL 1	54,6	54,1	± 0,4	0,5
POLIOL 2	29,4	29,7	± 0,3	-0,3
POLIOL 3	31,8	31,8	± 0,2	0
POLIOL 4	386,8	375,5	± 6,6	11,3
ETOXILAT 1	100,2	99,7	± 0,4	0,5
ETOXILAT 2	100,2	99,3	± 0,6	0,9
ETOXILAT 3	302,6	301,2	± 0,8	1,4
ETOXILAT 4	65,9	65,1	± 0,3	0,8
ETOXILAT 5	98,1	97,5	± 0,4	0,5
ETOXILAT 6	113,5	113,4	± 0,2	0,1
ETOXILAT 7	109	108	± 0,3	1
ETOXILAT 8	201,2	199,6	± 0,6	1,6
ETOXILAT 9	111,7	111,4	± 0,3	0,3

Una observació destacable és la discrepància significativa entre els resultats obtinguts pel mètode D i la metodologia de microones pel POLIOL 4, un derivat propoxilat amb un índex d'hidroxil molt elevat, amb una diferència de 11,3 mgKOH/g. Aquesta considerable divergència, juntament amb una desviació de $\pm 6,6$, indica que la tècnica de microones no és adequada per aquest producte específic.

Per la resta de productes, tant derivats etoxilats com derivats propoxilats acabats amb OE, els resultats obtinguts amb la metodologia de microones són consistents amb els del mètode D, complint amb els límits establerts. Això demostra la validesa i la precisió del mètode de microones per aquests tipus de productes.

A continuació, es mostren els resultats de l'índex d'hidroxil dels productes procedents del reactor pilot. En la taula 10 s'observen els diferents valors obtinguts tant pel mètode D com pel microones, i la diferència entre ells.

Taula 10. Resultats obtinguts tant pel mètode D com per microones de l'índex d'hidroxil en els diferents etoxilats i/o propoxilats produïts al reactor pilot, i la diferència de resultat entre ambdós mètodes.

DERIVATS ETOXILATS/ PROPOXILATS	ÍNDEX D'HIDROXIL (mgKOH/g)			
	MÈTODE D	MICROONES	DESVIACIÓ LECTURA PER MICROONES	DIFERÈNCIA MÈTODE D Y MICROONES
ETOXILAT 10	143,1	143,9	± 0,4	-0,8
ETOXILAT 11	176,2	177,6	± 0,2	-1,4
ETOXILAT 12	108,1	107,1	± 0,2	1
ETOXILAT 13	88,3	84,7	± 0,8	3,6
ETOXILAT 14	351	350,4	± 0,2	0,6
PEG 400	280,7	279,3	± 0,8	1,4

L'ETOXILAT 13, que igual que el POLIOL 4, és un propoxilat, però conté índex d'hidroxil inferior a 120 mgKOH/g. Per aquest motiu la diferència màxima permesa és de ± 1 mgKOH/g entre els dos mètodes d'anàlisi. Tot i així, presenta una diferència de 3,6 unitats, un fet significatiu i no acceptable segons els criteris establerts. Això implica que la metodologia de microones no és acceptable per mesurar l'índex d'hidroxil al ETOXILAT 13.

Tal com s'observa en les taules 8,9 i 10, els etoxilats o propoxilats acabats amb OE, s'ajusten amb els límits establerts, mentre que els propoxilats no. Això podria ser a causa de les diferències en la polaritat entre els derivats etoxilats i els propoxilats.

Els derivats etoxilats contenen unitats repetitives etiloxi que confereixen a la cadena una gran polaritat, mentre que les molècules propoxilades contenen unitats repetitives propiloxi, que són menys polars a causa del metil addicional. La major polaritat facilita la solubilitat de les molècules etoxilades en un solvent polar com la piridina, la qual cosa pot facilitar la reacció amb l'anhidrid ftàlic. Al contrari, la menor polaritat dels derivats propoxilats pot resultar en una solubilitat i una reactivitat reduïdes en piridina, afectant negativament l'eficiència de la reacció amb l'anhidrid ftàlic.

Un altre factor que cal considerar és la naturalesa dels grups terminals. A les molècules etoxilades, els grups finals sempre són un alcohol primari, que són generalment molt més reactius que els alcohols secundaris, ja que tenen menys impediment estèric i presenten una major accessibilitat del grup hidroxil. En els derivats propoxilats, els grups terminals són sovint alcohols secundaris, dificultant l'atac nucleofílic de l'anhidrid ftàlic. Com a resultat, els propoxilats reaccionen més lentament i de manera menys eficient, cosa que pot portar a una menor conversió i, per tant, a un rendiment inferior en la reacció amb anhidrid ftàlic.

En conseqüència, seria recomanable estudiar si en prolongar el temps de reacció, sense superar el temps del mètode D, aquest mètode també podria ser útil per a propoxilats.

També s'observa que per productes que presenten valors molt elevats d'índex d'hidroxil com bé serien el PEG 200 i PEG 300 a la Taula 8, i el POLIOL 4 a la Taula 9, la repetibilitat està propera al límit de l'1% permès. En aquests casos seria convenient fer una tercera anàlisi durant el procés, en comptes de dos com estableix el mètode D.

D'altra banda, en el procés d'etoxilació en el reactor pilot, es van obtenir diferents resultats:

a.1) Anàlisi d'aigua

Es van extreure 5,7g de mostra i es va obtenir un valor de 0,018% de contingut en aigua. Aplicant la següent fórmula:

$$\text{Matèria prima} = \text{grams inicials} - \left(\frac{\text{grams extrets} \cdot \text{grams inicials}}{\text{grams totals}} \right)$$

Fent servir els valors reals:

$$\text{Materia prima} = 358 - \left(\frac{5,7 \cdot 358}{361,6} \right)$$

On:

- 361,6 g és la suma dels grams inicials de matèria prima (358 g) i els grams inicials de KOH (3,6 g).

Es va determinar que ara hi havia 352,4g de matèria prima i 3,5g de KOH al reactor.

a.2) Índex d'hidroxil al 80% del procés

Al 80% de la reacció, quan s'havien afegit 686 g d'OE, s'esperava un valor de l'índex d'hidroxil de 120 mg KOH/g, però es va obtenir un valor de 110.5 mg KOH/g.

Es va calcular que hi havia hagut pèrdues del 11.1% (39g) de matèria prima (Alcohol de 10C) per la línia de buit durant l'evaporació de l'aigua, és a dir, només hi havia 313 g de matèria prima quan es va afegir l'òxid d'etilè.

a.3) Reajustament de la recepta

Considerant l'extracció de 15,1g de mostra per a l'anàlisi de l'índex d'hidroxil, es va determinar que al reactor hi havia 308.3g de matèria prima, 676,1g d'OE i 3,5g de KOH. El càlcul per saber la quantitat de matèria prima restant és el següent

$$\text{Materia prima} = 313 - \left(\frac{15,1 \cdot 313}{1002,5} \right)$$

Com l'objectiu continuava sent obtenir un valor de l'índex d'hidroxil de 103mgKOH/g, es va calcular la quantitat d'òxid restant per assolir aquest valor. En total quedaven per afegir 73g més d'OE.

a.4) Índex d'hidroxil al 100% del procés

Una vegada afegits aquests 73g d'òxid d'etilè, i després de realitzar l'esgotament i el "stripping", abans de neutralitzar es va dur a terme una altra anàlisi de l'índex d'hidroxil. El resultat obtingut va ser de 102,4 mgKOH/g.

A la taula 11 es mostren els valors dels canvis en la quantitat de cada component en el procés d'etoxilació, incloent les diferents extraccions i addicions d'OE.

Taula 11. Canvis en la quantitat(g) de cada compost en el procés d'etoxilació.

	Recepta (g)	Inici (g)	Extracció 1 (g)	Quantitat total (g)	Addició 80% del OE (g)	Extracció 2 (g)	Quantitat total (g)	Addició 73g d'OE
MP	358,0	358,0	5,6	352,4	352,4	5,1	308,3	308,3
KOH	3,6	3,6	0,1	3,5	3,5	0,1	3,5	3,5
OE	872,0	0,0	0,0	0,0	686,0	9,9	676,1	749,1
Total	1230,0	361,6	5,7	355,9	1041,9	15,1	987,9	1060,8

En l'estudi del temps requerit per portar a terme el mètode D, és fer un minuciós control del temps, que es desglossa en: la pesada i pipetejat de la mostra, el temps d'escalfament, el temps de reacció, el refredament, i la valoració final.

Taula 12. Temps que es triga a completar el procediment de determinació de l'índex d'hidroxil mitjançant el mètode D.

MÈTODE D	TEMPS	TEMPS APROXIMAT(min)
Pesada y pipetejada	8 min 07 s	8
Temps d'escalfament	6 min 13 s	6
Temps de reacció	15 min	15
Refredament	13 min 11 s	13
Valoració	38 min 28 s	38
	MINUTS TOTALS	120
	HORES TOTALS	2

S'observa que es triga un total de 120 minuts (2 hores) per completar el procés de determinació de l'índex d'hidroxil mitjançant el mètode D.

La següent taula presenta una comparació directa entre els temps requerits per al procés d'etoxilació utilitzant el mètode optimitzat de microones i el mètode D.

Taula 13. Comparació entre els temps que es triga pel mètode D i pel mètode de microones en el procés d'etoxilació.

PROCÉS	TEMPS (min)	
	MÈTODE MICROONES	MÈTODE D
Evaporació de l'aigua	60	
Primera reacció de l'OE : addició del OE, esgotament i stripping	226	
Primera anàlisi de l'índex d'hidroxil	39	120
Segona reacció de l'OE : addició del OE, esgotament i stripping	128	
Segona anàlisi de l'índex d'hidroxil	40	118
Neutralització i extracció del producte	10	
TEMPS TOTAL	503	662
Diferència entre el MÈTODE D i el MÈTODE MICROONES	159	

S'observa que pel mètode de microones es triga un màxim de 40 min en obtenir un valor, mentre que pel mètode D es triga un total d'uns 120 minuts. Aquesta comparativa destaca les diferències en eficiència entre ambdues metodologies i mostra com l'ús de microones pot reduir significativament el temps total del procés a 159 minuts (2 hores i 39 minuts).

Finalment, es mostren les diferències entre els paràmetres d'acceptació d'IQOXE, i els resultats del test t:

Taula 14. Taula comparativa dels criteris d'acceptació d'IQOXE, i els resultats obtinguts mitjançant el test t.

PRODUCTE	Valors d'acceptació mètode D (mgKOH/g)	Valor microones (mgKOH/g)	acceptació IQOXE	tcal	t tab ($\alpha=0,05$, g.l.l=9)	acceptació estadística
ETOXILAT 1	100,2 ± 1	99,7	SÍ	3,716	2,262	NO
ETOXILAT 2	100,2 ± 1	99,3	SÍ	4,389	2,262	NO
ETOXILAT 3	302,6 ± 3	301,2	SÍ	5,76	2,262	NO
ETOXILAT 4	65,9 ± 1	65,1	SÍ	9,097	2,262	NO
ETOXILAT 5	98,1 ± 1	97,5	SÍ	4,581	2,262	NO
ETOXILAT 6	113,5 ± 1	113,4	SÍ	1,27	2,262	SÍ
ETOXILAT 7	109,0 ± 1	108	SÍ	10,476	2,262	NO
ETOXILAT 8	201,2 ± 2,0	199,6	SI	8,473	2,262	NO
ETOXILAT 9	111,7 ± 1	111,4	SÍ	2,813	2,262	NO
ETOXILAT 10	143,1 ± 1,4	143,9	SÍ	5,688	2,262	NO
ETOXILAT 11	176,2 ± 1,7	177,6	SÍ	9,562	2,262	NO
ETOXILAT 12	108,1 ± 1	107,1	SÍ	20,702	2,262	NO
ETOXILAT 13	88,3 ± 1	84,7	NO	31,333	2,262	NO
ETOXILAT 14	351 ± 3,5	305,4	SÍ	8,216	2,262	NO
PEG 200	555,6 ± 5,5	554,7	SÍ	1,022	2,262	SÍ
PEG 300	374,1 ± 3,7	372,4	SÍ	3,334	2,262	NO
PEG 400	286,5 ± 2,8	284,6	SÍ	9,203	2,262	NO
PEG 400	280,6 ± 2,8	279,3	SÍ	4,103	2,262	NO
PEG 600	190 ± 1,9	189,7	SÍ	1,061	2,262	SÍ
POLIOL 1	54,6 ± 1	54,1	SÍ	4,007	2,262	NO
POLIOL 2	29,4 ± 1	29,7	SÍ	3,214	2,262	NO
POLIOL 3	31,8 ± 1	31,8	SÍ	0	2,262	SÍ
POLIOL 4	386,8 ± 3,8	375,5	NO	5,424	2,262	NO

Els productes: POLIOL 3, ETOXILAT 6, PEG 200 i PEG 600 tenen valors obtinguts pel mètode de microones que estan dins el rang d'acceptació establert pel mètode D i, a més, no hi ha una diferència estadísticament significativa entre les mitjanes dels dos mètodes. Això significa que els resultats obtinguts per microones són consistents i acceptables d'acord amb els estàndards establerts.

El POLIOL 4 i l'ETOXILAT 13, no compleixen els criteris del mètode D, i també presenten una diferència significativa entre les mitjanes dels dos mètodes. La resta de productes, sí que són acceptats a criteri de l'empresa, però no ho són en l'àmbit estadístic.

Tot i que, per la majoria dels productes analitzats, els valors obtinguts amb el mètode de microones estan dins els rangs d'acceptació del mètode D, els resultats del test t mostren que hi ha diferències significatives entre les mitjanes dels dos mètodes. Tot i això, prevalen els criteris establerts per IQOXE. És per això que IQOXE i la seva planta de producció de derivats intenten centrar l'índex d'hidroxil dins del rang d'especificació de qualitat. L'objectiu és garantir que, malgrat la possibilitat d'una certa variabilitat, els productes compleixin àmpliament amb les especificacions de qualitat i mantinguin característiques uniformes amb els diferents lots fabricats.

En el futur es preveu que el mètode per microones podria ser implementat per obtenir resultats en etapes intermèdies del procés on es necessiten valors aproximats en el mínim temps possible per corregir la recepta durant el procés de fabricació.

Per productes acabats, es fa servir sempre el mètode D, ja que és l'únic que permet emetre el certificat d'anàlisi (COA) per la venda del producte, perquè no s'admeten modificacions del mètode oficial perquè és un mètode pactat amb els clients.

7.CONCLUSIONS

- El nou mètode de determinació de l'índex d'hidroxil i el pes molecular dels compostos etoxilats mitjançant l'aplicació de microones ha demostrat ser viable i efectiu, essent un 68% més ràpid que el mètode D, i un 25% més ràpid en el procés total. Aquest avenç no només redueix el consum d'energia, sinó que també augmenta la productivitat, permetent la producció de 6 lots addicionals del producte per setmana a la planta, el que es tradueix en 3600 tones addicionals de producte al mes.
- El mètode de determinació de l'índex d'hidroxil mitjançant l'aplicació de microones no ha resultat prou adequat per a productes propoxilats degut probablement a la seva menor polaritat, la menor solubilitat en el medi valorant i a la menor reactivitat dels grups hidroxil secundaris que sovint presenten.
- El mètode de determinació de l'índex d'hidroxil mitjançant l'aplicació de microones ha donat resultats de repetibilitat propers del límit de l'1% permès quan s'aplica a productes que presenten valors molt elevats d'índex d'hidroxil pel que caldria optimitzar-lo augmentant el nombre d'anàlisis per mostra analitzada.

8. CONCLUSIONS

- The new method for determining the hydroxyl index and molecular weight of ethoxylated compounds through the application of microwaves has proven to be both viable and effective. It is 68% faster than Method D and 25% faster in the overall process. This advancement not only reduces energy consumption but also increases productivity, allowing the production of 6 additional batches of the product per week at the plant, resulting in an additional 3600 tons of product per month.
- The method for determining the hydroxyl index using microwave application has not been sufficiently suitable for propoxylated products, likely due to their lower polarity, lower solubility in the titration medium, and the lower reactivity of the secondary hydroxyl groups they often present.
- The method for determining the hydroxyl index using microwave application has yielded repeatability results close to the 1% limit allowed when applied to products with very high hydroxyl index values, thus it would be necessary to optimize it by increasing the number of analyses per sample analyzed.

9. BIBLIOGRAFIA I WEBGRAFIA

- (1) Laboratorio IQA. *Determinación Del Número de Hidroxilos En Polioles*; Tarragona, 1998.
- (2) Mans Teixidó, C. 32. *IQOXE, abans IQA, a Tarragona – Química a la vista*. <https://quimicalavista.wordpress.com/2023/05/25/32-iqoxe-abans-iqa-a-tarragona/> (accessed 2024-04-10).
- (3) Frederic, K.; Frederick, T.; Lenahan, R.; Douglas, D.; Klapacz, J.; Mahoney, L.; Martin, H.; McCready, D.; Viscomi, R.; Vogel, K.; Wise, G.; Andrews, J. *Ethylene Oxide Product Stewardship Guidance MANUAL*; Washington, DC. <https://www.lyondellbasell.com/globalassets/documents/chemicals-technical-literature/ethylene-oxide-manual.pdf> (accessed 2024-05-01).
- (4) Fernandez, A.; Salager, J.-L.; Scorzza, C. *Universidad de Los Andes Surfactantes IV. Surfactantes No Iónicos Ministerio de Ciencia y Tecnología PPGEA-FONACITt Cuaderno FIRP S303-PP*; Mérida - Venezuela, 2004. <https://es.firp-ula.org/wp-content/uploads/2019/06/S303.pdf> (accessed 2024-04-20).
- (5) Rebsdatt, S.; Mayer, D. Ethylene Oxide. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley, 2001. https://doi.org/10.1002/14356007.a10_117.
- (6) Baer, H.; Bergamo, M.; Forlin, A.; Pottenger, L. H.; Lindner, J. Propylene Oxide. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley, 2012. https://doi.org/10.1002/14356007.a22_239.pub3.
- (7) Cabildo Miranda, M.ª del P.; García Fraile, A.; López García, C.; Santa María Gutiérrez, M.ª D. Química Orgánica. In *Química Orgánica*; UNED - Universidad Nacional de Educación a Distancia, Ed.; Madrid, 2011; pp 1–809.
- (8) Ionescu, Mihail. *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, Rapra Technology.; Rapra Technology: Shawbury, Shrewsbury, SY4 4NR, United Kingdom, 2005; Vol. 1.
- (9) Di Serio, M.; Tesser, R.; Dimiccoli, A.; Santacesaria, E. Kinetics of Ethoxylation and Propoxylation of Ethylene Glycol Catalyzed by KOH. *Ind Eng Chem Res* **2002**, *41* (21), 5196–5206. <https://doi.org/10.1021/ie020082v>.
- (10) D'souza, A. A.; Shegokar, R. Polyethylene Glycol (PEG): A Versatile Polymer for Pharmaceutical Applications. *Expert Opinion on Drug Delivery*. Taylor and Francis Ltd September 1, 2016, pp 1257–1275. <https://doi.org/10.1080/17425247.2016.1182485>.
- (11) Alexandridis, P.; Hatton, T. A. *Colloids and Surfaces ELSEIVER: Poly(Ethylene Oxide)-Poly(Propylene Oxide)-Poly(Ethylene Oxide) Block Copolymer Surfactants in Aqueous Solutions and at Interfaces: Thermodynamics, Structure, Dynamics, and Modeling*; Massachusetts Avenue, Cambridge, MA 02139, USA, 1995; Vol. 96. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0927-7757\(94\)03028-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0927-7757(94)03028-X).
- (12) Fruijtier-Pölloth, C. Safety Assessment on Polyethylene Glycols (PEGs) and Their Derivatives as Used in Cosmetic Products. *Toxicology*. October 15, 2005, pp 1–38. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2005.06.001>.

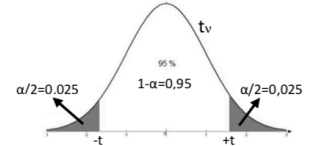
- (13) Grobelny, Z.; Golba, S.; Jurek-Suliga, J. Characterization of New Polyether-Diols with Different Molar Masses and Modality Prepared by Ring Opening Polymerization of Oxiranes Initiated with Anhydrous Potassium Hydroxide. *Journal of Polymer Research* **2019**, *26* (3). <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1727-3>.
- (14) Almeida, S.; Ozkan, S.; Gonçalves, D.; Paulo, I.; Queirós, C. S. G. P.; Ferreira, O.; Bordado, J.; Galhano dos Santos, R. A Brief Evaluation of Antioxidants, Antistatics, and Plasticizers Additives from Natural Sources for Polymers Formulation. *Polymers*. MDPI January 1, 2023. <https://doi.org/10.3390/polym15010006>.
- (15) Dixit, D.; Pal, R.; Kapoor, G.; Stabenau, M. Lightweight Composite Materials Processing. In *Lightweight Ballistic Composites: Military and Law-Enforcement Applications: Second Edition*; Elsevier Inc., 2016; pp 188–200. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100406-7.00006-4>.
- (16) M. Silverstein, R.; X. Webster, F.; J. Kiemle, D.; L. Bryce, D. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 8 edition.; Hoboken, N., John Wiley and Sons, I., Eds.; Wiley; N: New York, 2014.
- (17) *Polyglycols for Industrial Use — Determination of Hydroxyl Number — Phthalic Anhydride Esterification Method*; 1981. <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fec2b0c2-2da8-4edb-9f05->.
- (18) McMurry, J. *Química Orgánica, 7a. Edición*, 7th ed.; Cervantes González, S. R., Ed.; Cengage Learning Editores, S.A.: México, 2008.
- (19) CEM Corporation. *Theory of Microwave Heating for Organic Synthesis*. https://cem.com/microwave-chemistry/theory?__store=en&__from_store=de (accessed 2024-04-17).
- (20) Mateo Sanz, J. Maria. *Estadística Práctica Pas a Pas*; Publicacions URV, Ed.; Publicacions de la Universitat Rovira i Virgili, Xarxa Vives, UNE: Tarragona, 2011.
- (21) Fernández Álvarez, J. M. *La Estadística En Química Analítica*; Pamplona, Espanya, 2001. <https://dadun.unav.edu/bitstream/10171/27822/1/2001-Estad%C3%ADstica%20en%20QA.pdf> (accessed 2024-05-03).
- (22) CEM Corporation. Discover 2.0 - Microwave Synthesizer. CEM Corporation January 21, 2021, pp 1–80.

10. ANNEX

10.1 ANNEX 1

Distribución t de Student

Contiene los valores de t tales que $\frac{\alpha}{2} = P(t_v \geq t)$, donde v son los Grados de Libertad



	$\alpha/2$												
	0,0005	0,001	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1	0,2	0,25	0,3	0,4	0,45	0,475
1	636,619	318,309	63,657	31,821	12,706	6,314	3,078	1,376	1,000	0,727	0,325	0,158	0,079
2	31,599	22,327	9,925	6,965	4,303	2,920	1,886	1,061	0,816	0,617	0,289	0,142	0,071
3	12,924	10,215	5,841	4,541	3,182	2,353	1,638	0,978	0,765	0,584	0,277	0,137	0,068
4	8,610	7,173	4,604	3,747	2,776	2,132	1,533	0,941	0,741	0,569	0,271	0,134	0,067
5	6,869	5,893	4,032	3,365	2,571	2,015	1,476	0,920	0,727	0,559	0,267	0,132	0,066
6	5,959	5,208	3,707	3,143	2,447	1,943	1,440	0,906	0,718	0,553	0,265	0,131	0,065
7	5,408	4,785	3,499	2,998	2,365	1,895	1,415	0,896	0,711	0,549	0,263	0,130	0,065
8	5,041	4,501	3,355	2,896	2,306	1,860	1,397	0,889	0,706	0,546	0,262	0,130	0,065
9	4,781	4,297	3,250	2,821	2,262	1,833	1,383	0,883	0,703	0,543	0,261	0,129	0,064
10	4,587	4,144	3,169	2,764	2,228	1,812	1,372	0,879	0,700	0,542	0,260	0,129	0,064
11	4,437	4,025	3,106	2,718	2,201	1,796	1,363	0,876	0,697	0,540	0,260	0,129	0,064
12	4,318	3,930	3,055	2,681	2,179	1,782	1,356	0,873	0,695	0,539	0,259	0,128	0,064
13	4,221	3,852	3,012	2,650	2,160	1,771	1,350	0,870	0,694	0,538	0,259	0,128	0,064
14	4,140	3,787	2,977	2,624	2,145	1,761	1,345	0,868	0,692	0,537	0,258	0,128	0,064
15	4,073	3,733	2,947	2,602	2,131	1,753	1,341	0,866	0,691	0,536	0,258	0,128	0,064
16	4,015	3,686	2,921	2,583	2,120	1,746	1,337	0,865	0,690	0,535	0,258	0,128	0,064
17	3,965	3,646	2,898	2,567	2,110	1,740	1,333	0,863	0,689	0,534	0,257	0,128	0,064
18	3,922	3,610	2,878	2,552	2,101	1,734	1,330	0,862	0,688	0,534	0,257	0,127	0,064
19	3,883	3,579	2,861	2,539	2,093	1,729	1,328	0,861	0,688	0,533	0,257	0,127	0,064
20	3,850	3,552	2,845	2,528	2,086	1,725	1,325	0,860	0,687	0,533	0,257	0,127	0,063
21	3,819	3,527	2,831	2,518	2,080	1,721	1,323	0,859	0,686	0,532	0,257	0,127	0,063
22	3,792	3,505	2,819	2,508	2,074	1,717	1,321	0,858	0,686	0,532	0,256	0,127	0,063
23	3,768	3,485	2,807	2,500	2,069	1,714	1,319	0,858	0,685	0,532	0,256	0,127	0,063
24	3,745	3,467	2,797	2,492	2,064	1,711	1,318	0,857	0,685	0,531	0,256	0,127	0,063
25	3,725	3,450	2,787	2,485	2,060	1,708	1,316	0,856	0,684	0,531	0,256	0,127	0,063
26	3,707	3,435	2,779	2,479	2,056	1,706	1,315	0,856	0,684	0,531	0,256	0,127	0,063
27	3,690	3,421	2,771	2,473	2,052	1,703	1,314	0,855	0,684	0,531	0,256	0,127	0,063
28	3,674	3,408	2,763	2,467	2,048	1,701	1,313	0,855	0,683	0,530	0,256	0,127	0,063
29	3,659	3,396	2,756	2,462	2,045	1,699	1,311	0,854	0,683	0,530	0,256	0,127	0,063
30	3,646	3,385	2,750	2,457	2,042	1,697	1,310	0,854	0,683	0,530	0,256	0,127	0,063
31	3,633	3,375	2,744	2,453	2,040	1,696	1,309	0,853	0,682	0,530	0,256	0,127	0,063
32	3,622	3,365	2,738	2,449	2,037	1,694	1,309	0,853	0,682	0,530	0,255	0,127	0,063
33	3,611	3,356	2,733	2,445	2,035	1,692	1,308	0,853	0,682	0,530	0,255	0,127	0,063
34	3,601	3,348	2,728	2,441	2,032	1,691	1,307	0,852	0,682	0,529	0,255	0,127	0,063
35	3,591	3,340	2,724	2,438	2,030	1,690	1,306	0,852	0,682	0,529	0,255	0,127	0,063
α	0,001	0,002	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	0,9	0,95

10.2 ANNEX 2

PRODUCTE	Matèria prima 1 (%)	Matèria prima 2 (%)	OE (%)	OP (%)
POLIOL 1	15,4 Monopropilenglicol	-	57,9	26,7
POLIOL 2	7,3 Monopropilenglicol	-	76,9	15,8
POLIOL 3	8,55 POLIOL 1	-	70,51	20,94
POLIOL 4	20,94 Glicerina	-	79,02	-
ETOXILAT 1	28,55 EXAAL 10	-	71,45	-
ETOXILAT 2	52,20 Alcohol C16-C18	-	46,8	-
ETOXILAT 3	24,75 Oli de coco	16 Glicerina	59,25	-
ETOXILAT 4	31,5 Oli de ricí	0,91 Glicerina	67,59	-
ETOXILAT 5	35,2 EXAAL 13	-	64,8	-
ETOXILAT 6	39,10 Alcohol C ₁₁ -C ₁₆	-	60,9	-
ETOXILAT 7	37,50 Alcohol C ₁₁ -C ₁₆	-	62,5	-
ETOXILAT 8	69,50 Alcohol C ₁₂ -C ₁₄	-	30,5	-
ETOXILAT 9	38,60 Alcohol C ₁₂ -C ₁₄	-	61,4	-
ETOXILAT 10	38,2 2-Etilhexanol	-	61,3	-
ETOXILAT 11	15,64 Trietanolamina	-	84,36	-
ETOXILAT 12	40 EXAAL 1315LE	-	60	-
ETOXILAT 13	69,7 ETOXILAT 6	-	-	30,3
ETOXILAT 14	17,4 Glicerina	15,5 Triglicerids	66,7	-

10.3 ANNEX 3



GRAU EN QUÍMICA

Annex 3

Treball de Fi de Grau

AUTORITZACIÓ

per al dipòsit de la memòria del Treball de Fi de Grau
per a la seva avaluació i defensa

Nom de l'alumne/a: Maria Velasco Gascón

Títol del TFG: Optimització d'un mètode per la determinació de l'índex d'hidroxil en poliols i derivats etoxilats mitjançant tecnologia de microones

Nom del director/a del treball: Juan José Cid Martín

Data: 10 / 06 / 2024

Signatura:

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'Juan José Cid Martín', on a light-colored background.

Nom del/de la tutor/a acadèmic/a (si s'escau):

Data:

Signatura: **Juan Carlos Ronda Bargalló - DNI 39666778N (TCAT)**
Firmado digitalmente por Juan Carlos Ronda Bargalló - DNI 39666778N (TCAT)
Fecha: 2024.06.11 09:51:09 +02'00'