



UNIVERSITAT  
ROVIRA I VIRGILI  
Facultat de Química



# **Síntesi i caracterització de les propietats fisicoquímiques de tensioactius no-iònics: estudi de la influència de la ramificació de la cadena alcohòlica i el grau d'etoxilació-propoxilació**

Treball fi de grau

GRAU EN QUÍMICA

*Curs 2024-2025*

*Data: 15 de juny de 2025*

*Autor/a: Aida Frixach Bosquet*

*Tutor/a professional: Anton Cunillera Martín*

*Tutor/a acadèmic/a: Joan Carles Ronda Bargalló*



# TAULA DE CONTINGUTS

ABSTRACT .....	4
RESUM .....	4
<b>1 OBJECTIUS.....</b>	<b>5</b>
<b>2 INTRODUCCIÓ .....</b>	<b>5</b>
2.1 C12-C15 (N).....	7
2.2 1-ISOTRIDECANOL (T) .....	7
2.3 2-PROPIL-1-HEPTANOL (P) .....	7
2.4 ÒXID D'ETILÈ.....	8
2.5 ÒXID DE PROPILÈ .....	8
2.6 REACCIONS D'ETOXILACIÓ I DE PROPOXILACIÓ .....	9
2.7 EQUIP I SISTEMA DEL REACTOR.....	13
2.8 ETAPES DEL PROCÉS DE FABRICACIÓ .....	14
<b>3 CARACTERITZACIÓ FÍSICOQUÍMICA DELS COMPOSTOS POLIETOXILATS I POLIPROPOXILATS.....</b>	<b>16</b>
3.1 TENSIÓ SUPERFICIAL .....	16
3.2 PUNT DE TERBOLESA .....	16
3.3 ÍNDEX D'HIDROXILS.....	17
3.4 VISCOSITAT CINEMÀTICA.....	18
3.5 pH .....	18
3.6 VALOR DEL BALANÇ HIDROFÍLIC-LIPOFÍLIC.....	18
3.7 PODER ESCUMANT .....	19
3.8 SOLUBILITAT .....	19
3.9 PUNT DE GELIFICACIÓ.....	19
3.10 PODER HUMECTANT (TEST DE DRAVES) .....	20
3.11 DEMANDA BIOLÒGICA D'OXIGEN (DBO) .....	20
<b>4 EXPERIMENTACIÓ.....</b>	<b>21</b>
4.1 PERFILS DE SEGURETAT DE PRODUCTES .....	21
4.2 TENSIÓ SUPERFICIAL .....	22

4.3	PUNT DE TERBOLESA .....	22
4.4	ÍNDEX D'HIDROXIL .....	22
4.5	VISCOSITAT CINEMÀTICA.....	26
4.6	pH .....	26
4.7	VALOR DEL BALANÇ HIDROFÍLIC-LIPOFÍLIC .....	26
4.8	PODER ESCUMANT .....	27
4.9	SOLUBILITAT .....	27
4.10	PUNT DE GELIFICACIÓ.....	27
4.11	PODER HUMECTANT (TEST DE DRAVES) .....	28
4.12	DEMANDA BIOLÒGICA D'OXIGEN (DBO) .....	29
5	RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	30
5.1	TENSIÓ SUPERFICIAL .....	30
5.2	PUNT DE TERBOLESA .....	33
5.3	ÍNDEX D'HIDROXIL .....	34
5.4	VISCOSITAT CINEMÀTICA.....	35
5.5	pH .....	36
5.6	VALOR DEL BALANÇ HIDROFÍLIC-LIPOFÍLIC .....	36
5.7	PODER ESCUMANT .....	37
5.8	SOLUBILITZACIÓ .....	38
5.9	PUNT DE GELIFICACIÓ .....	39
5.10	PODER HUMECTANT (TEST DE DRAVES) .....	39
5.11	DEMANDA BIOLÒGICA D'OXIGEN (DBO) .....	40
6	CONCLUSIONS .....	42
7	BIBLIOGRAFIA .....	44
8	ANNEXOS .....	47

## **ABSTRACT**

Ethoxylated alcohols are non-ionic surfactants with outstanding performance. Surfactants reduce equilibrium surface tension, exhibit good wettability and provide excellent emulsifying performance, making them suitable for specific applications. In this work, a new series of branched ethoxylate and propoxylate non-ionic surfactants are synthesized using 2-propylheptanol and 1-isotridecanol with different ethylene oxide (EO) and propylene oxide (PO) additions numbers, using KOH as a catalyst. Furthermore, the physicochemical properties and application performance of these alcohols are systematically investigated according to the different EO and PO additions. A comprehensive analysis of their surfactant properties is carried out, comparing viscosity, dynamic surface tension, foaming properties and wetting power among the surfactants produced. Additionally, surface activity parameters such as surface tension, the critical micelle concentrations (CMC) are determined.

## **RESUM**

Els alcohols etoxilats són tensioactius no-iònics amb unes prestacions excel·lents. Els tensioactius redueixen la tensió superficial d'equilibri, presenten una bona humectabilitat i un extraordinari poder emulsionant, cosa que els fa adequats per a aplicacions específiques. En aquest treball, se sintetitza una sèrie de tensioactius no iònics ramificats (etoxilats i propoxilats) utilitzant 2-propil-1-heptanol i 1-isotridecanol amb diferents proporcions d'òxid d'etilè (OE) i òxid de propilè (OP) emprant KOH com a catalitzador. S'investiguen sistemàticament les propietats fisicoquímiques i les prestacions en aplicacions d'aquests alcohols segons el percentatge d'òxid d'etilè i òxid de propilè. Es duu a terme una anàlisi completa de les seves propietats com a tensioactius, comparant entre els tensioactius creats la seva viscositat, tensió superficial dinàmica, propietats de formació d'escuma i poder humectant. A més, es determinen paràmetres d'activitat superficial com la tensió superficial i la concentració micel·lar crítica (CMC).

# 1 OBJECTIUS

A continuació, es presenten els objectius principals que han guiat el desenvolupament del present estudi:

1. Sintetitzar tensioactius no-iònics (etoxilats i propoxilats) a partir d'una mescla d'alcohols  $C_{12}$ - $C_{15}$ , d'1-isotridecanol i de 2-propil-1-heptanol.
2. Caracteritzar les propietats fisicoquímiques dels tensioactius.
3. Comparar les propietats entre els diferents tensioactius sintetitzats en funció del grau de ramificació de l'alcohol iniciador i del grau d'etoxilació i propoxilació.
4. Relacionar l'estructura química dels tensioactius amb el seu comportament físic i funcional per entendre com les ramificacions i l'addició d'OE i OP afecta les seves propietats.

# 2 INTRODUCCIÓ

Els tensioactius són compostos que tenen la capacitat de reduir la tensió superficial entre dues fases, ja sigui dos líquids, un líquid i un sòlid o un líquid i un gas. Els tensioactius tenen una estructura amfifílica, és a dir, consten d'una part hidrofòbica i d'una hidròfila (vegeu **Figura 1**). Aquest tipus d'estructura els permet interactuar a la interfície entre dues fases immiscibles com ara l'aigua i l'oli, fet que permet que es barregin fàcilment, i és per això que la seva aplicació principal és la fabricació de detergents i sabons. Quan el tensioactiu se solubilitza amb aigua es formen micel·les, unes agrupacions en què les parts hidrofòbiques s'allunyen de l'aigua orientant-se cap a l'interior mentre que les parts hidròfiles miren cap a fora, encapsulant la brutícia a l'interior de la micel·la, permetent dispersar-ne les partícules. Les seves aplicacions van des de la neteja domèstica fins a l'àmbit farmacèutic.

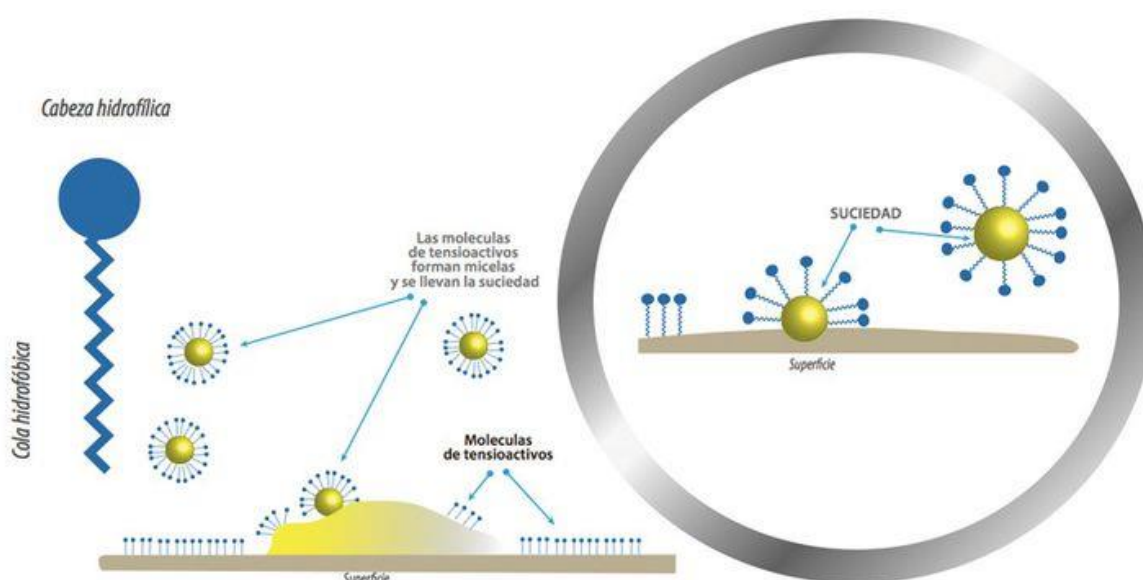


Figura 1. Imatge representativa de l'acció dels tensioactius. <sup>1</sup>

Hi ha diversos tipus de tensioactius<sup>2</sup>: aniònics, catiònics, no iònics i amfòters. Per una banda, els tensioactius aniònics són aquells que tenen una càrrega negativa al cap hidròfil i són excel·lents netejadors i desgreixants així com econòmics i habituals. Un exemple en seria el Lauril Sulfat Sòdic (conegut en anglès com *Sodium Lauryl Sulfate*, SLS), que es troba en xampús, gels de bany, pasta de dents i detergents per la roba. Per l'altra banda, els tensioactius catiònics es caracteritzen per tenir càrrega positiva. La presència d'aquesta càrrega els facilita interactuar amb superfícies de càrrega negativa com les fibres tèxtils. Així doncs, els usos més típics són suavitzants, desinfectants i antisèptics. Els tensioactius no iònics tenen càrrega neutra i presenten una gran estabilitat enfront del pH, però són menys propensos a formar escuma. Per aquest motiu, els usos més comuns d'aquest tipus de tensioactius són la cosmètica, la neteja, productes per nadons o herbicides. En últim lloc, els amfòters tenen càrrega variable segons el pH, provocant una gran compatibilitat per molts altres tensioactius, cosa que permet reduir la irritació que poden causar altres netejadors. Aquesta propietat fa que sovint s'utilitzin en xampús capil·lars, per tal de millorar-ne la tolerància i compatibilitat amb el cuir cabellut.

Una de les empreses destacades en el desenvolupament de tensioactius no-iònics és IQOXE (*Indústries Químicas de Óxido de Etileno, S.A.*), una empresa química amb seu al Polígon Sud de Tarragona, Espanya. Inicialment, es va establir l'any 1964 amb el nom d'IQA (*Indústries Químicas Asociadas*) i a dia d'avui és una de les 33 companyies del sector químic que constitueixen l'AEQT. L'Associació Empresarial Química de Tarragona (AEQT) es va constituir el 1977 i IQOXE en forma part des de la seva creació. IQOXE va començar a produir òxid d'etilè com a producte principal l'any 1982, període en què es tanca la planta d'etilè i octanol a causa de la competència amb la refinaria Dow-Repsol. Actualment, IQOXE és l'única empresa productora d'òxid d'etilè a Espanya. La seva activitat se centra principalment en la producció d'òxid d'etilè, un compost clau utilitzat en la creació de productes com polietilè, glicols i altres derivats, productes químics usats en una àmplia varietat d'indústries, incloent-hi la indústria tèxtil, de plàstics, automòbil i farmacèutica. A més, produeixen productes "specialties" que s'exporten a entitats col·laboradores i clients. IQOXE produeix anualment 120.000 tones d'òxid d'etilè i 45.000 tones de derivats. Té una capacitat de 140.000 tones anuals i el 50% de la seva producció està destinada en la fabricació de glicols etilènics.

Els tensioactius no iònics es fabriquen habitualment mitjançant dues reaccions de gran interès industrial: reaccions d'etoxilació i/o propoxilació. En l'àmbit tècnic, diversos estudis han demostrat que les propietats fisicoquímiques d'aquests tensioactius poden variar significativament en funció de la naturalesa de la cadena alcohòlica, el grau de ramificació o la posició del grup hidroxil així com del nombre d'unitats d'OE i d'OP incorporades. En aquest estudi es comprova que l'extensió de la cadena d'òxid d'etilè i la presència d'òxid de propilè contribueix de manera substancial en el comportament a la interfície, influenciant tant la tensió superficial com la capacitat d'humectació. Aquestes característiques són determinants per a la seva eficàcia en aplicacions específiques, com ara formulacions de neteja o sectors com la construcció, l'agricultura o la indústria química.

L'interès en la formulació d'un tensioactiu biodegradable ha anat creixent en els darrers anys, afavorint la recerca de formulacions amb millor perfil de biodegradabilitat i menor impacte mediambiental<sup>3,4</sup>. Aquest context ha propiciat una recerca contínua de matèries primeres alternatives que siguin tan sostenibles com econòmicament viables, i que alhora compleixin els requisits funcionals i de seguretat. És per això que aquest paràmetre respecte a biodegradabilitat i viabilitat econòmica s'ha tingut en compte a l'hora d'escollir els alcohols que, posteriorment, seran etoxilats.

En aquest estudi es mesuren i comparen diverses propietats fisicoquímiques de 7 productes diferents, tots ells tensioactius no-iònics basats en alcohols etoxilats-propoxilats. Concretament, s'inclou un alcohol lineal C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> (N) amb més de 7 equivalents d'OE (a partir d'ara N7), així com un alcohol primari lineal lleugerament ramificat (1-isotridecanol) (T) en diferents graus d'etoxilació i propoxilació: 3OE, 6OE i una combinació de 3OE-2OP (a partir d'ara T3, T6 i T3-2, respectivament). En últim lloc, també s'ha inclòs un alcohol secundari ramificat (2-propil-1-heptanol) (P) amb les mateixes variants d'etoxilació: 3OE, 6OE i 3OE-2OP (a partir d'ara P3, P6 i P3-2, respectivament). Aquests tipus d'alcohols s'han seleccionat amb l'objectiu d'avaluar l'efecte de la ramificació de la cadena alcohòlica així com la influència del nombre d'unitats d'òxid d'etilè i l'efecte de l'addició de l'òxid de propilè sobre les propietats fisicoquímiques dels tensioactius finals.

## 2.1 C12-C15 (N)

El N és una mescla d'alcohols primaris lineals d'1-dodecanol a 1-pentadecanol (C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>). Aquest alcohol ha estat escollit per la seva estructura no ramificada, però també per la biodegradabilitat. Segons un estudi de *Mobil Oil Corporation*<sup>5</sup>, aquest presenta una biodegradabilitat del 59% en 28 dies. Tot i això, el llindar per considerar un compost totalment biodegradable és superior al 60%, de forma que no es pot considerar completament biodegradable. A més, és molt tòxic per l'activitat aquàtica, provocant efectes nocius a llarg termini en medis aquàtics.

## 2.2 1-ISOTRIDECANOL (T)

Es tracta d'un alcohol gras, més concretament d'un alcohol primari lineal, amb 13 carbonis (C<sub>13</sub>). L'aplicació industrial de l'etoxilació d'aquest alcohol mono-funcional es justifica per la millora del poder de neteja dels detergents, ja que augmenta tant la humectació com l'emulsificació. A més, la seva elevada biodegradabilitat el fa especialment atractiu per la indústria. Estudis de l'ECHA conclouen que l'1-isotridecanol és biodegradable en un 75% durant 28 dies<sup>6</sup>. A més, presenta una gran estabilitat a la hidròlisi i oxidació, la qual cosa afavoreix la durabilitat del producte final.

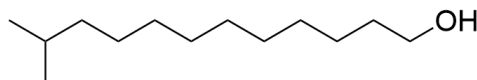


Figura 2. Estructura del 1-isotridecanol.

## 2.3 2-PROPIL-1-HEPTANOL (P)

El 2-propil-1-heptanol és un alcohol gras mono-funcional de cadena ramificada (alcohol primari) amb un grup propil en el segon carboni. De la mateixa manera que l'alcohol N i l'1-isotridecanol, aquest és conegut per la seva baixa volatilitat i viscositat moderada; propietats que justifiquen les seves aplicacions principals, des de dissolvent fins a tensioactiu.

Aquest alcohol ha estat escollit per la fabricació de tensioactius a causa de la baixa toxicitat i bona biodegradabilitat quan s'utilitza de forma etoxilada. Assajos realitzats per ECHA<sup>7</sup> (*European Chemicals Agency*) posen de manifest que el 2-propilheptanol fou biodegradable en un 50% en les condicions de les proves realitzades<sup>8</sup>. Així doncs, com la seva biodegradabilitat no supera el 60% com el N, es considera parcialment biodegradable.

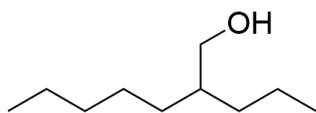


Figura 3. Estructura del 2-propil-1-heptanol.

## 2.4 ÒXID D'ETILÈ

L'òxid d'etilè (OE) és el compost resultant de l'oxidació de l'etè.<sup>9</sup> També conegut com a 1,2-epoxietà, és un gas incolor, inflamable a temperatura ambient i molt reactiu.

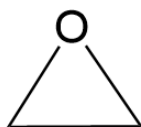


Figura 4. Estructura de l'òxid d'etilè.

L'òxid d'etilè és una matèria primera essencial en la indústria química. Aquest compost és reconegut principalment pel seu paper en la producció d'etilenglicol, un ingredient dels anticongelants, però que també es fa servir per produir una gran varietat de productes, com ara polímers (com el polietilenglicol), derivats farmacèutics i cosmètics, entre altres. A més, es fa servir com a desinfectant i esterilitzant en aplicacions industrials. No obstant això, l'òxid d'etilè també és cancerigen, altament tòxic i inflamable, i per això s'ha de manipular amb precaució.

L'òxid d'etilè té un grup epòxid (un anell de tres baules amb oxigen) amb una elevada tensió angular, el qual li confereix una elevada reactivitat, fent que sigui una molècula fàcilment atacable per grups nucleòfils, provocant l'obertura de l'anell epòxid.

Aquesta activitat química el converteix en una molècula molt útil per la síntesi i fabricació de derivats etoxilats, però aquesta forta reactivitat pot donar lloc a reaccions potencialment perilloses i descontrolades (*runaways*<sup>1</sup>) si no s'actua amb les precaucions i mesures adequades.

## 2.5 ÒXID DE PROPILÈ

L'òxid de propilè<sup>10</sup> (OP) és un líquid volàtil, incolor i inflamable que es produeix principalment a partir de la reacció d'epoxidació del propilè.

---

<sup>1</sup> S'anomena *runaway* a un procés exotèrmic descontrolat que es dona durant una reacció química. Aquest fenomen succeeix quan una reacció química pateix un augment de temperatura i/o pressió de manera no controlada. Els motius d'aquest descontrol són diversos, però generalment es deu a causa d'errors operatius, fallada de control o condicions de funcionament incorrectes. Aquest tipus de reacció és molt perillosa i comporta conseqüències greus com explosions o altres danys importants a la planta, perills per a la seguretat del personal, emissions tòxiques...<sup>11</sup>

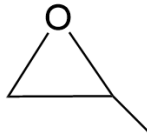


Figura 5. Estructura de l'òxid de propilè.

Entre els diferents agents oxidants utilitzats en la transformació del propilè, destaca l'ús d'hidroperòxids orgànics, com l'hidroperòxid de ciclohexil. L'epoxidació mitjançant hidroperòxid de ciclohexil es realitza en presència d'un catalitzador basat en metalls de transició, que facilita la transferència d'un àtom d'oxigen des de l'agent oxidant al doble enllaç del propilè. La reacció global és representada de la següent manera:

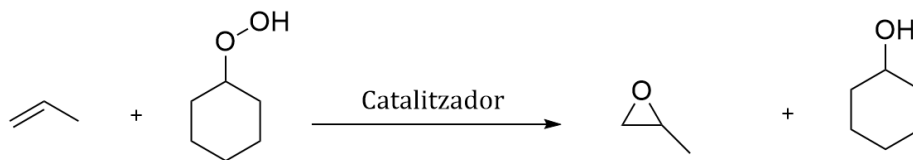


Figura 6. Reacció d'epoxidació del propilè mitjançant hidroperòxid de ciclohexil.

L'òxid de propilè és un compost de gran importància industrial, ja que s'utilitza com a matèria primera per la producció d'un elevat nombre de materials comercials, com ara els glicols propilètics o els polièters poliols.

## 2.6 REACCIONS D'ETOXILACIÓ I DE PROPOXILACIÓ

La importància industrial de les reaccions d'etoxilació i propoxilació rau principalment en la producció de tensioactius no iònics i polímers. Aquestes reaccions, que consisteixen en l'obertura d'anell de l'òxid d'etilè (OE) o d'òxid de propilè (OP) per una molècula iniciadora, com pot ser un alcohol o una amina, solen dur-se a terme amb l'ajuda d'un catalitzador alcalí com l'hidròxid de potassi (KOH) o catalitzadors com àcids de Lewis o àcids forts. Segons el tipus de catalitzador emprat, la catàlisi que es duu a terme és o bé catàlisi àcida o catàlisi bàsica.

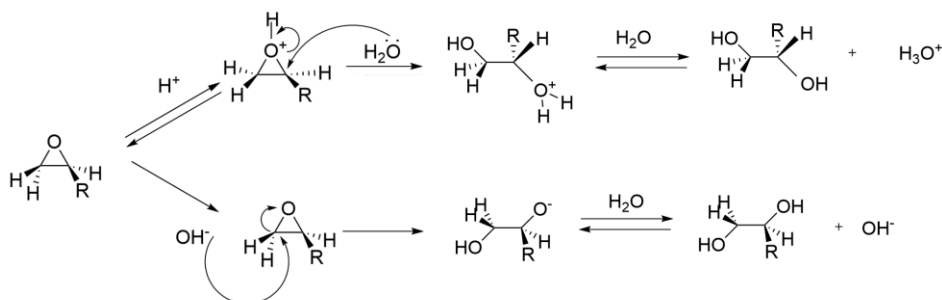


Figura 7. Mecanisme de reacció de catàlisi bàsica i catàlisi àcida.

L'obertura dels epòxids difereix significativament segons el medi. Tal com es mostra a la figura anterior, si el catalitzador és un àcid, el mecanisme que té lloc és una catàlisi àcida. En aquest cas, predominarà l'atac en què el nucleòfil atacarà la posició de l'OE/OP més substituïda (obertura d'anell anormal), seguint el mecanisme superior representat a la **Figura 7**. En canvi, si el catalitzador és una base, el mecanisme correspon a una catàlisi bàsica, en la qual l'atac nucleofílic es dirigeix preferentment a la posició menys substituïda (obertura d'anell normal), com mostra el mecanisme inferior de la **Figura 7**.

En catàlisi àcida, la protonació de l'epòxid augmenta el caràcter electrofílic del sistema i fa més favorable la ruptura de l'anell. En aquest cas, el nucleòfil ataca mitjançant un mecanisme en el qual es forma un estat de transició amb caràcter de carbocatió. Tot i que no es forma un carbocatió, l'estat de transició té una càrrega parcial positiva al carboni atacat. Per això, el nucleòfil tendeix a atacar el carboni més substituït, ja que aquest pot estabilitzar millor la càrrega positiva (per efectes d'hiperconjugació i efectes inductius).

En catàlisi bàsica, l'atac nucleòfil es produeix mitjançant un mecanisme  $S_N2$  (Substitució Nucleòfila Bimolecular), és a dir, un atac directe del nucleòfil a un carboni del grup epòxid, amb una ruptura de l'enllaç C-O. Atès que el mecanisme  $S_N2$  està condicionat pels efectes estèrics, el nucleòfil ataca preferentment el carboni menys substituït de l'epòxid perquè ofereix menys impediment estèric i facilita l'aproximació del nucleòfil.

### 2.6.1 CATÀLISI ÀCIDA vs. CATÀLISI BÀSICA

La catàlisi més habitual és la bàsica<sup>11</sup>. En aquest cas, el catalitzador de la reacció acostuma a ser un hidròxid alcalí (KOH o NaOH) o bé alcòxids metàl·lics (com el metòxid de sodi). En comparació amb la catàlisi àcida la velocitat de la reacció és major però pot causar una distribució de pesos moleculars més àmplia.

La catàlisi àcida, en canvi, utilitza àcids de Lewis o àcids forts com a catalitzadors. Tot i que aquest tipus de catàlisi és de cinètica lenta, és útil quan l'objectiu és obtenir un producte amb estructura controlada com poden ser copolímers OE/OP. El desavantatge d'aquesta és la generació de més subproductes així com la sensibilitat a la humitat i a impureses.<sup>12,13</sup>

### 2.6.2 CONDICIONS DE LES REACCIONS I REACTOR

A IQOXE, ambdues reaccions (etoxilació i propoxilació) es duen a terme en reactors amb agitació constant (600 rpm en el cas del reactor pilot), on el catalitzador i l'iniciador ja estan escalfats i en un percentatge d'aigua reduït. Les temperatures de reacció són d'entre 140 i 170 °C per a l'etoxilació i 110-140 °C per la propoxilació.

A causa de l'exotèrmia d'aquestes reaccions, és important estudiar-ne la cinètica pel que fa a la velocitat de les reaccions que tenen lloc i la solubilitat de l'OE i el OP en la mescla en funció de la temperatura<sup>14</sup>.

### 2.6.3 CARACTERÍSTIQUES DE L'ETOXILACIÓ I LA PROPOXILACIÓ

La reacció d'etoxilació és més ràpida en comparació amb la de propoxilació, amb una relació de percentatge d'OE a alcohols primaris superior a l'addició d'OP a alcohols secundaris.<sup>14</sup>

En compostos etoxilats-propoxilats, l'ordre d'addició d'ambdós afecta tant a la cinètica de la reacció com a les propietats del producte final. En els casos en què la propoxilació es realitza abans de l'etoxilació, s'aconsegueix augmentar la hidrofobicitat del compost inicial (l'iniciador). En el cas contrari, si l'etoxilació és prèvia a la propoxilació, es modifiquen les característiques de formació d'escuma en el producte final<sup>12</sup>.

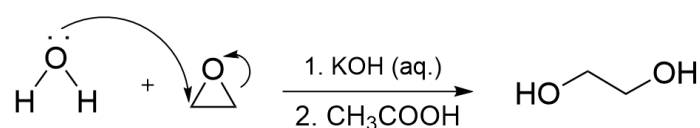
### 2.6.4 CONDICIONS DE TREBALL I SEGURETAT

Donat que l'OE és explosiu, és necessari treballar en una atmosfera amb un 60% de nitrogen per evitar generar una mescla explosiva dintre del medi de reacció. Durant el projecte s'ha tingut en compte els paràmetres que poden afectar la pressió del sistema com la pressió de nitrogen introduïda a l'inici de la reacció, la temperatura de reacció, així com la quantitat de producte dintre del reactor per assegurar que l'atmosfera d'OE no supera el límit crític durant tot el procés.

### 2.6.5 CATÀLISI BÀSICA I INICIACIÓ DE LA REACCIÓ

En aquest estudi, s'ha emprat la catàlisi bàsica per la creació dels tensioactius no-iònics. En aquest cas, una determinada quantitat de catalitzador (solució KOH al 50%) es mescla amb l'iniciador, que en aquest cas serà un alcohol gras, és a dir, una molècula hidrofòbica que conté un grup polar amb un hidrogen actiu. Així s'utilitza la catàlisi bàsica per a obtenir grups alcoholats més reactius a partir dels alcohols (vegeu la **Figura 11**).

Donat que la solució de catalitzador és en base aquosa, cal eliminar l'aigua mitjançant una deshidratació prèvia per tal d'evitar reaccions secundàries no desitjades, com la formació de monoetilenglicol (MEG)<sup>11</sup> tal com mostra la **Figura 8**:



*Figura 8. Reacció de formació del monoetilenglicol (MEG) a partir d'aigua i òxid d'etilè.*

La formació de MEG desencadena una sèrie de reaccions que generen productes secundaris no desitjats i que, en el producte final, actuen com a impureses, com poden ser DEGs o PEGs (vegeu **Figura 9 i 10**).

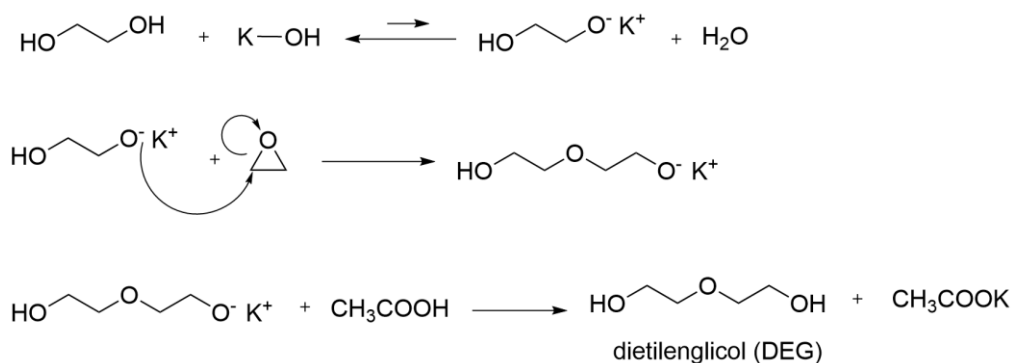


Figura 9. Reacció de formació del dietilenglicol (DEG) a partir del MEG.

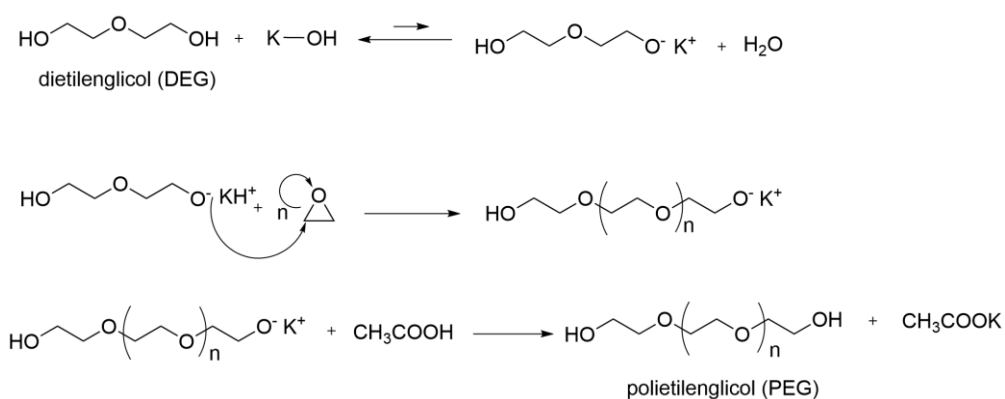


Figura 10. Reacció de formació del polietilenglicol (PEG) a partir del DEG.

### 2.6.6 MECANISME DE REACCIÓ CATALITZADA PER BASES

La polimerització de l'OE i o OP catalitzada per bases és una reacció d'obertura d'anell en la qual, la primera etapa (iniciació) es produeix amb un mecanisme SN<sub>2</sub> (Substitució Nucleòfila Bimolecular), seguit d'altres passos de reacció de propagació que es produeix a través del mateix mecanisme. La polimerització es dona per finalitzada amb la neutralització del producte. El mecanisme de reacció descrit es resumeix a continuació:

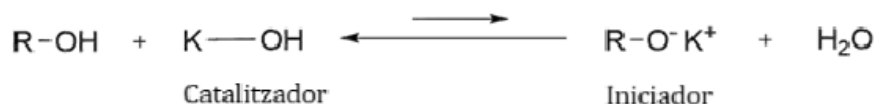


Figura 11. Reacció de catàlisi bàsica d'un alcohol amb funcionalitat 1 per produir el corresponent alcoholat i aigua.

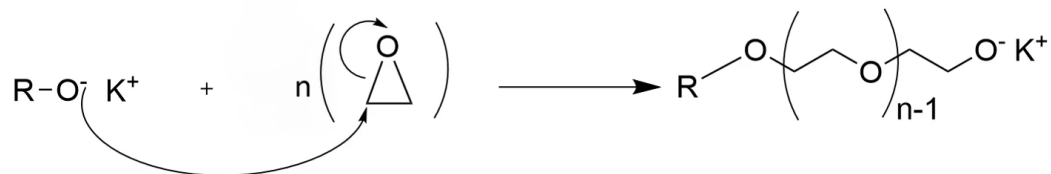


Figura 12. Reacció d'etoxilació.

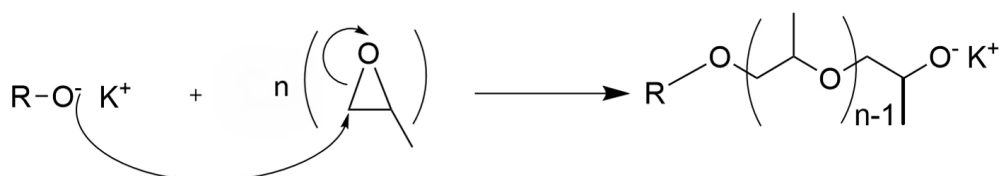


Figura 13. Reacció de propoxilació.

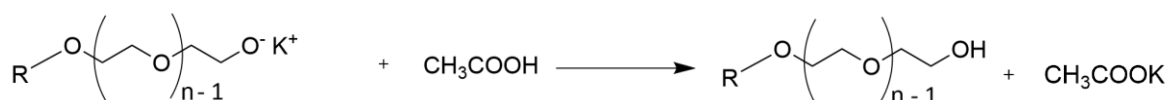


Figura 14. Reacció de neutralització amb àcid acètic per formar l'alcohol polietoxilat.

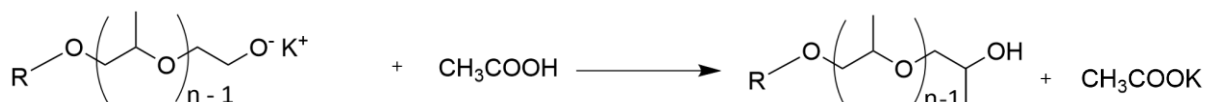


Figura 15. Reacció de neutralització amb àcid acètic per formar l'alcohol polipropoxilat.

## 2.7 EQUIP I SISTEMA DEL REACTOR

### 2.7.1 CARACTERÍSTIQUES DEL REACTOR

Els tensioactius d'aquest estudi s'han sintetitzat en un reactor pilot de tipus *batch* (reactor discontinu) amb capacitat de 2 litres i pressió fins a 131 bars. El sistema compta amb un control dinàmic de temperatura, operatiu en un rang de temperatures de -40 °C a 200 °C, que actua mitjançant una camisa de 0.352L que cobreix el reactor. El reactor també disposa de diversos panells de control:

- Controlador que mostra la pressió i temperatura dins el reactor.
- Controlador per regular la intensitat d'agitació (d'1 a 600 rpm).
- Disc de ruptura amb una pressió mínima de ruptura de 60 bars.

Els detalls del model del reactor i dels controladors no s'esmenten per confidencialitat.

## 2.7.2 SISTEMA DE SUBMINISTRAMENT I CONTROL

El reactor disposa de diversos sistemes de conducció de fluids, els quals es descriuen a continuació:

### 2.7.2.1 LÍNIA DE BUIT I VENTEIG

La línia de buit permet crear una pressió negativa a l'interior del reactor, fent possible la introducció de substàncies a l'interior perquè aquestes segueixin el gradient de pressió, és a dir, des d'una pressió superior (exterior) a una inferior (interior). Aquesta via permet introduir el catalitzador, l'iniciador. A més a més, el sistema de buit és indispensable per poder deshidratar el sistema iniciador, així com eliminar els compostos volàtils del producte final.

Per altra banda, la mateixa línia està connectada amb la línia de venteig, dissenyada per alliberar pressions, siguin controlades o per evitar situacions descontrolades com *runaways*.

### 2.7.2.2 LÍNIA D'ENTRADA D'OE/OP

Aquesta via controlada per una vàlvula de pas i d'una micromètrica permet l'entrada d'òxid d'etilè i de propilè en petites quantitats, de manera controlada, assegurant un flux lent i constant. Per eliminar l'OE/OP restant de la línia i evitar-ne l'acumulació un cop acabada la reacció, el sistema incorpora un *scrubber* amb una solució d'àcid sulfúric 25%, que reacciona amb l'OE/OP formant el 2-hidroxietil hidrogensulfat o 2-hidroxipropil hidrogen sulfat, uns compostos inerts.

La quantitat d'òxid d'etilè o òxid de propilè que s'introdueix al reactor es controla mitjançant una balança. D'aquesta manera, es garanteix el control precís de les masses que s'afegeixen al sistema, assegurant l'exactitud del procés i la coherència en les condicions de reacció.

### 2.7.2.3 LÍNIA GENERAL D'ENTRADA

Via que permet l'extracció i introducció de substàncies, ja sigui al principi per introduir l'iniciador i el catalitzador o durant el procés, per extreure mostra per realitzar l'anàlisi de control clau. Està equipada amb un embut adaptat i un connector per extreure mostres en els controls de procés o per la determinació del contingut d'aigua. També consta d'un connector de flux de nitrogen amb l'objectiu de poder pressuritzar el sistema o facilitar la deshidratació amb un petit corrent de nitrogen.

## 2.8 ETAPES DEL PROCÉS DE FABRICACIÓ

- 1- **Revisió de les fitxes de seguretat:** es revisa les fitxes de seguretat (en anglès *Safety Data Sheet*, SDS) de les substàncies implicades en el projecte, tant de la matèria primera com del producte final, per garantir una manipulació segura i prevenir riscos químics.
- 2- **Preparació del reactor:** es realitza una prova d'estanquitat per verificar el bon funcionament del sistema i detectar possibles fuites. Aquesta prova consisteix a pressuritzar el reactor, la línia d'OE i la línia de nitrogen (línia general d'entrada) amb una pressió de nitrogen de 5 bars de nitrogen durant un període determinat.

3- **Càrrega de les matèries primeres (MMPP):** s'introdueix la quantitat de MMPP (iniciador) calculada per al projecte així com el catalitzador (solució de KOH al 50%), tenint en compte les proporcions que indiquen les especificacions. El catalitzador iniciarà la reacció per formar els alcoholats actius tal com mostra la **Figura 11**.

4- **Deshidratació:** com que la solució de catalitzador és aquosa, és fonamental eliminar l'aigua present així com la que conté l'iniciador per tal d'evitar la formació de grans quantitats de MEG, DEG i PEG en introduir l'OE o l'OP (vegeu les **Figures 8, 9 i 10**). Per deshidratar es deixa el sistema en corrent de nitrogen i buit, amb agitació i a una temperatura aproximada de 80 °C. Periòdicament, es van extraient mostres per analitzar el contingut d'aigua mitjançant la valoració de Karl-Fisher (KF).

5- **Anàlisi del cilindre d'OE-OP:** s'analitzen els recipients pressuritzats que contenen OE i OP per detectar possibles contaminacions/impureses o quantitats d'aigua excessives. Els controls a realitzar són el percentatge d'aigua via KF, aspecte visual i matèria en suspensió.

6- **Reacció d'etoxilació-propoxilació:** aquestes reaccions són exotèrmiques, sobretot l'etoxilació, per això la temperatura de la bufanda del reactor acostuma a ser 10 °C inferior a la  $T_{\text{reacció}}$  corresponent. Tal com s'esmenta en l'**apartat 1.7.2.2**, el flux d'entrada d'OE/OP es controla mitjançant una vàlvula micromètrica. D'aquesta manera l'entrada dels òxids és constant i lenta, per evitar superar pressions de més de 4,5 bars en pantalla. Pel que fa a la temperatura, és necessària regular-la durant el procés per mantenir l'adequada, ja que si augmenta dràsticament superarem la temperatura de reacció especificada. Per contrari, també és important assegurar una temperatura de reacció suficient perquè el fet de treballar a baixes temperatures pot suposar l'acumulació d'òxid d'etilè sense reaccionar dintre del sistema, la qual cosa és perillosa. En aquest cas, el perill s'ocasionaria si, en un moment determinat, la temperatura augmenta i l'OE/OP acumulat comença a reaccionar de forma descontrolada generant un *runaway*.

7- **Esgotament:** es deixa amb agitació màxima (600 rpm) a una temperatura de 155°C en el cas de l'OE i 125 °C en el cas de l'OP durant una hora. D'aquesta manera, l'OE o OP acaba de reaccionar amb la MMPP. Així doncs, evitaríem obtenir el producte amb grans concentracions d'OE/OP lliure en el producte final.

8- **Stripping:** procés d'eliminació dels compostos volàtils (OE, OP i 1,4-dioxà lliures) a través de buit i petit flux de nitrogen. Es deixa una hora en les mateixes condicions que en la deshidratació: 80 °C, pressió a buit i petit corrent de nitrogen. Passat aquest temps, s'extreu una petita mostra i s'analitza per cromatografia de gasos. Depenent dels resultats, es deixa més estona fent *stripping* o es neutralitza el producte i es retira del reactor.

9- **Neutralització:** mitjançant àcid acètic al 99% es neutralitza el medi alcalí de la reacció, de manera que els grups alcòxids de les cadenes es transformen en grups hidroxil. Això es realitza per evitar possible coloració del producte acabat, que pot derivar de la degradació d'aquest en condicions bàsiques.

# 3 CARACTERITZACIÓ FÍSICOQUÍMICA DELS COMPOSTOS POLIETOXILATS I POLIPROPOXILATS

## 3.1 TENSIÓ SUPERFICIAL

La tensió superficial és una propietat que modifica les superfícies de líquids a causa de les forces de cohesió entre les molècules. Les molècules que es troben a la superfície no estan envoltades per altres molècules en totes direccions, com sí que ho estan les de l'interior. Per això, són atretes cap a dins del líquid, i aquest efecte crea una mena d'interfase a la superfície, com si fos una làmina tensa.<sup>15</sup>

Els tensioactius provoquen una disminució de la tensió superficial de l'aigua, ja que aconseguixen reduir les forces de cohesió entre molècules d'aigua. L'estudi de la tensió superficial permet obtenir valors per tal de comparar l'eficàcia entre tensioactius perquè com major sigui la reducció de la tensió superficial, més eficaç és el tensioactiu pel que fa a la detergència. A més, permet determinar la CMC (Concentració Micel·lar Crítica, en anglès *Critical Micellar Concentration*). Conèixer el valor de CMC d'un tensioactiu és important per poder determinar la concentració a partir de la qual es formen micel·les. Aquest fenomen és de gran rellevància perquè:

- Concentracions menors de la CMC: les molècules de tensioactiu només s'absorbeixen a la interfície, reduint la tensió superficial.
- Concentracions majors de la CMC: les molècules addicionals formen micel·les a l'interior del líquid. Això dona lloc a la capacitat de dissoldre substàncies apolars (greixos, olis, etc.) en medi aquós.

Els tensioactius que només presenten molècules d'OE en l'estructura hidrofílica presenten una gran solubilitat en aigua a causa de la polaritat dels grups etoxilats. Aquesta solubilitat permet la reducció de la tensió superficial de l'aigua. En canvi, la presència d'OP en el tensioactiu redueix la polaritat d'aquest a causa de la menor polaritat de l'oxipropilè respecte a l'oxietilè. En conseqüència, l'eficàcia en la reducció de la tensió superficial és menor.

## 3.2 PUNT DE TERBOLESA

Conèixer el punt de terbolesa dels tensioactius és important, ja que és un paràmetre que informa sobre el comportament d'aquests compostos sota determinades condicions de temperatura. Donat que el punt de terbolesa és la temperatura en la qual una solució inicialment clara d'un compost etoxilat es torna immediatament tèrbola perquè es forma una fase de tensioactiu immiscible amb l'aigua. Aquest paràmetre ajuda a seleccionar el tensioactiu adequat per evitar problemes d'estabilitat i eficàcia respecte a canvis de temperatura. Aquesta característica dels alcohols ramificats etoxilats està principalment determinat per la longitud de la cadena d'òxid d'etilè i d'òxid de propilè.

Per una banda, com més llarga és la cadena d'OE, més alt és el punt de terbolesa. La causa és que les molècules d'aigua formen enllaços d'hidrogen amb els àtoms d'oxigen de la cadena d'OE, cosa que permet que els tensioactius es dissolguin en aigua. Una cadena d'OE més llarga permet formar més enllaços d'hidrogen entre les molècules de tensioactiu i les d'aigua. Per tant, es requereixen temperatures més altes per proporcionar prou energia per trencar aquests enllaços d'hidrogen, fet que ocasiona un punt de terbolesa més alt.

Per una altra banda, la presència d'OP en la cadena provoca una disminució del punt de terbolesa. Donat que l'òxid de propilè és més hidrofòbic (menys polar) que l'òxid d'etilè a causa de la seva estructura, afavoreix menys la solubilitat amb aigua. És a dir, l'OP provoca que la molècula del tensioactiu sigui, globalment, més hidrofòbica provocant que es formi menor quantitat d'enllaços d'hidrogen amb el dissolvent, desestabilitzant-se abans amb l'augment de la temperatura. Donat que la unió tensioactiu-dissolvent és més feble, és necessari menys temperatura per trencar aquestes unions.

### 3.3 ÍNDEX D'HIDROXILS

L'índex d'hidroxils o nombre d'hidroxils indica la quantitat de grups funcionals hidroxil (-OH) existents en la molècula i es descriu com els mil·ligrams de KOH equivalents als grups - OH en un gram de mostra. Aquest paràmetre és de gran importància perquè afecta en la solubilitat, la viscositat i la capacitat d'emulsió del tensioactiu. Donat que els grups hidroxílics són hidrofílics, aquests tenen afinitat amb l'aigua, afectant directament la solubilitat. A més, el grup -OH pot formar ponts d'hidrogen provocant un augment en la viscositat del tensioactiu a causa de la dificultat del moviment lliure de les molècules.

El nombre d'hidroxils està inversament relacionat amb el pes molecular del compost a través de la següent fórmula:

$$Pes\ molecular\ (PM) = \frac{56100 \times f}{índex\ d'hidroxil\ (OH)}$$

*Equació 1. Fórmula per obtenir el valor del pes molecular dels compostos.*

On:

- 56100= constant que prové del canvi d'unitats de la massa molar del KOH.
- f= funcionalitat del compost (nombre d'hidroxils per molècula).

Així doncs, aquells compostos que presentin un valor d'hidroxil elevat indica l'existència de molts grups -OH per unitat de massa, indicant que el seu pes molecular és baix. En canvi, aquells que presentin un índex d'hidroxil baix significa que té menys grups -OH per molècula, cosa que indica un augment en el pes molecular.

L'índex d'hidroxil té un paper fonamental en la producció d'etoxilats perquè permet conèixer el grau d'etoxilació del compost (vegeu **Equacions 4 i 5**).

### 3.4 VISCOSITAT CINEMÀTICA

La viscositat cinemàtica és una propietat física dels fluids que descriu la seva resistència al flux sota l'efecte de la gravetat. Aquesta propietat es pot mesurar de manera indirecta a partir de la viscositat dinàmica i la densitat del fluid, o bé directament mitjançant mètodes experimentals. En aquest estudi, la determinació de la viscositat cinemàtica dels tensioactius ha estat mesurada experimentalment tal com mostra l'apartat 4.5.

La viscositat cinemàtica d'un tensioactiu ha de ser l'adequada per tal que el producte final sigui fàcilment aplicable, estable i evitant degoteigs segons la seva aplicació.

Considerant la viscositat del tensioactiu pur és a dir, en una fase no aquosa, la variació de la viscositat amb el grau d'etoxilació i propoxilació es deu principalment a canvis en la mida, pes molecular i flexibilitat de la molècula. El pes molecular del tensioactiu augmenta a mesura que s'afegeix cada molècula d'òxid d'etilè o d'òxid de propilè. Aquest augment provoca major fricció intermolecular donant lloc a una major viscositat. A més, les cadenes etoxilades poden formar interaccions intermoleculars (com enllaços d'hidrogen si hi ha grups OH terminals), cosa que pot incrementar la rigidesa de la molècula i augmentar la viscositat.

### 3.5 pH

El pH dels tensioactius no-iònics és un paràmetre important, ja que fora d'un cert rang podrien descompondre's o hidrolitzar-se. També cal tenir en compte la finalitat del tensioactiu. Si ha d'estar en contacte amb la pell o les mucoses humanes, el pH òptim del producte hauria d'estar entre 4,5 i 5,5 per evitar irritacions o alteracions de la barrera cutània. Tot i això, en el cas dels detergents, no és tan imprescindible que el pH del tensioactiu estigui dins d'aquest rang. El que realment importa és el pH final del detergent un cop formulat, ja que és aquest el que tindrà contacte amb la pell i determinarà la seva compatibilitat i seguretat.

L'ajust del pH dels tensioactius és imprescindible per determinades anàlisis com l'índex d'hidroxil però també per evitar la formació de productes tòxics secundaris com ara l'1,4-dioxà a causa de la degradació del producte.

### 3.6 VALOR DEL BALANÇ HIDROFÍLIC-LIPOFÍLIC

El valor HLB, conegut en català com balanç hidrofílic-lipofílic (*Hydrophilic-Lipophilic balance value* en anglès, HLB) és un paràmetre (valor numèric) que descriu la relació entre la cadena hidrofílica (OE) i la cadena alquil lipofílica de l'alcohol dins la molècula del tensioactiu. Segons el valor HLB obtingut, les propietats del tensioactiu i l'aplicació principal variarà.<sup>16</sup>

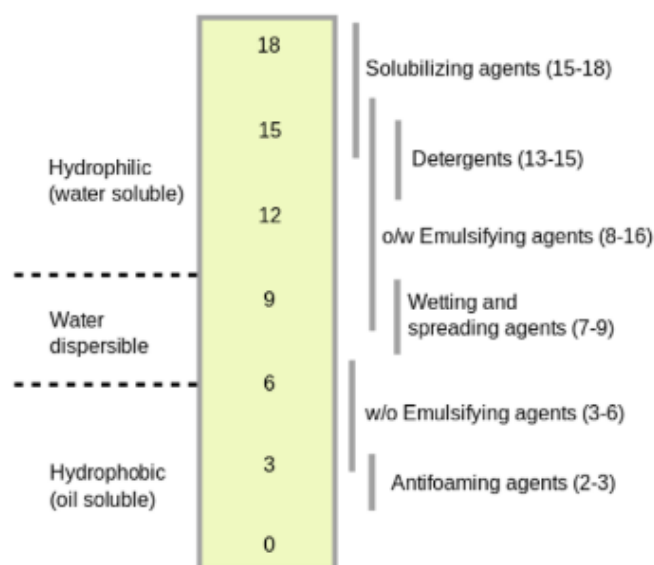


Figura 16. Escala de valors HLB, així com les propietats i aplicacions principals segons el valor.

El valor HLB es calcula segons el mètode proposat per Griffin (veure **apartat 4.7**).

### 3.7 PODER ESCUMANT

El poder escumant d'una solució de tensioactiu estudia la capacitat d'aquest de formar escuma i l'estabilitat d'aquesta en un període de temps determinat. L'escuma ajuda a retenir el tensioactiu en la superfície del material durant més temps. Tot i que l'escuma per si sola no neteja, la formació d'aquesta s'associa amb l'eficàcia. Cal tenir en compte, però, que la formació d'escuma ha de ser de forma controlada, perquè si no, en casos com els rentavaixelles o rentadores, podria suposar un problema.

### 3.8 SOLUBILITAT

La solubilitat amb aigua d'alcohols etoxilats depèn de la relació entre la part hidròfila i la hidròfoba del compost: es dissolen amb aigua aquells tensioactius en què la cadena hidròfila (cadena etoxilada) és prou gran respecte a la hidròfoba. Així doncs, com major sigui el grau d'etoxilació del tensioactiu, major capacitat de solubilització. En el cas contrari, quan predomina la part hidròfoba en el compost (graus d'etoxilació baixos), els tensioactius es dissolen en dissolvents menys polars, com ara BDG (butildiglicol èter). Els etoxilats solubles amb aigua predominen en àmbits de neteja.

### 3.9 PUNT DE GELIFICACIÓ

L'estat físic dels tensioactius en solució aquosa varia segons la concentració en la qual es troben generant des de fluids fins a sòlids. Aquest paràmetre és interessant estudiar-lo en tensioactius, perquè la tendència a formar gels pot afectar negativament en el procés de fabricació i ajuda a conèixer quina és la quantitat correcta en la qual s'ha de trobar en el detergent final.

### 3.10 PODER HUMECTANT (TEST DE DRAVES)

El poder humectant, també conegut com a capacitat d'humectació, és una propietat que descriu l'habilitat d'un tensioactiu per afavorir l'absorció d'un líquid sobre una superfície sòlida, és a dir, fa referència a la capacitat del tensioactiu per millorar la capacitat de penetració i l'adhesió del líquid sobre el substrat, reduint la tensió superficial.

La determinació de l'eficiència dels agents humectants comercials habituals segons la definició de la Terminologia D459 (*Terminology Relating to Soaps and Other Detergents*)<sup>17</sup>. El test de Draves permet comparar empíricament el poder humectant dels tensioactius, mesurant el temps que triga una determinada quantitat de fils de cotó a enfonsar-se en una solució que conté el tensioactiu (vegeu **apartat 4.11**). És un mètode comparatiu, ja que no hi ha valors de referència i permet conèixer quin tensioactiu permet més estalvi de temps, de diners i de consum químic. El poder humectant en tensioactius és fonamental en processos com la neteja perquè cal que el líquid pugui penetrar fàcilment en superfícies brutes.

### 3.11 DEMANDA BIOLÒGICA D'OXIGEN (DBO)

La biodegradabilitat dels tensioactius és un indicador de gran interès perquè, donat que els tensioactius acaben en aigües residuals, que aquests siguin poc biodegradables provocaria una gran reducció de l'oxigen disponible en la vida aquàtica, inclosa l'eutrofització o la mort d'organismes dels sistemes aquàtics. És per això que la formulació de tensioactius amb un elevat grau de biodegradabilitat és una recerca que ha augmentat en els darrers anys.

Amb l'objectiu d'estudiar la biodegradabilitat, s'analitza la Demanda Bioquímica d'Oxigen d'aquests. L'anàlisi de la DBO mesura la quantitat d'oxigen que els microorganismes necessiten per descompondre la matèria orgànica biodegradable present en una mostra aquosa, en condicions aeròbies (amb presència d'oxigen) durant un període determinat. Així doncs, la DBO permet comparar tensioactius per formular-ne de més ecològics per tal d'aconseguir aquells que es descomponen més fàcilment i no contaminen l'aigua.

- DBO elevada: el tensioactiu és biodegradable, es degrada biològicament.
- DBO baixa: el tensioactiu no és biodegradable, presenta resistència a la biodegradació provocant la persistència en el medi.

## 4 EXPERIMENTACIÓ

### 4.1 PERFILS DE SEGURETAT DE PRODUCTES

A continuació, es presenta un resum de les principals dades de seguretat dels compostos emprats en la síntesi i anàlisi dels tensioactius.

Taula 1. La informació continguda en aquesta taula ha estat extreta de les SDS de cada compost i és essencial per garantir una manipulació adequada de les substàncies esmentades.

Compost	Fórmula química	Nombre CAS	Pictogrames	LEP	Precaucions	EPI's
Àcid acètic 99% <sup>18</sup>	CH <sub>3</sub> COOH	64-19-7		10,0 ppm (8 hores)	Evitar el contacte amb la pell i els ulls, així com la inhalació dels seus vapors.	
Anhídrid ftàlic <sup>19</sup>		85-44-9		1,00 ppm (10 hores)	Evitar el contacte amb la pell i els ulls. Evitar la formació de pols i aerosols.	
C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub>	-	68131-39-5		-	Utilitzar EPI's.	
Hidròxid de potassi <sup>20</sup>	KOH	1310-58-3		2,00 ppm (8 hores)	Evitar respirar vapor o gas. Assegurar una ventilació adequada.	
Imidazol <sup>21</sup>		288-32-4		-	Utilitzar EPI's. Evitar inhalar vapors o gas. Assegurar una ventilació adequada.	
1-isotridecanol <sup>22</sup>		27458-92-0		-	Assegurar una ventilació adequada. Utilitzar EPI's.	
Òxid d'etilè <sup>23</sup>		75-21-8		1,00 ppm (8 hores)	Mantenir allunyat del calor o qualsevol font d'ignició.	
Òxid de propilè <sup>24</sup>		75-56-9		2,00 ppm (8 hores)	Utilitzar EPI's. Assegurar una ventilació adequada.	
Piridina <sup>25</sup>		110-86-1		10,00 ppm (8 hores)	Utilitzar EPI's. Assegurar una bona ventilació. Evitar el contacte amb la pell i els ulls i evitar inhalació.	
2-propil-1-heptanol <sup>26</sup>		10042-59-8		-	Utilitzar EPI's. Assegurar una bona ventilació. Evitar el contacte amb la pell i els ulls i evitar inhalació.	

## 4.2 TENSIÓ SUPERFICIAL

Les mesures de la tensió superficial de les solucions aquoses del tensioactiu es van dur a terme amb el *Sigma 701 Force Tensiometer* (25°C±0,2)°C. El mètode requereix un calibratge previ de la balança i una comprovació de la tensió superficial de l'aigua desionitzada a 25°C ((72.0±0.3) mN/m). Per tal de reduir l'error, la prova es va repetir tres vegades i es va obtenir el valor mitjà, així com la desviació estàndard. Els valors de concentració micel·lar crítica (CMC) es va calcular utilitzant el mètode d'anàlisi de regressió lineal.

## 4.3 PUNT DE TERBOLESA

Les mesures del punt de terbolesa es van mesurar mitjançant un sistema de punt de boira *Mettler Toledo P80*. Les solucions dels tensioactius són escalfades fins a la terbolesa completa i el valor obtingut és la mitjana de 2 mesures.

Hi ha diferents dissolvents per preparar la solució de l'etoxilat. Com ja s'ha mencionat anteriorment, si l'etoxilat és prou polar, és a dir, té un grau d'etoxilació que li permet comportar-se com un compost polar, la solució es prepara amb aigua desionitzada. En canvi, si l'etoxilat és insoluble o només lleugerament soluble en aigua, el punt de terbolesa també es pot determinar en solució aquosa de butildiglicol èter (BDG). Per als etoxilats, les solucions dels quals no es tornen tèrboles, ni tan sols al punt d'ebullició de l'aigua, es pot determinar el punt de terbolesa afegint clorur de sodi. L'addició d'electròlits fa que el punt de terbolesa dels etoxilats disminueixi.

## 4.4 ÍNDEX D'HIDROXIL

La mesura de l'índex d'hidroxil es basa en la norma internacional ASTM D-4274.<sup>27</sup> Es mesura mitjançant una valoració indirecta, que consisteix en l'esterificació de la mostra amb una solució d'anhídrid ftàlic i piridina a 100 °C, catalitzada per Imidazol (**Figura 17**). L'excés d'anhídrid ftàlic s'hidrolitza amb aigua (**Figura 18**) i l'àcid ftàlic format es valora amb una solució estàndard de NaOH 0.5 M (**Figura 19**) mitjançant *Metrohm 888 Titrande*, *Metrohm 801 Stirrer* i *Metrohm 814 USB Sample*.

Com que la determinació de l'índex d'hidroxils és una valoració indirecta, és imprescindible realitzar blancs perquè la valoració d'aquests proporciona una mesura del consum de reactiu en absència de mostra, que es resta al consum total observat amb la mostra per obtenir el valor real atribuïble als grups hidroxil.

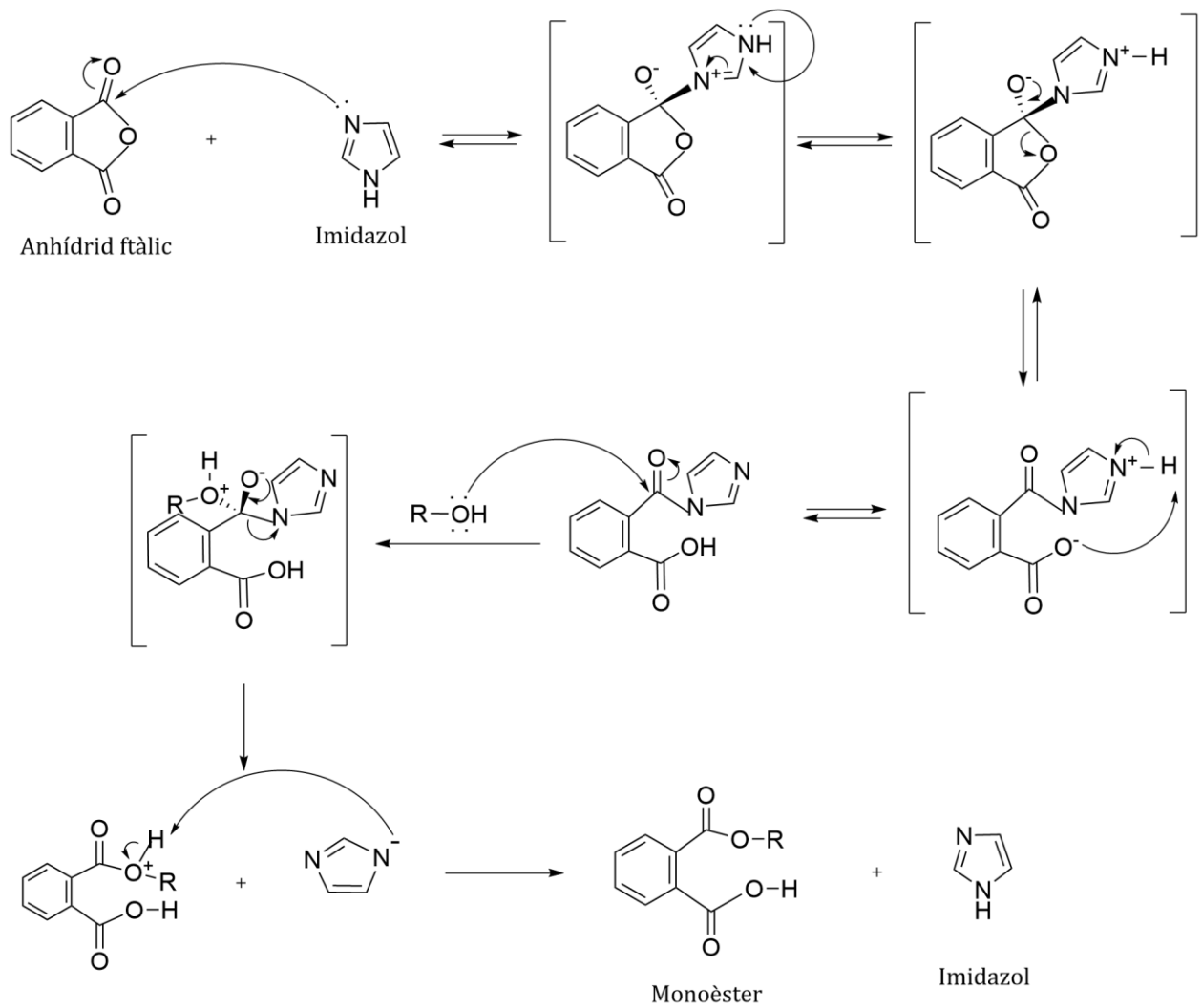


Figura 17. Reacció d'esterificació d'un iniciador amb una solució d'anhídrid ftàlic i imidazol.

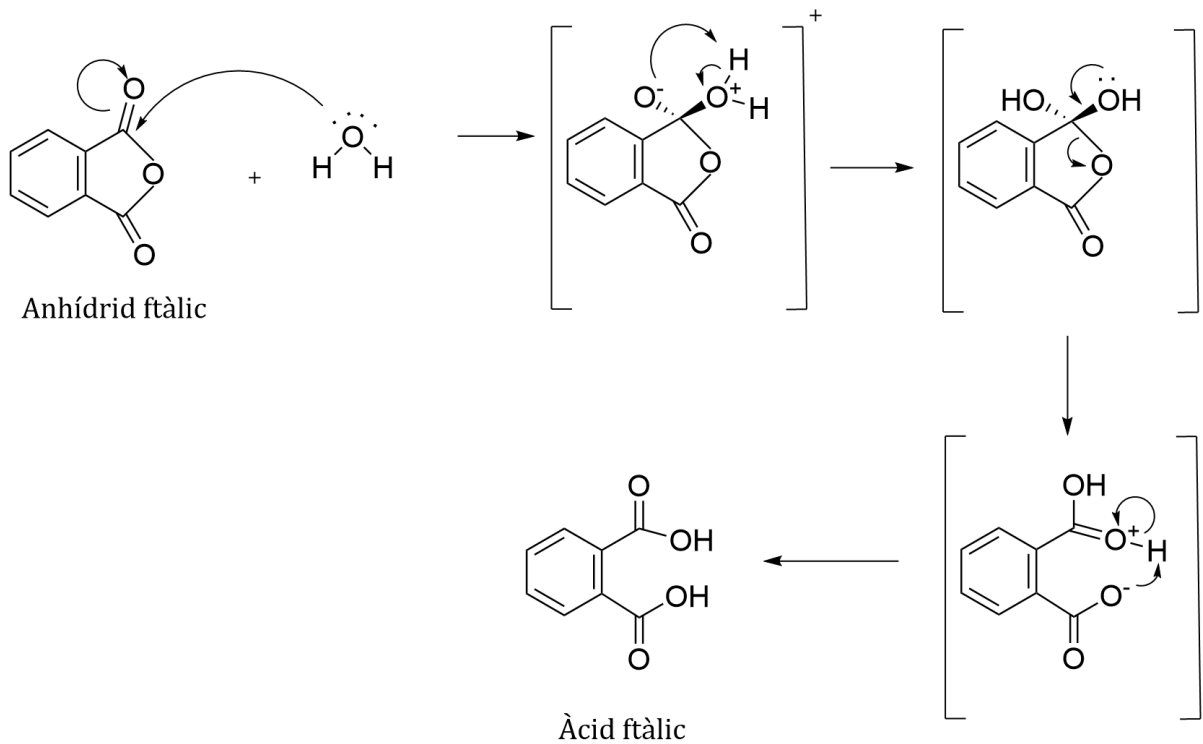


Figura 18. Reacció d'hidròlisis de l'excés d'anhídrid ftàlic.

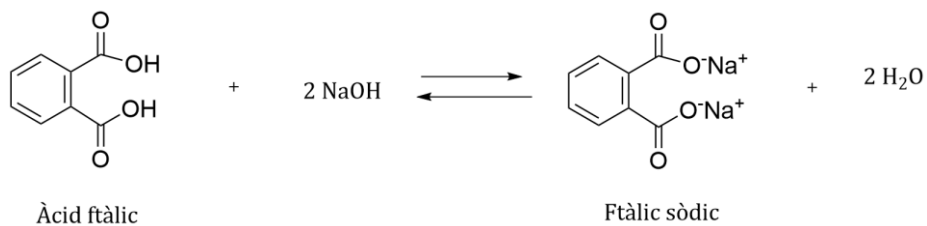


Figura 19. Reacció de valoració de àcid ftàlic amb hidròxid de sodi, reacció àcid-base.

El nombre d'hidroxil es determina a partir de l'equació següent:

$$N^{\circ} \text{ d'hidroxil (mg KOH/gmostra)} = \frac{(B - A) \times N \times 56.1}{W}$$

Equació 2. Fórmula per conèixer el valor del nombre d'hidroxils.

on:

- A = mL de NaOH necessaris per valorar la mostra.
- B = mL de NaOH necessaris para valorar el blanc.
- N = Normalitat de la solució de NaOH.
- W = grams de mostra empleats.

Prèviament a l'anàlisi, és necessari saber quin pes de mostra és l'adequat. Per això, s'empra la següent fórmula:

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

*Equació 3. Fórmula per saber quants grams de mostra s'han de pesar en funció de l'índex d'hidroxil esperat.*

En aquells casos en què l'objectiu del projecte és aconseguir un determinat grau d'etoxilació, l'índex d'hidroxil és una anàlisi de control clau, és a dir, determinar el nombre d'hidroxils de la molècula permet conèixer el grau d'etoxilació (control de procés i producte final), ja que:

$$\text{Grau d'etoxilació} = \frac{(PM_{\text{etoxilat}} - PM_{\text{iniciador}})}{44} = \frac{\left(\frac{56100}{OH_{\text{etoxilat}}} - \frac{56100}{OH_{\text{iniciador}}}\right)}{44}$$

*Equació 4. Fórmula per conèixer el grau d'etoxilació a partir del valor d'hidroxils.*

$$\text{Grau de propoxilació} = \frac{(PM_{\text{propoxilat}}) - (PM_{\text{iniciador}})}{58} = \frac{\left(\frac{56100}{OH_{\text{propoxilat}}}\right) - \left(\frac{56100}{OH_{\text{iniciador}}}\right)}{58}$$

*Equació 5. Fórmula per conèixer el grau de propoxilació a partir del valor d'hidroxils.*

On 44 i 58 són els pesos moleculars (g/mol) de l'òxid d'etilè i de l'òxid de propilè, respectivament.

En els casos on l'iniciador és inicialment propoxilat i, posteriorment, etoxilat, és necessari extreure mostra de control de procés per tal de conèixer el grau de propoxilació (vegeu equació 5) i, després de la reacció de propoxilació, una segona mostra pel grau d'etoxilació:

$$\text{Grau etoxilació} = \frac{(PM_{\text{etoxilat}} - PM_{\text{propoxilat}})}{44} = \frac{\left(\frac{56100}{OH_{\text{etoxilat}}} - \frac{56100}{OH_{\text{propoxilat}}}\right)}{44}$$

*Equació 6. Fórmula per conèixer el grau d'etoxilació d'un compost prèviament propoxilat, a partir del valor d'hidroxils.*

Si l'ordre d'addició d'OE i OP és l'invers, és a dir, primer l'iniciador és etoxilat i, posteriorment, propoxilat:

$$\text{Grau propoxilació} = \frac{(PM_{\text{propoxilat}} - PM_{\text{etoxilat}})}{58} = \frac{\left(\frac{56100}{OH_{\text{propoxilat}}} - \frac{56100}{OH_{\text{etoxilat}}}\right)}{58}$$

*Equació 7. Fórmula per conèixer el grau de propoxilació d'un compost prèviament etoxilat, a partir del valor d'hidroxils.*

## 4.5 VISCOSITAT CINEMÀTICA

La viscositat cinemàtica dels tensioactius es mesura a 100 °C mitjançant un viscosímetre capil·lar de tipus *Cannon-Fenske* en el qual s'introdueix una determinada quantitat de mostra i s'introdueix al bany de viscositat cinemàtica *Koehler*. El capil·lar està dissenyat de tal forma que es pot calcular la viscositat cronometrant el temps que tarda la mostra a recórrer un cert espai. L'anàlisi ha estat mesurada dues vegades i el valor obtingut és la mitjana.

$$\text{Viscositat} = t * K$$

*Equació 8. Fórmula per conèixer el valor de viscositat (mm<sup>2</sup>/s)*

on:

- t = temps (en segons) cronometrat que ha necessitat la mostra en recórrer un determinat espai del viscosímetre.
- K = constant del viscosímetre emprat en l'anàlisi.

## 4.6 pH

Les mesures de pH es van realitzar mitjançant *Metrohm 913 PHmeter* amb *Metrohm 801 Stirrer* (25°C±0,2) °C . Es va efectuar una única mesura.

Les mesures de pH es fan a partir de solucions a l'1, al 5 i al 10% en aigua. En el cas del N7, el pH es determina en una solució aquosa a l'1%, una solució aquosa del 5% en el cas de T3, T6 i T3-2 i, finalment, per al P3, P6 i P3-2 es determina a partir d'una solució aquosa al 10%.

## 4.7 VALOR DEL BALANÇ HIDROFÍLIC-LIPOFÍLIC

El valor HLB dels tensioactius s'ha calculat a partir del mètode Davies<sup>28</sup> segons la fórmula següent:

$$\begin{aligned} HLB &= 7 + \sum(\text{nombre de grups hidrofílics}) + \sum(\text{nombre de grups lipofílics}) + \\ &\quad \sum(\text{altres grups hidrofílics}) + \sum(\text{altres grups lipofílics}) \\ HLB &= 7 + GN(CH_2) \times Nef(CH_2) + GN(OE) \times Nef(OE) + GNef(OP) \times N(OP) \end{aligned}$$

*Equació 9. Fórmula per conèixer el valor HLB seguint el mètode Davies per compostos etoxilats-propoxilats.*

on:

- GN<sub>CH<sub>2</sub></sub>, GN<sub>OE</sub>, GN<sub>OP</sub>= nombre de grups -CH<sub>2</sub>-, OE i OP, sent -0.475, 0.33 i -0.15 respectivament.
- N<sub>ef,CH<sub>2</sub></sub>, N<sub>ef,OE</sub>, N<sub>ef,OP</sub>= longitud de cadena efectiva per als grups -CH<sub>2</sub>-, OE i OP, respectivament. És a dir, la longitud de cadena real és reemplaçada per la longitud de cadena efectiva durant el càlcul. Les equacions d'aquests paràmetres són:
  - N<sub>ef,CH<sub>2</sub></sub>= 0.965×N<sub>CH<sub>2</sub></sub> -0.178
  - N<sub>ef,OE</sub>= 13.45×ln(N<sub>EO</sub>)-0.16×N<sub>EO</sub>+1.26
  - N<sub>ef,OP</sub>=2.057×N<sub>PO</sub>+9.06

En el cas del tensioactiu N7 no s'ha pogut aplicar el mètode Davies perquè, donat que la cadena alcohòlica és una barreja d'alcohols C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>, el valor de N<sub>CH2</sub> no es pot calcular. Així doncs, el valor HLB en aquest cas és calculat a partir del mètode Griffin,<sup>16</sup> el qual descriu la següent fórmula:

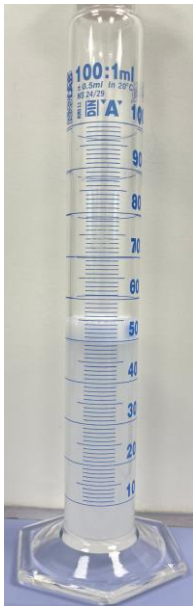
$$HLB = 20 \times \frac{M(OE)}{M(total)}$$

*Equació 10. Fórmula per conèixer el valor HLB seguint el mètode Griffin per compostos etoxilats.*

on:

- M<sub>OE</sub> = massa molecular de la part hidrofílica (quantitat d'OE del tensioactiu).
- M<sub>total</sub> = massa molecular total del tensioactiu (suma de la part hidrofílica i lipofílica).

#### 4.8 PODER ESCUMANT



Les mesures es van determinar utilitzant una proveta de 100 mL amb 50 mL de solució a l'1% de la mostra. A continuació, es van fer 30 sacsejades durant 30 segons. Després de sacsejar, es va mesurar l'alçada de l'escuma produïda (en mL). Les mesures es van repetir al cap d'1, 3, 5, 10 i 15 minuts. Les proves es van realitzar tres vegades per a cada mostra i se'n va obtenir la mitjana. La temperatura de la prova va ser de ((25 +- 0.5) °C). El volum d'escuma al minut 0 es va utilitzar generalment per avaluar la capacitat d'escumat, i la relació entre el volum d'escuma a la resta de temps i el de 0 minuts es va fer servir per avaluar-ne l'estabilitat.

*Figura 20. Fotografia de la proveta amb l'escuma resultant.*

#### 4.9 SOLUBILITAT

La solubilitat dels tensioactius analitzats s'ha estudiat visualment, classificant les mostres com a solubles quan presentaven aspecte clar o transparent, i com a insolubles quan mostraven terbolesa. La determinació ha estat una única mesura a partir de solucions a l'1% en aigua ((25 +- 0.5) °C).

#### 4.10 PUNT DE GELIFICACIÓ

La gelificació dels tensioactius creats s'ha estudiat visualment a partir de solucions al 90%, 80%, 70%, 60%, 50%, 40%, 30%, 20% i 10% en aigua. Cada solució preparada es deixa en agitació fins a la completa solubilització (si és possible) i es caracteritza per l'aspecte final: sòlid, pasta, gel o líquid (incolor o tèrbol).

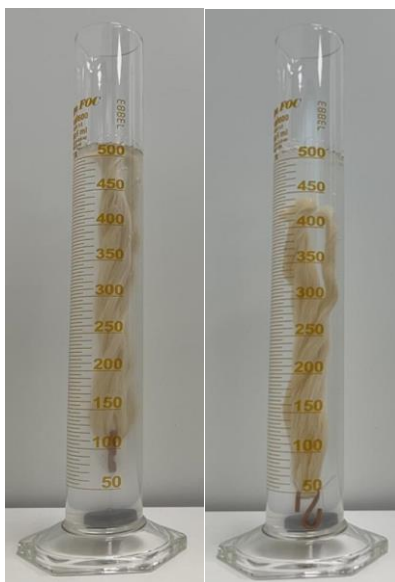
#### 4.11 PODER HUMECTANT (TEST DE DRAVES)

Tal com s'ha esmentat anteriorment, el poder humectant o test de *Draves* consisteix a deixar caure un cabdell de cotó unit a un pes dins d'un cilindre que conté un agent humectant de concentració coneguda dissolt en aigua. Es mesura el temps que tarda el cabdell de cotó a mullar-se completament i enfonsar-se, alliberant l'anella de cordill a la qual està lligat. Aquest temps s'anomena temps d'enfonsament, valor relacionat amb la rapidesa amb què actua l'agent humectant i que s'utilitza per comparar diferents tensioactius. El valor obtingut és la mitjana de 2 determinacions per cada concentració de solució de tensioactius.

El procediment seguit és el següent:

- 1- Es prepara 1 L de solució del tensioactiu de concentració coneguda (concentració inicial comunament al 0,1%). Aquesta se separa en dues provetes graduades de 500 mL i s'espera fins que les bombolles generades desapareguin.
- 2- Girar mitja volta el cabdell inicialment en forma de cercle per generar la forma del nombre 8 i ajuntar els dos extrems, formant un doble cercle. Amb unes tisores, fer-li un tall i ajuntar cabdell generat en l'àncora, la qual és unida al pes a una determinada distància.
- 3- Aguantar per l'extrem el cabdell (deixant a la part inferior el pes amb l'àncora) i soltar-lo dintre la solució que es troba dintre de la proveta<sup>II</sup>. Just en el moment en què els fils del cabdell entren en contacte amb la solució, s'inicia el temporitzador i finalitza quan el cabdell flotant s'enfonsi definitivament dintre la proveta (vegeu **Figura 21**).

El poder humectant dels tensioactius creats s'ha estudiat en solucions al 0,1% en aigua mili-Q ((25 ± 0.5) °C). El valor obtingut és la mitjana de 2 determinacions per cada concentració de solució de tensioactius.



*Figura 21. Fotografia que mostra el moment en què el cabdell s'enfonsa després d'absorbir la solució 0.1% d'un tensioactiu.*

<sup>II</sup> NOTA: si el cabdell no es troba totalment cobert per la solució durant tota l'anàlisi, es considera invàlid i és necessari repetir-lo.

## 4.12 DEMANDA BIOLÒGICA D'OXIGEN (DBO)

Per l'estudi de la DBO es planteja la comparació d'aquest paràmetre entre tensioactius en un medi biològic, és a dir, afegir una certa (però la mateixa) quantitat de cada tensioactiu en un determinat volum de reactiu biològic de l'EDAR (Estació Depuradora d'Aigües Residuals) d'IQOXE. Per saber la quantitat de mostra més adient que cal afegir per l'estudi sense degradar el medi biològic, es fa una prova inicial amb el N7:

Taula 2. Recull dels diferents resultats de DBO (mg/L) segons el volum de tensioactiu N7 afegit.

VOLUM MOSTRA (mL)	DIA					
	0	1	2	3	4	5
1	0,0	89,3	165,9	232,2	312,7	371,3
3	0,0	98,5	157,5	205,2	273,5	423,3
5	0,0	104,7	171,2	227,1	310,6	372,3
10	0,0	78,7	142,3	337,2	627,2	1988,2

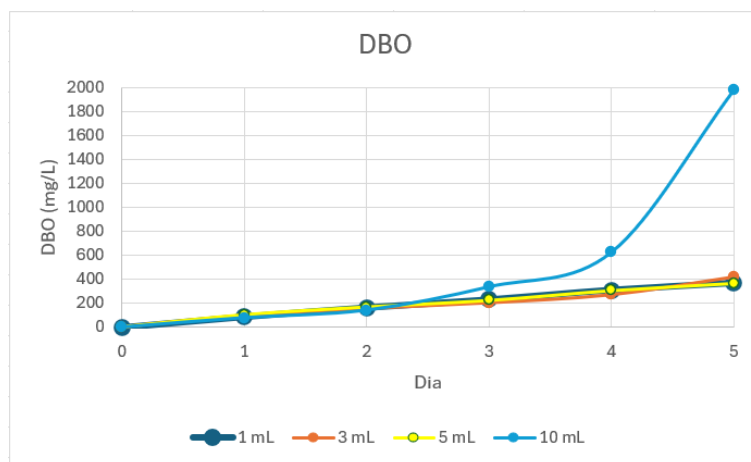


Figura 22. Representació de DBO (mg/L) mesurada durant 5 dies consecutius.

A partir d'aquesta gràfica, i observant diversos estudis realitzats a la planta EDAR d'IQOXE, s'escull afegir un volum de 5 mL de tensioactiu per poder comparar la biodegradabilitat dels tensioactius. 5 mL és un volum de mostra que no degrada el reactiu biològic i és suficient per ser una mostra representativa de tensioactiu.

La DBO s'ha mesurat mitjançant el kit *WTW OxiTop® IS 12*. El mètode es basa en la mesura de variacions de pressió en un sistema tancat mitjançant caps de mesura sobre els flascons. El procediment a seguir és el següent:

- 1- Preparar una solució 1:10 del reactiu biològic.
- 2- Amb l'ajuda d'una proveta, afegir 43 mL de la solució anterior en un matràs de 164 mL (matràs adaptat que conté el kit *WTW OxiTop® IS 12*). En el cas del blanc, enrasar amb aigua miliQ, en el cas de les mostres, afegir en cada mostra 5 mL de tensioactiu i, finalment, enrasar amb aigua miliQ.
- 3- Traspasar la solució en un dels flascons adaptats a l'anàlisi, afegint un imant, 2-3 gotes d'inhibidor.
- 4- Afegir 2-3 perles de KOH a la boca del flascó (per captar i neutralitzar el CO<sub>2</sub> generat) i connectar el capçal a l'ampolla i iniciar la mesura (durant 5 dies). Deixar les mostres i el blanc en una nevera amb agitació.

## 5 RESULTATS I DISCUSSIÓ

A continuació, es presenta els resultats obtinguts en la caracterització fisicoquímica de les mostres sintetitzades, així com la discussió en relació amb els objectius plantejats.

### 5.1 TENSIÓ SUPERFICIAL

La **Figura 23** mostra la relació entre la tensió superficial i el logaritme de les concentracions de les solucions de tensioactius. Considerant el conjunt, s'observa que, a baixes concentracions de tensioactiu, la tensió superficial disminueix lentament creant una regió de transició estable. Superada aquesta regió, la tensió superficial disminueix ràpidament, de forma més pronunciada. A més, a mesura que la concentració de tensioactiu augmenta, la tensió superficial continua disminuint fins a assolir un punt d'inflexió corresponent a la tensió superficial d'equilibri ( $\gamma_{CMC}$  (mN/m)). A partir d'aquest punt, la tensió superficial es manté pràcticament constant, la qual cosa indica la formació d'agregats de molècules de tensioactiu (micel·les).

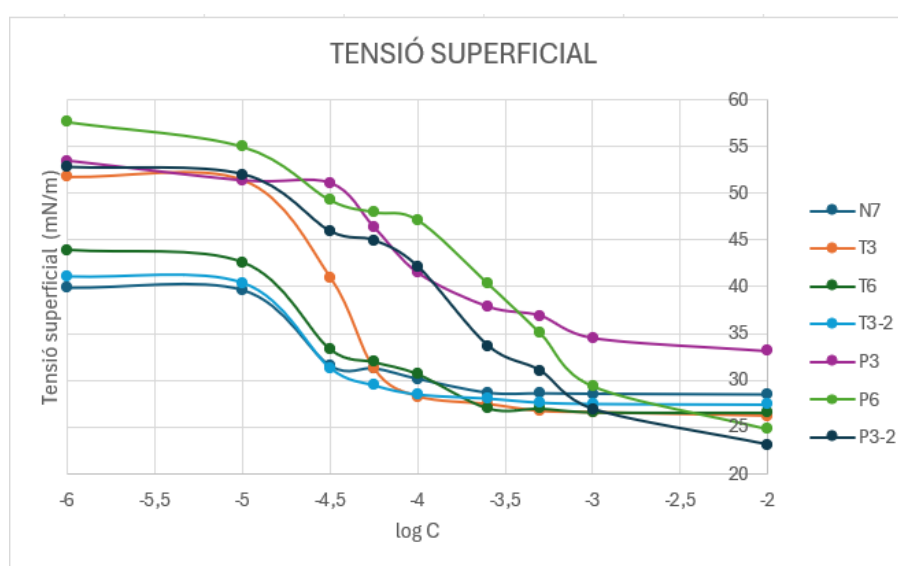


Figura 23. Representació de la tensió superficial (mN/m) envers el logaritme de la concentració.

La gràfica mostra una separació clara entre dues famílies de compostos: el primer està format per P3, P6 i P3-2, mentre que el segon inclou N7, T3, T6 i T3-2.

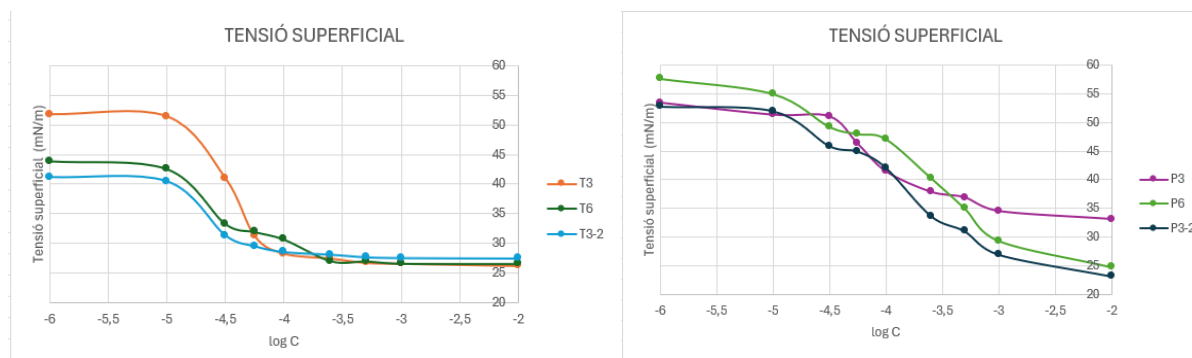


Figura 24. Representació de la tensió superficial (mN/m) envers el logaritme de la concentració per agrupacions.

Comparant tensioactius amb la mateixa cadena alcohòlica però diferent grau d'etoxilació i propoxilació (vegeu **Figura 24**), els resultats mostren que el tensioactiu T3 presenta la capacitat més gran de reduir la tensió superficial de l'aigua, seguit del T6 i, finalment, el compost T3-2, que és el menys eficient en aquest sentit. Tot i això, les diferències entre els valors mínims de tensió superficial són molt petites, gairebé inapreciables. En canvi, en els etoxilats derivats del 2-propil-1-heptanol, s'observa una tendència diferent: el P3-2 és el que redueix més eficaçment la tensió superficial, seguit de P6 i, en últim lloc, P3. Aquest comportament posa en manifest que no només la quantitat de grups etoxilats i propoxilats determina l'eficàcia d'un tensioactiu, sinó també l'organització dels grups polars dins la molècula. En el cas dels tensioactius que contenen OP, la combinació d'unitats OE (més hidrofíliques) amb unitats d'OP (més hidrofòbiques) podria afavorir una millor orientació del tensioactiu a la interfície. Aquesta configuració estructural pot augmentar el caràcter amfifílic del compost i, en conseqüència, millorar-ne la capacitat de reduir la tensió superficial.

Tot i que els tensioactius amb 6 equivalents d'OE a l'estructura tenen més grups hidrofílics, la seva elevada afinitat amb la fase aquosa pot dificultar la seva adsorció a la interfície. Aquest fet redueix la seva eficàcia a l'hora de disminuir la tensió superficial. D'altra banda, els tensioactius amb 3 equivalents d'OE, que presenten una cadena hidrofílica més curta, també mostren una capacitat limitada per reduir la tensió superficial. Aquest comportament s'associa a una estructura menys amfifílica, que dificulta la seva orientació i interacció eficaça a la interfície.

Un dels criteris de la tensió superficial, característic dels tensioactius, és la concentració crítica de micel·les (CMC), que defineix la seva concentració en solució aquosa a partir de la qual els monòmers comencen a agregar-se en micel·les. Així doncs, a menor valor de CMC, major l'eficiència del tensioactiu. Els valors de CMC recollits en la **Taula 3** s'han determinat a partir de la representació gràfica de la tensió superficial en funció del logaritme de la concentració (**Figura 23**). Per determinar la CMC, s'han traçat dues línies de tendència lineals: la primera que ajusta la part inicial de la corba (disminució de tensió superficial) i la segona que ajusta la part final (zona de valors gairebé constants). El punt d'intersecció entre aquestes dues rectes es considera el valor log (CMC), i s'ha transformat a CMC (mol/L) mitjançant:

$$CMC \left( \frac{mol}{L} \right) = 10^{\log(CMC)}$$

Equació 11. Fórmula per determinar el valor de CMC a partir del log(CMC).

L'eficiència d'un tensioactiu en reduir la tensió superficial s'expressa amb el paràmetre PC<sub>20</sub> (vegeu **Taula 3**). Aquest valor es defineix com el logaritme negatiu de la concentració de tensioactiu que redueix en 20 unitats (mN/m) la tensió superficial de l'aigua desionitzada. Donat que el valor de tensió superficial de l'aigua és de 72,8 mN/m, PC<sub>20</sub> correspon a la concentració que correspon a una tensió superficial de 52,8 mN/m.

$$PC_{20} = -\log C_{20}$$

Equació 12. Fórmula per determinar PC<sub>20</sub>.

Els valors de PC<sub>20</sub> s'han calculat a partir de la interpolació lineal entre els valors experimentals de la corba de tensió superficial vs log (C), prenent com a referència el punt on la tensió superficial disminueix 20 mN/m respecte a l'aigua pura (és a dir, a 52,8 mN/m). Així doncs, un valor de PC<sub>20</sub> major indica major eficiència d'adsorció del tensioactiu.

Taula 3. Recull de valors de CMC, tensió superficial d'equilibri ( $\gamma$ CMC), C<sub>20</sub> i PC<sub>20</sub> de cadascun dels tensioactius.

	N7	T3	T6	T3-2	P3	P6	P3-2
CMC (mol/L)	1,70x10 <sup>-04</sup>	8,45x10 <sup>-05</sup>	2,00x10 <sup>-04</sup>	1,10x10 <sup>-04</sup>	5,70x10 <sup>-04</sup>	1,10x10 <sup>-03</sup>	9,20x10 <sup>-04</sup>
$\gamma$ CMC (mN/m)	28,61	23,94	25,97	26,67	30,32	-	-
C <sub>20</sub>	-	-	-	-	2,04x10 <sup>-06</sup>	1,55x10 <sup>-05</sup>	1,00x10 <sup>-06</sup>
PC <sub>20</sub>	-	-	-	-	5,69	4,81	6,00

En alguns casos, senyalats amb un (-) a la **Taula 3**, no s'han pogut determinar, ja que tots els valors de tensió superficial mesurats eren inferiors a 52,8 mN/m. Això indica que la reducció en 20 mN/m respecte l'aigua desionitzada ja s'assolia a concentracions inferiors a les considerades en l'estudi, i per tan no ha estat possible aplicar la interpolació lineal per trobar la concentració exacta corresponent a  $\gamma = 52,8$  mN/m. El que si es coneix és que el valor d'aquestes concentracions són menors a les que s'han emprat en l'experimentació, és a dir, menors a 1x10<sup>-6</sup>. Preparar solucions amb concentracions més baixes hauria estat una estratègia més adequada per afinar la precisió dels resultats. Tanmateix, per motius de temps, no va ser possible incloure aquesta variació en el procediment experimental. A més, els valors obtinguts de  $\gamma$ CMC per als compostos P6 i de P3-2 són poc fiables i difícils d'analitzar degut a la manca de dades a concentracions més elevades, fet que impedeix l'estabilització de la corba.

Pel que fa als tensioactius derivats del 2-propil-1-heptanol (P3, P6 i P3-2), es pot observar que el compost P3-2 presenta el valor més baix de C<sub>20</sub> i el PC<sub>20</sub> més elevat (6,00), indicant una major eficàcia i eficiència interfacial. Aquest compost podria atribuir-se a la combinació de grups més hidrofílics (OE) amb altres més hidrofòbics (OP), que poden afavorir una millor orientació a la interfície i augmentar el caràcter amfifílic de la molècula. En comparació, el tensioactiu P3 presenta una CMC més elevada i un PC<sub>20</sub> menor, valors que reflecteixen una menor capacitat en la reducció de tensió superficial.

D'altra banda, el compost P6 presenta la CMC més elevada de la sèrie i el PC<sub>20</sub> més baix, cosa que indica que un excés de grups hidrofílics pot afavorir la solubilitat en la fase aquosa, dificultant l'adsorció a la interfície.

Respecte als tensioactius derivats de l'1-isotridecanol (T3, T6 i T3-2), el T3 és el que presenta la  $\gamma$ CMC més baixa i una CMC relativament baixa ( $8,45 \times 10^{-5}$ ), indicant una elevada capacitat per reduir la tensió superficial. En canvi, els posts T6 i T3-2 presenten valors de  $\gamma$ CMC lleugerament superiors (25,97 i 26,67 mN/m, respectivament), però sense diferències significatives. Donat que no es disposa de dades de C<sub>20</sub> i PC<sub>20</sub> per a aquests compostos, la comparació quantitativa de l'eficiència d'adsorció és limitada.

Finalment, el tensioactiu N7 presenta una  $\gamma$ CMC de 28,61 mN/m, tot i tenir el nombre més alt de grups hidrofílics (OE). Això suggereix que la disposició lineal de la molècula pot influir en la seva orientació a la interfície i en la seva eficàcia en la reducció de la tensió superficial.

## 5.2 PUNT DE TERBOLESA

Els resultats obtinguts d'aquest paràmetre s'observen en la taula següent.

Taula 4. Recull de valors del punt de terbolesa segons la solució preparada. Els valors es presenten en graus centígrads (°C) i els representats (-) no són possibles de determinar a causa de la terbolesa de la solució ja a temperatura ambient.

TENSIOACTIU	SOLUCIÓ (% (m/m))		
	1% H <sub>2</sub> O	6% BDG	10% BDG
N7	50,7	79,4	79,4
T3	-	39,1	49,2
T6	-	70,4	73,2
T3-2	-	37,1	44,6
P3	-	31,6	42,6
P6	-	68,9	71,4
P3-2	-	34,4	41,9

El tipus de solució preparada pel punt de terbolesa depèn de la polaritat del tensioactiu. En aquest cas, únicament el N7 ha estat mesurat amb una solució a l'1% en aigua perquè és l'únic tensioactiu que presenta una part hidròfila prou gran (7 equivalents d'OE) com perquè es dissolgui en un medi polar. La resta de tensioactius han estat dissolts en un medi orgànic menys polar, com és el cas del BDG, ja que el seu grau d'etoxilació-propoxilació no presentava la prou polaritat per a dissoldre's en un medi polar. El BDG és capaç de solubilitzar parts hidrofòbiques i hidrofíliques (és amfifílic) i també pot formar enllaços d'hidrogen. Per tant, el BDG permet solubilitzar millor la cadena hidrofòbica de l'alcohol que no pas l'aigua.

Respecte al grau d'etoxilació s'evidencia que el punt de terbolesa augmenta amb el grau d'etoxilació. Tal com s'esmenta en l'**apartat 4.3**, aquest fenomen era d'esperar, ja que com més unitat d'OE, es requereixen temperatures més altes per proporcionar prou energia per trencar les interaccions d'enllaços d'hidrogen entre el tensioactiu i el dissolvent, fet que ocasiona un punt de terbolesa més alt.

Tal com s'esmenta en l'**apartat 4.3**, la incorporació d'òxid de propilè en la cadena provoca una disminució del punt de terbolesa a causa de l'augment de la hidrofòbia que provoca en el compost i, per tant, menor solubilitat amb aigua. Aquest fet provoca una menor formació d'enllaços d'hidrogen amb el dissolvent, desestabilitzant-se abans amb l'augment de la temperatura, sent necessària menor temperatura per trencar aquestes unions. A més, l'impediment estèric creat per les unitats d'OP provoca que l'empaquetament sigui menor, dificultant la creació d'interaccions amb el dissolvent. D'aquesta manera disminueixen la quantitat i la força dels enllaços tensioactiu-dissolvent, pertorbant la solució a menor temperatura.

En últim lloc, comparar l'efecte del mateix grau d'etoxilació, però diferent ramificació de l'alcohol iniciador: la ramificació augmenta la hidrofobicitat de la cadena, fet que li atorga una menor solubilitat amb el dissolvent (en aquest cas BDG). És a dir, de la mateixa manera que l'impediment estèric generat per l'addició d'OP provoca un menor empaquetament del tensioactiu, la ramificació afecta el volum molecular i l'empaquetament, com més ramificada la cadena, major dificultat de crear interaccions amb el dissolvent i aquesta disminució de la força dels enllaços permet pertorbar la solució a menor temperatura. Aquest fenomen s'observa comparant el T3 amb P3 i T6 amb P6.

### 5.3 ÍNDEX D'HIDROXIL

L'índex d'hidroxil ( $\text{mgKOH/g}_{\text{mostra}}$ ) disminueix a mesura que augmenta el valor d'etoxilació-propoxilació, perquè a mesura que s'afegeixen unitats d'OE en la cadena, es necessita més volum de NaOH per valorar la mostra, disminuint el valor d'hidroxil (vegeu **Equació 2**).

Taula 5. Recull dels valors d'hidroxil ( $\text{mgKOH/g}$ ) així com el pes molecular ( $\text{g/mol}$ ), el grau d'etoxilació i de propoxilació de cada tensioactiu.

TENSIOACTIU	VALOR -OH ( $\text{mgKOH/g}$ )	PM ( $\text{g/mol}$ )	GRAU D'ETOXILACIÓ	GRAU DE PROPOXILACIÓ
N7	106,0	529,3	7,4	-
T3	172,7	324,8	2,9	-
T6	117,3	478,3	6,4	-
T3-2	126,5	443,5	2,7	2,2
P3	197,9	283,5	2,8	-
P6	122,1	459,5	6,8	-
P3-2	132,9	422,1	3,3	2,7

Comparant tensioactius amb el mateix grau d'etoxilació i/o propoxilació però amb diferent grau de ramificació de la cadena alcohòlica, s'observen diferències entre els valors. El motiu és que el valor d'hidroxil de cada iniciador és diferent (els valors no apareixen a la **Taula 5** per confidencialitat), modificant el valor del mateix compost etoxilat-propoxilat.

## 5.4 VISCOSITAT CINEMÀTICA

Els resultats de viscositat obtinguts fan referència a una temperatura de 100 °C i es resumeixen en la taula següent:

*Taula 6. Recull dels valors de viscositat cinemàtica.*

TENSIOACTIU	VISCOSITAT CINEMÀTICA (mm <sup>2</sup> /s)
<b>N7</b>	6,69
<b>T3</b>	3,95
<b>T6</b>	6,23
<b>T3-2</b>	4,59
<b>P3</b>	2,99
<b>P6</b>	5,47
<b>P3-2</b>	4,88

Tal com s'ha esmentat en l'**apartat 3.4**, s'espera un augment de la viscositat a mesura que augmenta el grau d'etoxilació. S'observa que a major grau d'etoxilació, major viscositat, ja que el pes molecular del tensioactiu augmenta a mesura que s'afegeix cada unitat d'òxid d'etilè, augmentant així també la viscositat.

Comparant entre tensioactius del mateix grau d'etoxilació, però diferent grau de ramificació de la cadena alcohòlica, s'observa que amb menor ramificació de la cadena, major viscositat. El motiu és que les cadenes ramificades (2-propil-1-heptanol) no es poden empaquetar de manera tan eficient provocant major dificultat per establir enllaços d'hidrogen i interaccions tipus Van Der Waals. Com a resultat, la rigidesa de l'estructura disminueix, i també ho fa la viscositat.

També s'observa una tendència en afegir OP en la cadena. Les molècules d'OP tenen un volum molecular major que l'OE, i per això la presència d'OP provoca un augment de la viscositat en comparació amb els tensioactius que només contenen OE (T3-2 comparat amb T3). No obstant això, aquest augment de viscositat no és tan notable com el que s'obté en duplicar el grau d'etoxilació.

D'aquesta manera, si comparem el T3, T6 i T3-2, observem que el tensioactiu amb OP presenta una viscositat superior a aquell amb només 3 equivalent d'OE però no tan alta com aquell amb el doble d'equivalents d'OE.

## 5.5 pH

Els valors de pH observats en la **Taula 7** han estat ajustats d'acord amb les especificacions de productes comercials. Tanmateix, en el cas de la formulació final del detergent, seria necessari ajustar el pH del producte resultant per tal d'aconseguir les condicions òptimes per a l'ús i la compatibilitat amb la pell o altres superfícies.

Taula 7. Recull dels valors de pH.

	N7	T3	T6	T3-2	P3	P6	P3-2
pH	6,9	6,4	6,1	5,4	7,2	6,8	5,6

## 5.6 VALOR DEL BALANÇ HIDROFÍLIC-LIPOFÍLIC

El valor HLB té un rang de valor de 0-20, on menor de 10 implica que el compost és més lipofílic i major de 10, més hidrofílic. Els valors obtinguts són els següents:

Taula 8. Recull dels valors HLB calculats a partir del mètode Davies excepte el valor de N7, que ha estat calculat amb el mètode de Griffin.

TENSIOACTIU	HLB
N7	12,03
T3	8,37
T6	11,70
T3-2	5,96
P3	9,59
P6	13,32
P3-2	8,17

Els valors d'HLB obtinguts per als diversos tensioactius (vegeu **Taula 8**) mostren una variabilitat en la seva distribució entre els valors hidrofílics i lipofílics. Per una banda, els tensioactius N7, T6 i P6 tenen els valors més alts de la taula. Aquests compostos són més hidrofílics, el que significa que són més eficaços en l'absorció i estabilització d'emulsions aquoses. Per l'altra banda, els tensioactius T3 (8,37), P3 (9,59) i P3-2 (8,17) tenen valors d'HLB intermedis. Això indica que aquests tensioactius poden ser més equilibrats entre les seves propietats hidrofíliques-lipofíliques, fent-los útils en aplicacions on es requereixen una compatibilitat amb dues fases: una aquosa i una oliosa. En últim lloc, el tensioactiu T3-2 és el que presenta el valor més baix (5,96), indicant que és més lipofílic. Aquest compost tendeix a ser més eficaç per a emulsions olioses.

Malgrat que T3 (8,37) i P3 (9,59) o T6 (11,70) amb P6 (13,32) difereixen per la cadena alcoholica, el seu valor d'HLB difereix lleugerament. La ramificació influeix en la distribució dels grups polars i apolars dins la molècula. La presència d'una cadena més ramificada (P3 i P6) redueix lleugerament el caràcter lipofílic de la part hidrocarbonada, fent que la cadena sigui relativament més hidrofílica.

Això implica un valor HLB lleugerament superior en comparació amb T3 i T6, que tenen una estructura menys ramificada, amb un caràcter lipofílic més marcat.

La presència d'OP en la molècula fa disminuir el valor HLB tot i aportar major quantitat d'unitats hidrofíliques. És a dir, tot i que P3-2 té més grups en la cadena polar respecte P3, els grups d'OP tenen un comportament més hidrofòbic que els d'OE, penalitzant en el balanç hidrofílic-lipofílic total, segons l'Equació 9. Els grups OP no només són menys polars, sinó que augmenten el volum de la cadena, dificultant l'empaquetament a la interfície i reduint l'eficiència hidrofílica del compost.

## 5.7 PODER ESCUMANT

La principal diferència en el poder escumant s'observa en el canvi del grau d'etoxilació-propoxilació. S'observa una gran diferència de volum inicial d'escuma, la qual és major en aquells que el grau d'etoxilació és 6-7 (N7, T6 i P6). Reduint el grau d'etoxilació a 3 (T3 i P3) o afegint OP en la cadena (T3-2 i P3-2), el volum d'escuma que genera al principi és aproximadament 7 vegades menor.

Pel que fa a la diferència de la ramificació de l'iniciador, pràcticament no s'observen diferències entre valors de volum d'escuma ni en l'estabilitat d'aquesta. Cal tenir en compte que, tot i la gran similitud de comportament de l'escuma en diferents graus de ramificació de l'iniciador, l'estructura dels alcohols lineals faciliten la formació de micel·les augmentant la formació d'escuma i l'estabilitat d'aquesta és major (tal com s'observa en N7 respecte T6 i P6). Les ramificacions en la cadena alcohòlica pertorben la formació de micel·les i, per tant, la formació d'escuma es redueix, però sobretot disminueix l'estabilitat d'aquesta.

Tampoc s'observen diferències significatives si es compara el mateix grau d'etoxilació del mateix iniciador amb l'addició d'OP (T3 i T3-2 o P3 i P3-2).

Taula 9. Recull dels valors d'escumació (mL).

TENSIOACTIU	TEMPS (min)					
	0	1	3	5	10	15
<b>N7</b>	66,67	50,00	48,17	47,33	41,83	38,33
<b>T3</b>	6,17	3,50	3,00	2,83	2,67	2,33
<b>T6</b>	66,17	54,50	49,33	49,17	20,00	16,00
<b>T3-2</b>	9,51	5,67	4,33	3,33	2,83	2,00
<b>P3</b>	11,33	5,67	3,83	2,83	2,33	1,50
<b>P6</b>	67,67	52,00	47,50	30,17	21,67	18,33
<b>P3-2</b>	5,50	3,00	2,67	2,33	2,17	2,00

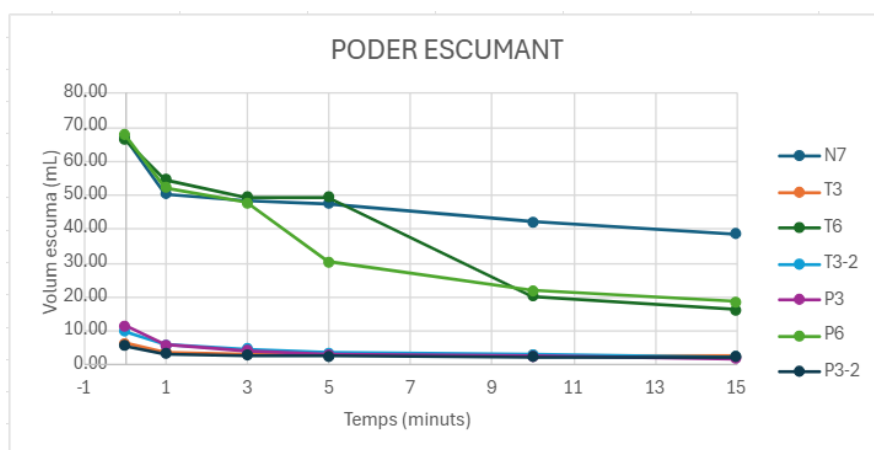
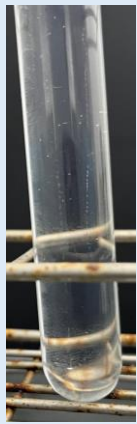
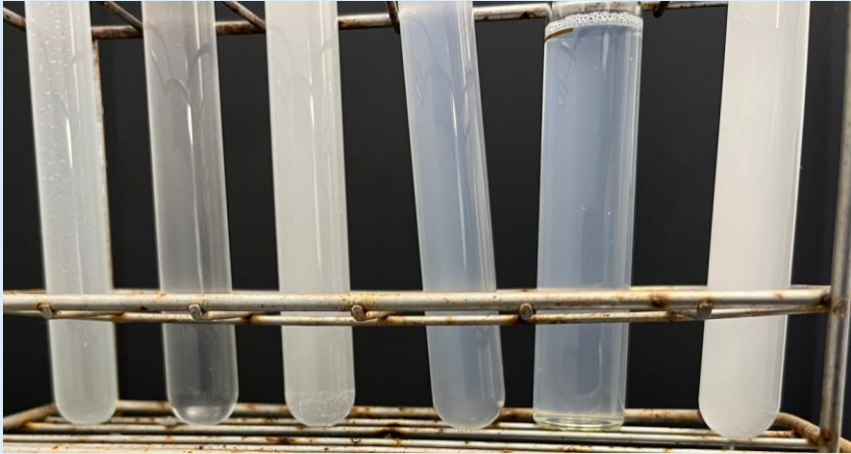


Figura 25. Representació del volum d'escuma (mL) front el temps (min).

## 5.8 SOLUBILITZACIÓ

Tal com s'esmenta en l'apartat 3.8, la solubilitat dels tensioactius ve determinada per la longitud de la cadena etoxilada-propoxilada (part hidrofílica del compost). Així doncs, la capacitat de solubilització en aigua augmenta a mesura que augmenta el grau d'etoxilació i de propoxilació.

Taula 10. Representació de l'aspecte visual de les solucions dels tensioactius a l'1%.

N7	T3	T6	T3-2	P3	P6	P3-2
						
Transparent	Tèrbol	Lleugerament tèrbol	Tèrbol	Lleugerament tèrbol	Lleugerament tèrbol	Tèrbol

Tal com s'observa en la Taula 10, el tensioactiu amb major grau d'etoxilació (N7) presenta una solució transparent en aigua a temperatura ambient, indicant una bona solubilitat en aquestes condicions. Aquest comportament es deu a la presència d'una quantitat d'unitats d'OE és prou gran, que confereixen al tensioactiu un caràcter polar i hidrofílic. En canvi, els tensioactius P6 i T6, amb una menor quantitat d'unitats d'OE, formen una solució lleugerament opaca, és a dir, el tensioactiu se solubilitza parcialment. A mesura que disminueix el nombre de valors d'equivalents d'OE, les solucions es tornen tèrboles, fet que reflecteix una solubilitat decreixent del tensioactiu en medi aquós.



El poder humectant augmenta com menor sigui el temps d'humectació (inversament proporcional). Tal com mostra la **Taula 11**, un augment del grau d'etoxilació comporta un augment del temps d'humectació, la qual cosa indica que el poder humectant és millor com menor és el grau d'etoxilació, també inversament proporcional. La raó és que un augment d'unitats d'OE en la molècula fa augmentar-ne la hidrofília i tot i que millora la solubilitat amb l'aigua, empitjora la capacitat de reduir la tensió superficial perquè la molècula interacciona amb més eficiència amb l'aigua i menys en la interfase. Aquest fet redueix la seva capacitat de mullar superfícies apolars.

L'addició d'OP en el tensioactiu augmenta significament el temps d'humectació, la qual cosa implica una reducció del poder humectant. Tot i que l'OP aporta caràcter hidrofòbic i podria semblar que això ajudaria a mullar superfícies apolars, en realitat no millora, fins i tot empitjora la capacitat d'humectar. El motiu és el següent: els blocs d'OP són més voluminosos i menys polars, dificultant l'adsorció del tensioactiu a la interfase sòlid/aigua, que és essencial per la humectació.

Pel que fa al grau de ramificació de l'iniciador, s'observa que com menor ramificació (1-isotridecanol), millor poder humectant. La causa és que com més lineal és l'estructura, major orientació i empaquetament del tensioactiu a la interfase sòlid/líquid, facilitant la reducció de la tensió superficial.

## 5.11 DEMANDA BIOLÒGICA D'OXIGEN (DBO)

Un cop coneguda la quantitat de tensioactiu a afegir al reactiu biològic, els resultats obtinguts són els següents (mg/L):

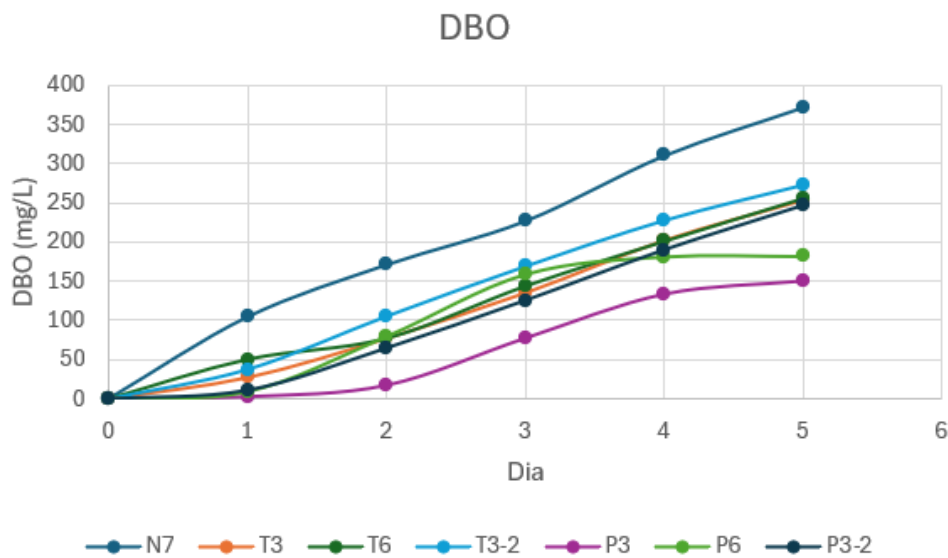


Figura 27. Representació dels valors de DBO (mg/L) obtinguts durant 5 dies consecutius.

Taula 12. Recull dels diferents resultats de DBO (mg/L) obtinguts en cada tensioactiu.

DIA						
TENSIAOCTIU	0	1	2	3	4	5
<b>N7</b>	0,0	104,7	171,2	227,1	310,6	372,3
<b>T3</b>	0,0	27,1	77,3	135,6	202,9	254,4
<b>T6</b>	0,0	50,4	77,3	144,1	201,4	256,2
<b>T3-2</b>	0,0	37,5	105,5	169,4	228,1	273,5
<b>P3</b>	0,0	2,1	16,7	77,3	133,9	150,8
<b>P6</b>	0,0	9,2	79,8	159,1	181,5	182,0
<b>P3-2</b>	0,0	11,0	64,7	125,5	190,0	246,6

Els valors de DBO mostren una clara influència de l'estructura química sobre la biodegradabilitat. El tensioactiu N7, de cadena lineal amb 7 equivalents d'OE, presenta el valor de DBO més elevat al cinquè dia (372,3 mg/L), indicant una biodegradabilitat molt alta. Els tensioactius T3, T6 i T3-2, amb estructures poc ramificades, mostren valors de DBO més baixos que en el cas del N7, i, per tant, una biodegradació notable però inferior. En canvi, els tensioactius més ramificats (P3, P6 i P3-2), presenten els valors de DBO més baixos, indicant una biodegradabilitat limitada. Aquests valors mostren que la linealitat de la cadena alcohòlica afavoreix clarament la biodegradabilitat. La ramificació del tensioactiu, en canvi, dificulta l'accés enzimàtic al compost dificultant-ne la biodegradació.

L'anàlisi dels valors de DBO també mostra una correlació entre el grau d'etoxilació-propoxilació dels tensioactius i la seva biodegradabilitat. En general, s'observa que un augment d'equivalents d'OE afavoreix la degradació biològica, reflectida en valors més elevats de DBO. Comparant tensioactius dins d'un mateix grup estructural (P3 i P6 així com T3 i T6) s'observa que l'increment d'OE i d'OP comporta valors de DBO progressivament majors. Aquest comportament es pot atribuir a l'augment de la solubilitat en aigua, que facilita l'accés dels microorganismes biològics així com la disponibilitat més gran de substrat oxidable, ja que l'augment d'OE/OP implica més matèria orgànica disponible.

Respecte als tensioactius amb presència d'òxid de propilè en l'estructura, presenten valors de DBO sorprenentment alts en comparació amb els seus equivalents sense OP. Tot i que les unitats d'OP augmenten l'impediment estèric del compost i augmenten la hidrofobicitat, s'observa que aquests tensioactius etoxipropoxilats presenten els valors més alts de DBO. Això suggereix que la presència d'OP no redueix la biodegradabilitat, sinó que la combinació amb OE resulta favorable mantenint una estructura accessible i una bona solubilitat.

## 6 CONCLUSIONS

### Català

Aquest estudi comparatiu dels tensioactius sintetitzats (N7, T3, T6, T3-2, P3, P6 i P3-2) posa de manifest que les propietats fisicoquímiques d'aquests compostos depenen de la seva estructura molecular, en particular del grau d'etoxilació (OE), propoxilació (OP), la ramificació de la cadena alcohòlica i la distribució d'aquests grups dintre la molècula.

Pel que fa a la tensió superficial, els compostos amb una combinació equilibrada de grups OE i OP, com el P3-2, han demostrat una major eficàcia en reduir la tensió superficial, assolint valors baixos de CMC i alts valors de  $PC_{20}$ , indicant una bona capacitat d'adsorció en la interfase. Tanmateix, una excessiva hidrofília pot dificultar aquesta adsorció, com es veu en compostos amb molts grups OE, com el P6.

Pel que fa al punt de terbolesa, s'observa que aquest augmenta amb el grau d'etoxilació, mentre que la incorporació de grups OP i la ramificació alcohòlica el redueixen. Això indica que a major proporció d'OE, augmenten les interaccions amb l'aigua i, per tant, es necessita major temperatura per desestabilitzar la solució.

En relació amb el valor d'hidroxil i la viscositat, s'ha observat que a major OE i OP, el valor d'OH disminueix i la viscositat augmenta. També s'ha confirmat que les cadenes alcohòliques menys ramificades donen lloc a tensioactius més viscosos, a causa d'un millor empaquetament i majors interaccions intermoleculars.

Els valors d'HLB mostren que els compostos amb més OE són més hidrofílics, mentre que la presència d'OP o estructures ramificades tendeix a reduir el valor d'HLB i afavoreix un caràcter més lipofílic, útil per a formulacions amb fase oliosa.

Respecte al poder escumant, s'ha constatat que els tensioactius amb més OE generen escuma més abundant i estable, mentre que els compostos amb OP o ramificacions (P3-2, T3-2) generen menys escuma i menys estable, a causa d'una menor eficiència en la formació de micel·les. Aquest fet es pot atribuir a la facilitat de l'OP en controlar la formació d'escuma.

En relació amb la solubilitat, només el N7 (amb 7 OE i estructura lineal) és completament soluble en aigua. La resta de tensioactius, especialment els amb OP i/o estructures ramificades, mostren menor solubilitat, resultat d'un balanç hidrofílic-lipofílic més decantat cap al caràcter apolar.

Tot i que no es pot establir una tendència clara en el punt de gelificació, aquest paràmetre continua essent rellevant per a la formulació de productes, especialment per garantir estabilitat i manipulació correcta.

Pel que fa al poder humectant, els compostos amb menys OE o sense OP (com T3 i P3) mostren els temps d'humectació més curts, indicant una millor capacitat per reduir la tensió superficial a la interfície sòlid/líquid. L'addició de grups OP, tot i augmentar la hidrofòbia, redueix aquesta capacitat per impediment estèric i baixa polaritat.

Finalment, l'anàlisi de biodegradabilitat (DBO) demostra que els tensioactius amb estructures lineals i alts valors d'OE són més biodegradables (com el N7), mentre que les estructures més ramificades (P3, P6) presenten una biodegradació més lenta, probablement per dificultat d'accés enzimàtic.

## **Anglès**

This comparative study of the synthesized surfactants (N7, T3, T6, T3-2, P3, P6 and P3-2) demonstrates that their physicochemical properties are strongly influenced by molecular structure, the degree of ethoxylation (EO) and propoxylation (PO), the branching of the alcohol chain and the distribution of these groups within the molecule.

Regarding surface tension, surfactants with a balanced combination of EO and PO groups, such as P3-2, exhibit greater efficiency in reducing surface tension, as reflected by their low CMC values and high PC<sub>20</sub> values, indicating strong interfacial adsorption capacity. However, excessive hydrophilicity, as observed in compounds with a high EO content such as P6, can negatively affect this adsorption.

In terms of cloud point, an increase in EO content raises the cloud point, while the presence of PO groups and branched alcohol chains reduces it. This behavior reflects stronger interactions with water molecules at higher EO levels, requiring more energy (temperature) to induce phase separation.

In relation to the hydroxyl value and viscosity, it has been observed that a higher degree of ethoxylation and propoxylation generally leads to decrease in OH value and an increase in viscosity. Additionally, surfactants derived from less branched alcohols tend to be more viscous due to improved molecular packing and enhanced intermolecular interactions.

The HLB values indicate that compounds with higher EO content are more hydrophilic, while the presence of PO groups or branched chains tends to reduce the HLB value, resulting in a more lipophilic character that is advantageous for formulations containing oily phases.

Concerning foaming power, surfactants rich in EO produce more abundant and stable foam. In contrast, compounds with PO groups or branched structures (such as P3-2 and T3-2) generate less stable foam, likely due to lower micelle formation efficiency. This suggests that PO contributes to foam control by limiting foam stability.

In terms of solubility, only N7 (with 7 EO units and a linear structure) is fully soluble in water. The remaining surfactants, particularly those containing PO groups and/or branched alcohols, exhibit lower solubility due to a more lipophilic balance.

Although no clear trend was observed in relation to the gelation point, it remains a critical parameter in formulation, especially to ensure product stability and ease of handling.

Regarding wetting power, compounds with fewer EO units and no PO groups (such as T3 and P3) exhibit shorter wetting times, indicating superior performance in reducing surface tension and the solid/liquid interphase. However, the presence of PO groups, while increasing hydrophobicity, can hinder wetting due to steric hindrance and reduced polarity.

Finally, biodegradability (BOD) analysis indicates that surfactants with linear structures and high EO content are more biodegradable (such as N7), whereas more branched structures (e.g., P3 and P6) degrade more slowly, possibly due to restricted enzymatic access.

## 7 BIBLIOGRAFIA

---

<sup>1</sup>Estelrich, R. A. La gran importancia de los lípidos de nuestra piel. *Oushia*. <https://www.oushia.com/blog/la-gran-importancia-de-los-lipidos-de-nuestra-piel> (accessed 2025-05-17).

<sup>2</sup>Shree Vallabh Chem. The Science of Surfactants: Types, Functions, and Industrial Impact. *Shreechem*. <https://www.shreechem.in/blogs/the-science-of-surfactants-types-functions-and-industrial-impact> (accessed 2025-05-15).

<sup>3</sup>Bragin, G. E.; Davis, C. W.; Kung, M. H.; Kelley, B. A.; Sutherland, C. A.; Lampi, M. A. Biodegradation and Ecotoxicity of Branched Alcohol Ethoxylates: Application of the Target Lipid Model and Implications for Environmental Classification. *Journal of Surfactants and Detergents*. **2020**, 23(2), 383–403. DOI: [10.1002/jsde.12359](https://doi.org/10.1002/jsde.12359)

<sup>4</sup>Rebello, S.; Asok, A. K.; Mundayoor, S.; Jisha, M. S. Surfactants: Toxicity, Remediation and Green Surfactants. *Environ. Chem. Lett.* **2014**, 12 (3), 275–287. DOI: [10.1007/s10311-014-0466-2](https://doi.org/10.1007/s10311-014-0466-2)

<sup>5</sup>Mobil Oil Corporation. Process for production of biodegradable surfactants and compositions thereof. U.S. Patent 5112519A. Filed June 5, 1989; issued May 12, 1992. <https://www.freepatentsonline.com/5112519.html> (accessed 2025-05-15).

<sup>6</sup>ECHA. Substance Information: 1-Isotridecanol (CAS 112-70-3). <https://echa.europa.eu/pl/registration-dossier/-/registered-dossier/13803/5/3/2> (accessed 2025-05-16).

<sup>7</sup>European Chemicals Agency (ECHA). 2-Propylheptanol; Dossier View; ECHA, [https://chem.echa.europa.eu/100.030.102/dossier-view/2ff2b99a-2984-46a2-ac7b-93f0a0756472/IUC5-8ce61ab9-6591-4395-ad48-9e1d36421e69\\_54b73495-4758-4df2-a4bb-364e86bad5c1](https://chem.echa.europa.eu/100.030.102/dossier-view/2ff2b99a-2984-46a2-ac7b-93f0a0756472/IUC5-8ce61ab9-6591-4395-ad48-9e1d36421e69_54b73495-4758-4df2-a4bb-364e86bad5c1) (accessed 2025-05-18).

<sup>8</sup>Cymit Química S.L. CAS: 10042-59-8 – 2-Propylheptanol. CymitQuímica. <https://cymitquimica.com/es/cas/10042-59-8/> (accessed 2025-05-15).

<sup>9</sup>Comisión de salud pública, Consejo Interterritorial del sistema nacional de salud.. *PROTOCOLOS DE VIGILANCIA SANITARIA ESPECÍFICA. ÓXIDO DE ETILENO [Online]*; Ministerio de Sanidad, Consumo y Bienestar Social. Gobierno de España. Centro de Publicaciones. Paseo del Prado, 18 - 28014 Madrid 12, 2003. <https://www.sanidad.gob.es/ciudadanos/saludAmbLaboral/docs/oxidodeetileno.pdf> (accessed 2025-04-15).

<sup>10</sup>Repsol, S. A. Óxido de propileno. *Repsol Website* <https://www.repsol.com/es/productos-y-servicios/materiales/productos/oxido-propileno/index.cshtml> (accessed 2025-04-15).

---

<sup>11</sup>Herzberger, J.; Niederer, K.; Pohlit, H.; Seiwert, J.; Worm, M.; Wurm, F. R.; Frey, H. Polymerization of ethylene oxide, propylene oxide, and other alkylene oxides: Synthesis, novel polymer architectures, and bioconjugation. *Chem. Rev.* **2016**, 116 (4), 2170–2243. DOI: [10.1021/acs.chemrev.5b00441](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00441)

<sup>12</sup>Serio, M. D.; Vairo, G.; Iengo, P.; Felippone, F.; Santacesaria, E. Kinetics of Ethoxylation and Propoxylation of 1-and 2-Octanol Catalyzed by KOH. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35 (11), 3848–3853. DOI: [10.1021/ie960200c](https://doi.org/10.1021/ie960200c)

<sup>13</sup>Li, Y.; Zhou, J.; Zhang, Y.; Liang, H.; Sun, J.; Liu, Y.; D'Errico, G.; Sun, Y.; di Serio, M. Synthesis and Properties of Primary Alcohol Ethoxylates Using Different Catalytic Systems. *ACS Omega.* **2021**, 6 (44), 29774–29780. DOI: [10.1021/acsomega.1c04232](https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04232)

<sup>14</sup>di Serio, M.; Tesser, R.; Santacesaria, E. Comparison of different reactor types used in the manufacture of ethoxylated, propoxylated products. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44 (25), 9482–9489. DOI: [10.1021/ie0502234](https://doi.org/10.1021/ie0502234)

<sup>15</sup>Enfísica.com. Tensión Superficial: Concepto, fórmulas y aplicaciones. *Enfísica.com*, Sep 9, 2024. <https://enfisica.com/hidrostatica/tension-superficial-concepto-formulas-y-aplicaciones/> (accessed 2025-05-14).

<sup>16</sup>Alfa Chemistry. Hydrophile-Lipophile Balance (HLB). *Alfa Chemistry Website* <https://carboxyl.alfa-chemistry.com/hydrophile-lipophile-balance-hlb.html> (accessed 2025-04-30).

<sup>17</sup>ASTM International. *Standard Test Method for Evaluation of Wetting Agents by the Skein Test*, ASTM D2281-10; West Conshohocken, PA, 2014. DOI: [10.1520/D2281-10](https://doi.org/10.1520/D2281-10).

<sup>18</sup>National Center for Biotechnology Information. Acetic Acid, CID=176. *PubChem Compound Summary*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acetic-acid> (accessed 2025-05-18).

<sup>19</sup>National Center for Biotechnology Information. Phthalic anhydride, CID=6811. *PubChem Compound Summary*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6811> (accessed 2025-05-18).

<sup>20</sup>National Center for Biotechnology Information. Potassium Hydroxide, CID=14797. *PubChem Compound Summary* <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Potassium-hydroxide> (accessed 2025-05-18).

<sup>21</sup>National Center for Biotechnology Information. Imidazole, CID=795. *PubChem Compound Summary*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/imidazole> (accessed 2025-05-18).

<sup>22</sup>National Center for Biotechnology Information. Isotridecanol, CID=81949. *PubChem Compound Summary*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Isotridecanol> (accessed 18-05-2025).

<sup>23</sup>National Center for Biotechnology Information. Ethylene Oxide, CID=6354. *PubChem Compound Summary*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ethylene-oxide> (accessed 2025-05-18).

---

<sup>24</sup>National Center for Biotechnology Information. Propylene Oxide, CID=6378. *PubChem Compound Summary*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Propylene-Oxide> (accessed 2025-05-18).

<sup>25</sup>National Center for Biotechnology Information. Pyridine, CID=1049. *PubChem Compound Summary*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/pyridine> (accessed 2025-05-18).

<sup>26</sup>Merck KGaA. 2-Propyl-1-heptanol (CAS 10042-59-8); Product No. AMBH97BA0AE2. *Sigma-Aldrich*.  
<https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/product/ambeedinc/ambh97ba0ae2> (accessed 2025-05-18).

<sup>27</sup>ASTM International. Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols, ASTM D4274–16; West Conshohocken, PA, 2021.  
DOI: [10.1520/D4274-16](https://doi.org/10.1520/D4274-16) .

<sup>28</sup>Guo, X.; Rong, Z; Ying, X. Calculation of hydrophile-lipophile balance for polyethoxylated surfactants by group contribution method. *J. Coll. Int. Sci.* **2006**, 298 (1), 441–450.  
DOI: [10.1016/j.jcis.2005.12.009](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.12.009)

# 8 ANNEXOS



GRAU EN QUÍMICA

Annex 1

## 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: AIDA FRIXACH BOSQUET

Títol del TFG: Síntesi i caracterització de les propietats fisicoquímiques de tensioactius no-iònics: estudi de la influència de la ramificació de la cadena alcohòlica i del grau d'etoxilació-propoxilació.

Nom del director/a del treball: Anton Lluïlla Martin

Data: 30/05/2025

Signatura:

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: 2025.06.11  
19:46:37 +02'00'