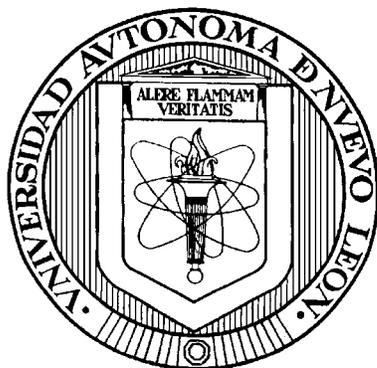


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**DESARROLLO DE UNA TÉCNICA DE EXTRACCIÓN Y CUANTIFICACIÓN
PARA LOS ADITIVOS ERUCAMIDA E IRGANOX 1076 EN POLIETILENO
MEDIANTE ENERGÍA DE MICROONDAS**

Por

J. GUADALUPE TELLES PADILLA

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS con Especialidad en
QUÍMICA ANALÍTICA**

Marzo 2007

RESUMEN

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Titulo del estudio: DESARROLLO DE UNA TÉCNICA DE EXTRACCIÓN Y CUANTIFICACIÓN PARA LOS ADITIVOS ERUCAMIDA E IRGANOX 1076 EN POLIETILENO MEDIANTE LA ENERGÍA DE MICROONDAS.

J. GUADALUPE TELLES PADILLA

Número de páginas: 121

Candidato para obtener el Grado de Maestría en Ciencias Químicas con Especialidad en Química Analítica.

Área de Estudio: Química Analítica

Los aditivos son parte fundamental en la elaboración del Polietileno (PE), la cantidad presente se verá reflejada en sus propiedades. Los aditivos más empleados son los que evitan la oxidación promovida por la luz o por el calor y los agentes deslizantes y cargas inorgánicas que favorezcan su proceso. En este trabajo se desarrollo un método de extracción y cuantificación para la Erucamida e Irganox 1076, se encontró que cierta combinación de solventes orgánicos de una adecuada proporción favorecen la migración de los aditivos fuera de la matriz y se estableció una metodología de análisis por FT-IR como una técnica rápida y eficiente. Se consideró el análisis de los aditivos por CG-MS para evaluar la posible degradación de los aditivos durante la preparación de la muestra.

ASESORES:

Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa
Asesor Interno

Dr. Alfredo Rosales Jasso
Asesor Externo

Resumen

El presente estudio se hizo con el fin de desarrollar una técnica analítica, para la extracción y cuantificación de los aditivos presentes en el polietileno (PE) que se consume en México; la técnica analítica que se propone en su primera parte implica una extracción acelerada con energía de microondas (MAE), seguida de la comparación del análisis cuantitativo por espectroscopía de FT-IR, cromatografía de líquidos (HPLC) y cromatografía de gases acoplada a detección de masas (GC-MS).

Los materiales que se utilizaron para este estudio son concentrados de PE que contienen altos contenidos de aditivos, ideales para realizar un buen estudio. Se estudió el efecto de la combinación de solventes, de la cantidad de muestra y de la temperatura y tiempo de tratamiento por microondas, sobre la eficiencia del procedimiento de extracción de Irganox 1076 y Erucamida en polietileno, que son los aditivos empleados en la elaboración del polietileno de mayor consumo en el mercado nacional. Se determinó que al usar hexano: acetona: cloroformo (4:3:3) o hexano: acetona: éter etílico (4:3:3) durante 40 minutos de irradiación con microondas a 140°C se obtienen los mejores resultados de extracción. Además se hizo el estudio comparativo de los niveles de detección de dichos aditivos mediante las técnicas de cromatografía de gases, cromatografía de líquidos y espectroscopía de FT-IR, encontrando que la espectroscopía de FT-IR ofrece mejores niveles de detección que la cromatografía de gases, además de ser un método más rápido y que no requiere de tomar medidas precautorias para la eliminación de oligómeros de bajo peso molecular, los cuales deben ser eliminados si se emplea una técnica cromatográfica. El método de cromatografía de líquidos, ofreció buenos niveles de detección, sin embargo presentó mayor desviación que los resultados obtenidos por espectroscopía de FT-IR.

ÍNDICE DE CONTENIDO

	Página
RESUMEN.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	2
2. FUNDAMENTOS Y ANTECEDENTES.....	5
2.1. Principales procesos de preparación de muestras por extracción...	5
2.1.1. La extracción soxhlet.....	5
2.1.2. Extracción a reflujo.....	6
2.1.3. Extracción en baño de ultrasonido.....	7
2.1.4. Extracción de flujo supercrítico (SFE).....	8
2.1.5. Extracción líquida presurizada (ASE).....	9
2.1.6. Extracción por microondas (MAE).....	10
2.2. Principio de la energía por microondas.....	12
2.3. Mecanismos de extracción por microondas.....	13
2.4. Eficiencia en la extracción.....	14
2.5. Aplicación de las microondas en los polímeros.....	15
3. HIPÓTESIS.....	21
4. OBJETIVO.....	22
5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	23
5.1. Caracterización espectroscópica de los aditivos (Irganox 1076 y Erucamida).....	24
5.2. Cantidad de muestra.....	25
5.3. Selección de sistemas de solventes orgánicos.....	26
5.4. Selección de proporción de solventes.....	27
5.5. Tiempo de extracción.....	27
5.6. Temperatura de extracción.....	28
6. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	29
6.1. Equipos analíticos.....	29
6.2. Solventes y reactivos.....	29
6.3. Materiales.....	30
6.4. Procedimientos de extracción y cuantificación.....	30

6.4.1. Procedimiento general para la extracción mediante microondas.....	30
6.4.2. Procedimiento general para la determinación del porcentaje de recuperación por FT-IR.....	30
6.4.3. Procedimiento general para la determinación del porcentaje de recuperación por CG-MS.....	31
6.4.4. Procedimiento general para la determinación del porcentaje de recuperación por HPLC.....	32
6.4.5. Procedimiento general para la determinación del porcentaje de recuperación por CG-MS sin aforación.....	32
7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	33
7.1. Caracterización espectroscópica de los aditivos.....	33
7.2. Selección del sistema de solventes para extracción mediante microondas.....	45
7.3. Selección de la proporción de los componentes de solventes.	52
7.4. Evaluación de las temperaturas de extracción.....	60
7.4.1. Extracciones de los aditivos a 120°C.....	60
7.4.2. Extracción de aditivos a 180°C.....	66
7.5. Efecto del tiempo de tratamiento en el porcentaje de extracción de aditivos.....	74
7.6. Comparación del método de cuantificación por espectroscopía FT-IR con el método de cromatografía de gases acoplado a detector de masas (CG-MS).....	78
7.7. Cuantificación de aditivos por CG-MS, sin evaporación del solvente de extracción.....	86
7.8. Resultados de las extracciones de aditivos cuantificados por HPLC.....	95
8. CONCLUSIONES.....	98
9. APÉNDICE.....	101
10. BIBLIOGRAFÍA.....	118

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Página
2.1. Constantes físicas y factores de disipación para algunos solventes usados.....	14
2.2. Recuperación de los aditivos empleando microondas.....	16
2.3. Recuperación de aditivos del polietileno empleando microondas.....	17
2.4. Recuperación de la Erucamida empleando microondas.....	19
5.1. Combinaciones de solventes evaluadas mediante microondas.....	26
5.2. Proporciones de solventes evaluadas mediante microondas.....	27
5.3. Selección de los tiempos de extracción mediante microondas.....	28
5.4. Intervalos de temperatura a evaluar en la extracción por microondas.	28
7.1. Composición química del concentrado de PE.....	33
7.2. Composición química del estándar de Erucamida.....	35
7.3. Composición química del estándar de Irganox 1076.....	37
7.4. Estudio de la primera etapa para los estándares de Irganox 1076 y Erucamida.....	47
7.5. Extracción de los aditivos a diferentes cantidades de muestra a 140°C en 40 minutos.....	49
7.6. Extracción de los aditivos a diferentes proporciones de solventes a 140°C en 40 minutos.....	53
7.7. Porcentaje extracción de aditivos a 120°C en 40 minutos.....	61
7.8. Porcentaje de extracción de aditivos a 180°C en 40 minutos.....	67
7.9. Porcentajes de recuperación para los estándares evaluados por FT-IR a 20 minutos de extracción.....	77
7.10. Porcentajes de extracción para los aditivos cuantificados por CG-MS y FT-IR.....	79
7.11. Porcentajes de recuperación de los estándares determinados por CG-MS.....	81
7.12. Comparación de la cuantificación de los aditivos por CG-MS sin evaporación de solventes de post-tratamiento.....	87

7.13.	Prueba t para la extracción de Erucamida HAC-433 con y sin evaporación de solventes.....	87
7.14.	Prueba t para la extracción de Erucamida HAE-433 con y sin evaporación de solventes.....	88
7.15.	Prueba t para la extracción de Irganox 1076 HAC-433 con y sin evaporación de solventes.....	89
7.16.	Prueba t para la extracción de Irganox 1076 HAE-433 con y sin evaporación de solventes.....	89
7.17.	Resultados de las extracciones de los estándares cuantificados por CG-MS sin evaporación de solventes.....	91
7.18.	Cuantificación de los aditivos por HPLC.....	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
2.1. Proceso de extracción con energía de microondas.....	11
2.2. Equipo de extracción asistida por microondas.....	12
7.1. Cromatograma de gases para la Erucamida.....	34
7.2. Espectro de masas de la Erucamida determinado por CG-MS.....	34
7.3. Espectro de masas reportado en el equipo para la Erucamida [biblioteca NIST MS-2.0].....	36
7.4. Cromatograma de gases para el Irganox 1076.....	36
7.5. Espectro de masas del Irganox 1076 determinado por CG-MS.....	37
7.6. Espectro de masas de Irganox 1076 reportado [biblioteca NIST MS-2.0].....	38
7.7. Espectro de ¹ HRMN, para la Erucamida (300 Mhz).....	39
7.8. Espectro de ¹ HRMN, de Irganox 1076 (300 Mhz).....	41
7.9. Comparación de los espectros de IR para el estándar de Erucamida.....	42
7.10. Comparación de los espectros de IR para el estándar de Irganox 1076.....	43
7.11. Espectros en FT-IR de los estándares Erucamida e Irganox 1076...	44
7.12. Tendencia del porcentaje de extracción de Erucamida a 140°C en 40 minutos.....	51
7.13. Tendencia del porcentaje de extracción de Irganox 1076 a 140°C en 40 minutos.....	52
7.14. Extracción de Erucamida en HAC a 140°C en 40 minutos.....	54
7.15. Extracción de Irganox 1076 en HAC a 140°C en 40 minutos.....	55
7.16. Extracción de Erucamida en HAE a 140°C en 40 minutos.....	56
7.17. Extracción de Irganox 1076 en HAE a 140°C en 40 minutos.....	57
7.18. Extracción de Erucamida en HAE en función de la presión a 140°C.....	59
7.19. Extracción de Irganox 1076 en HAE en función de la presión a 140°C.....	59

7.20.	Extracción de Erucamida en HAE a 120°C en 40 minutos.....	62
7.21.	Extracción de Irganox 1076 en HAE a 120°C en 40 minutos.....	63
7.22.	Extracción de Erucamida en HAC a 120°C en 40 minutos.....	64
7.23.	Extracción de Irganox 1076 en HAC a 120°C en 40 minutos.....	65
7.24.	Extracción de Erucamida en HAE a temperaturas superiores a los 140°C en 40 minutos.....	68
7.25.	Extracción de Irganox 1076 en HAE a temperaturas superiores a los 140°C en 40 minutos.....	69
7.26.	Extracciones de Erucamida en HAE a diferentes volúmenes de éter etílico.....	70
7.27.	Extracciones de Irganox 1076 en HAE a diferentes volúmenes de éter etílico.....	70
7.28.	Extracción de Erucamida en HAC a temperaturas superiores a 140°C en 40 minutos.....	71
7.29.	Extracción de Irganox 1076 en HAC a temperaturas superiores a 140°C en 40 minutos.....	72
7.30.	Extracción de Erucamida en HAC, a diferentes cantidades de cloroformo.....	73
7.31.	Extracción de Irganox 1076 en HAC, a diferentes cantidades de cloroformo.....	73
7.32.	Comparación de la Erucamida en HAC-433 a diferente temperatura y tiempos de extracción.....	75
7.33.	Comparación de Irganox 1076 en HAC-433, a diferentes temperaturas y tiempos de extracción.....	77
7.34.	Comparaciones de extracciones a 140°C en 20 minutos para Erucamida analizadas por CG-MS y FT-IR.....	79
7.35.	Comparaciones de extracciones a 140°C en 20 minutos para Irganox 1076 analizadas por CG-MS y FT-IR.....	80
7.36.	Cromatograma de la extracción en HAC-433 con 6 g de muestra.	82
7.37.	Cromatograma de los estándares extraídos en HAC-433 para los estándares.....	83
7.38.	Cromatograma de la extracción en HAE-433 con 6 g de muestra....	84

7.39.	Cromatograma de los estándares extraídos en HAE-433 para los estándares.....	85
7.40.	Cromatograma de la extracción en HEA-433, sin evaporación de los solventes (con 3 gr de PE a 140°C en 20 minutos).....	92
7.41.	Cromatograma de los estándares en HAE-433, sin evaporación de los solventes (a 140°C en 20 minutos).....	93
7.42.	Cromatograma de la extracción de PE en HAC-433 sin evaporación de los solventes de tratamiento (3 gr a 140°C en 20 minutos).....	94

ABREVIATURAS

PE	Polietileno.
PP	Polipropileno.
HDPE	Polietileno de Alta Densidad
LDPE	Polietileno de Baja Densidad.
MAE	Extracción Acelerada con Energía de Microondas.
SFE	Extracción de Flujo Supercrítico.
ASE	Extracción Líquida Presurizada.
FT-IR	Espectroscopía de Infrarrojo con transformada de Fourier.
CG-MS	Cromatografía de Gases con Espectroscopía de Masas.
HPLC	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución.
¹ H RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Protón.
C	Carbono.
cm ⁻¹	Centímetros a la menos uno.
min	Minuto.
HICM	Hexano, Isopropanol, Cloruro de Metileno.
HIC	Hexano, Isopropanol, Cloroformo.
HIE	Hexano, Isopropanol, Éter Etílico.
HAE	Hexano, Acetona, Éter Etílico.
HAC	Hexano, Acetona, Cloroformo.
TR	Tiempo de retención.
KBr	Bromuro de potasio.
ppm	Partes por millón.
µL	Microlitro.
%	Por ciento.
psi	Libras por Pulgada Cuadrada.
°C	Grados Celsius.
mg/L	Miligramo por litro.
E	Estándar.
EI	Estándar interno.
mL	Mililitro.
Ar	Área.

1. Introducción

El polietileno al ser transformado a un producto plástico requiere tener una cierta cantidad de aditivo para evitar su degradación durante el proceso de pelletización o granulación del polímero. Los aditivos empleados para tal efecto son variados, su uso depende en su mayor parte de las características y propiedades que se requieran en el producto final que se pretende obtener con el PE. Existen dos clases químicas de aditivos, los orgánicos e inorgánicos que se agrupan como: estabilizadores UV, antiestáticos, agentes nucleantes, agentes deslizantes, retardantes de flama, surfactantes, cargas y pigmentos minerales.¹

La evolución de los aditivos en sus aplicaciones es cada día más exigente y conforme avanza la tecnología surgen nuevas aplicaciones que exigen la producción de nuevos polímeros de alto desempeño, el que depende del tipo y cantidad de los aditivos empleados. En la actualidad los plásticos tienen un desempeño importante, por ejemplo en la medicina y la industria alimenticia.

Cuando se producen los polietilenos es importante conocer la cantidad exacta de aditivo que se agrega, ya que ésta asegurará el buen desempeño del polímero y la durabilidad de la pieza fabricada. Sin embargo aun asegurándose de poner las cantidades adecuadas, puede presentarse una degradación durante el proceso que se requiere para darle la presentación demandada, lo cual trae como consecuencia problemas en la aplicación del producto, o disminución de la vida útil de los productos fabricados a base de plásticos.

Por lo anterior es importante desarrollar métodos analíticos eficientes para la cuantificación confiable de los aditivos presentes en los plásticos y de esta forma poder realizar las correcciones necesarias antes de la fabricación definitiva del producto que saldrá al mercado. En la literatura se encuentra un gran número de antecedentes sobre la extracción y cuantificación de aditivos para polímeros,¹ pero no se ha podido determinar si las bajas recuperaciones

que presentan las técnicas para los analitos se deben a la deficiencia en las condiciones empleadas a la pérdida de aditivos durante la molienda o en la extracción de la muestra.

El proceso de extracción es la parte menos desarrollada en la mayoría de los procedimientos analíticos, por ejemplo la extracción Soxhlet [desarrollada por F. Soxhlet en 1879], sigue utilizándose para la extracción de los aditivos en los polímeros.²

En años pasados se ha visto un aumento en la demanda de nuevas técnicas de extracción, dirigidas en su mayoría a la automatización del proceso, con tiempo menor en la extracción y una reducción en consumo de solvente orgánico, para la prevención de contaminación en laboratorios analíticos y también para la reducción de costos en la preparación de la muestra.

Los estudios sobre la preparación de muestras han dado lugar a un desarrollo numeroso de técnicas como; la extracción asistida por microondas (MAE), la extracción de flujo-supercrítico (SFE) y la extracción líquida presurizada (PLE). La semejanza entre estas técnicas es la posibilidad de trabajar a temperaturas y presiones elevadas; estas condiciones mejoran drásticamente la rapidez de la extracción.^{1,2}

En 1975 Abu Samra fue de los primeros investigadores en utilizar un horno de microondas doméstico en el análisis de metales en muestras biológicas.³ La extracción por microondas se ha desarrollado desde entonces en las áreas: ambientales, biológicas, geológicas y metálicas. Las técnicas de extracción basadas en microondas han sustituido rotundamente a las convencionales por calentamiento en placa y a otras técnicas térmicas de digestión que se han utilizado por décadas en laboratorios analíticos. La aplicación de las microondas en campos de química analítica se han enfocado a: el secado de muestras, la medición de humedad y en reacciones cromogénicas y de nebulización.⁴

En 1986 Ganzler⁴ realizó investigaciones en la grasa de nutrientes crudos de alimentos, pesticidas en suelo, glucósido de pirimidina en semillas de fríjol, y extracción de drogas de semillas en heces de ratas usando un microondas común de cocina. En la década de 1990 en Europa se comenzaron a utilizar los hornos de microondas para la extracción de aditivos de polialquenos usando solventes como tricloroetano y mezclas de acetona heptano.^{5, 6}

Una de las ventajas principales que se presentan al usar MAE es la reducción del tiempo de la extracción. Ésto se debe principalmente a la diferencia entre el calentamiento empleado por esta técnica y la convencional.⁷ En la técnica convencional se calienta en un período de tiempo finito, es necesario calentar el recipiente antes de que el calor se transfiera a la solución, mientras que las microondas calientan la solución directamente. Esto mantiene el gradiente de la temperatura en un mínimo y acelera la velocidad de calentamiento.⁸ La técnica MAE permite una reducción significativa en el consumo de solvente orgánico, así como también brinda la posibilidad de procesar múltiples muestras a la vez.⁷

Existen estudios de extracción de aditivos en polietileno mediante la aplicación de microondas. Sin embargo, éstas implican un tratamiento de molienda de las muestras para eficientar el proceso.⁹ La intención de este trabajo de tesis es la adecuación de la técnica de extracción de aditivos, con energía de microondas, a las características de los Polietilenos que se manejan en México, sin necesidad de una etapa de molienda, ya que actualmente no existe una técnica confiable para este propósito.

2. Fundamentos y Antecedentes

En la primera parte se comentarán las características más relevantes, ventajas y desventajas de las técnicas usadas en la extracción de aditivos empleando solventes orgánicos, en la segunda parte se explicará el principio del calentamiento por energía de microondas, los mecanismos de calentamiento y la eficiencia de las extracciones, en el análisis de aditivos para polímeros.

2.1. Principales procesos de preparación de muestras por extracción

Dentro de las principales técnicas de extracción para diferentes aditivos presentes en diferentes matrices se tiene: la extracción soxhlet, la extracción a reflujo disolviendo completamente el polímero, extracción con baño de ultrasonido, extracción de flujo supercrítico, extracción líquida presurizada y la extracción por microondas.²

2.1.1. La extracción Soxhlet.

Este proceso de extracción es de los más antiguos en los laboratorios analíticos, implica tener la muestra completamente molida, lo cual puede hacerse con algún molino de cuchillas o más adecuadamente en un molino criogénico utilizando nitrógeno líquido, para evitar la degradación tanto de los aditivos como del polímero. Durante la extracción se emplean solventes como tetrahidrofurano, tolueno, cloruro de metileno y cloroformo. Se utilizan alrededor de 50mL de solvente y un tiempo de reflujo de 4 a 48 horas. Es necesario evaporar el solvente para recuperar los aditivos para después analizarse por HPLC.^{2, 39}

Ranfelt¹² extrajo los aditivos del polietileno a reflujo en cloroformo con un tiempo de extracción de 6 horas. Los extractos fueron concentrados por evaporación para después ser analizados y separados por HPLC en una

columna de silica de 5 μm de diámetro, usando una fase móvil de gradiente de heptano y cloruro de metileno.

La *British Standard Method* reporta un método para la disolución del polímero en tolueno por 1 hora para después precipitar con metanol o alcohol etílico; este método requiere de una constante atención del analista y además se ha observado la descomposición de algunos aditivos.¹²

En otro trabajo se reporta una extracción en polietileno de alta densidad con una composición de 500 ppm de BHT, Irganox 1076, Irganox 1010 con una mezcla de solventes (9:1 ciclohexano-isopropanol), se extrajeron 5 gramos de muestra en 50mL de la mezcla de solventes, después de filtrar y evaporar se recuperó el extracto en acetonitrilo para analizarse por HPLC.¹¹ Unas de las ventajas que presenta el uso de esta mezcla de solventes es que la absorción a 220 nm es de muy baja intensidad, por lo que también se minimiza su interferencia con la detección de los analitos.

2.1.2 Extracción a reflujo

En este proceso la muestra se coloca directamente en el recipiente de extracción y se adiciona un disolvente que disuelva completamente al polímero como; tolueno, tetrahidrofurano, cloroformo y cloruro de metileno, esto se lleva a cabo en un tiempo finito, para después analizarse por HPLC.^{31, 32} La cantidad de muestra y el porcentaje de aditivo presente en la misma son importantes para llevar a cabo este tipo de preparación de muestra; a mayor cantidad de muestra se requerirá de grandes volúmenes de metanol o alcohol etílico para precipitar el polímero, además se debe tomar en cuenta el tiempo que se necesita para filtrar y evaporar aumenta al aumentar el tamaño de la muestra analizada. Se han reportado¹² pruebas para la detección de BHT, Irganox 1076, Irganox 1010, disolviendo porciones de 2 gramos de polietileno en 25mL de cloroformo precipitando el polímero con alcohol etílico, en muestras que contiene 0.05% de cada aditivo. Se reporta que al bajar la eficiencia en el control de la precipitación incide en la disminución de la recuperación de los

aditivos, lo cual indica que al precipitar la matriz arrastra los aditivos. Se recomienda que al precipitar se utilice una agitación lenta hasta que se enfríe completamente la mezcla de extracción, para después filtrar la muestra, observándose que se recuperan mejor los aditivos.¹²

2.1.3. Extracción en baño de ultrasonido

Para llevar a cabo una extracción por ultrasonido se requiere la muestra completamente molida, se usan entre 0.2 a 0.5 g de muestra; en un vial tapado se agregan de 10 a 20mL de la mezcla de solventes. El vial se sumerge en agua caliente entre 40 y 60°C en el baño de ultrasonido. El tiempo de extracción puede ser entre 30 y 60 minutos, el extracto es filtrado, evaporado, recuperado y analizado por HPLC. Se ha reportado un estudio para polipropileno⁵ en el que a una muestra de 0.2 gramos completamente pulverizada se le adicionan 10 mL de cloroformo se sella el vial y se introduce al baño de ultrasonido a 40°C, por 40 minutos y se analiza por intervalos de tiempo el Irganox 1010 en HPLC usando metanol como fase móvil, con un flujo de 1 mL/minuto y un detector de UV a 254 nm.

En otro trabajo¹¹ se reportó la extracción de BHT, Irganox 1076, Irganox 1010 con 5 gramos de la resina de polietileno de alta densidad (HDPE) donde se evaluaron las siguientes mezclas de solventes: ciclohexano-isopropanol (50:50), cloruro de metileno-ciclohexano (75:25). Se extrajo por 1 hora, con agitación de 30 segundos cada 10 minutos, la segunda mezcla de solventes se extrajo en 30 minutos. Se analizó empleando una columna Nova-Pak C18 con gradiente de agua-acetonitrilo (60/40), observando que en la extracción que duró 60 minutos, se encontró el BHT en un 91%, el Irganox 1010 en un 91% y el Irganox 1076 en un 95% de recuperación, mientras que el proceso de 30 minutos, de extracción mostró para BHT el 90%, para Irganox 1010 el 92% y Irganox 1076 el 96% de recuperación, lo cual indica que el uso de solventes clorados permiten emplear menores tiempos de extracción.

2.1.4. Extracción de flujo supercrítico (SFE).

En los últimos años se han introducido nuevas técnicas de extracción con las cuales se pretende una disminución del tiempo y del volumen de solvente en los procesos de extracción; ésto ha dado paso a la extracción de flujo supercrítico con aplicación en el campo de los polímeros.

Anton¹³ extrajo oligómeros y un definido número de aditivos de un poli (etilen-propileno) usando CO₂ a 25°C y 6.6 MPa por una hora y comprobó con una segunda extracción al residuo que no fue suficiente la recuperación de los aditivos en una hora.

Hirata y Okamoto¹⁴ extrajeron de películas de PE y PP un 90% de los aditivos, usando CO₂ a 25.4 MPa a 35°C por 2 horas comparando este resultado con una extracción en soxhlet de 24 horas.

Cotton¹⁵ extrajo oligómeros y aditivos del PP, nylon, PE y poli(éter-éter-cetona) (PEEK) donde fue posible extraer, Irganox 1010, Irgafos 168 y Erucamida del PE y el Tinuvin 770 de PP, todos entre un 92 a 95% de recuperación, en 15 minutos a 42.9 MPa a 60°C.

Los factores importantes en SFE son: la solubilidad del extracto en el fluido y el grado de transferencia de masa fuera de la matriz. La masa se transfiere por difusión del peso del polímero a la superficie, donde la disolución en el fluido supercrítico puede ocurrir. Los factores importantes que pueden afectar la extracción son: temperatura, presión, tiempo, algún modificador, la matriz y la composición del extracto. La interacción de estas variables es particularmente compleja en la extracción en polímeros, particularmente porque el solvente puede interactuar con el polímero.¹⁶

La extracción con CO₂ ha mejorado la técnica de SFE, gracias a sus parámetros críticos de trabajo: 75.3 atmósferas y 31°C, media polaridad y no toxico. Una ventaja del CO₂ es que después de la extracción simplemente se

evapora a presión atmosférica quedando solamente el extracto. La celda de extracción es de un volumen de 6.97 mL está unida a un tubo de 0.01 in de diámetro acoplada a dos conectores de seguridad de entrada y salida, y pasa a una unión donde se conecta un tubo de cerámica que es calentado a las mismas condiciones de la extracción, para pasar el extracto al vial receptor, donde se puede evaporar a presión atmosférica o con corriente de nitrógeno para después recuperarse el extracto con diclorometano y analizarse por HPLC.¹⁷

2.1.5. Extracción líquida presurizada (ASE).

En años recientes han aparecido nuevas técnicas y procesos novedosos para la extracción, tal es el caso del trabajo de Lou¹⁸ que extrajo monómeros y oligómeros de Nylon y PBT usando hexano como solvente, para evaluar su comportamiento ante el efecto de la presión, temperatura y flujo de la extracción, que son los parámetros importantes en ASE. Observó que la presión no afecta a los solventes y que una alta temperatura y el flujo tienen un efecto mínimo cuando se manejan entre 0.4 a 2 mL/min. La eficiencia en la extracción es favorecida en todos los casos cuando la temperatura se varió de 50 a 170°C, lo que se le atribuye una rápida difusión del polímero.^{33, 34}

Macko¹⁹ usó alta presión para disolver PE en heptano a 160°C y observó que al disolverlo completamente tiende a precipitarse después de la extracción, lo que puede ocasionar un bloqueo en las líneas de transferencia del equipo. Para extraer los aditivos del PE se tuvieron que moler los gránulos en nitrógeno líquido para determinar mejor el Irganox 1010 e Irganox 1330. Se emplearon de 0.2 a 0.5 g de muestra y se colocaron en un celda de 3.75 mL, este sistema consta de dos válvulas, una de entrada y una de salida, la celda está conectada a una columna de acero donde se precalienta el solvente y a una bomba de vacío, la celda es precalentada por 2 minutos antes de introducir el solvente a presión (2000 psi); con la válvula de salida se regula el flujo entre 1.5 y 2.0 mL/min. Se analizó por HPLC a un flujo de 1 mL/min a 254 nm, con la técnica

de adición de estándar, los extractos fueron recuperados con metanol, isopropanol, acetona, acetonitrilo a 120°C y cloroformo a 70°C. La recuperación del Irganox 1010 usando cloroformo fue de 96% en 5 minutos y 102% en 10 minutos.^{6, 34}

Los nuevos sistemas que ofrece Dionex el modelo AS-300, cuenta con varias alternativas de celdas de diferente volumen (hasta 100 mL), con la capacidad de procesar varias muestras y con una capacidad de introducir hasta 4 diferentes solventes para cuantificar con cada solvente el extracto, con la ventaja adicional de que se puede introducir hasta 50 g de muestra. En la celda se puede manipular la temperatura (que depende del analito y matriz) y las presiones son de 1000 a 2000 psi.

Los analitos y los solvente(s) son filtrados a un vial receptor y la celda es purgada con nitrógeno para limpiar residuos de solventes. Normalmente se reportan excelentes recuperaciones para todos los casos.²⁰

2.1.6. Extracción por microondas (MAE).

Este proceso de extracción es una técnica analítica reciente, que es preferida en muchos laboratorios por la rapidez con la que se lleva a cabo la preparación de muestras, con lo cual se disminuye el costo del proceso de extracción. La técnica es versátil ya que puede trabajar con un solo solvente o con mezclas de ellos. El proceso general de extracción por microondas se presenta en la figura 2.1.

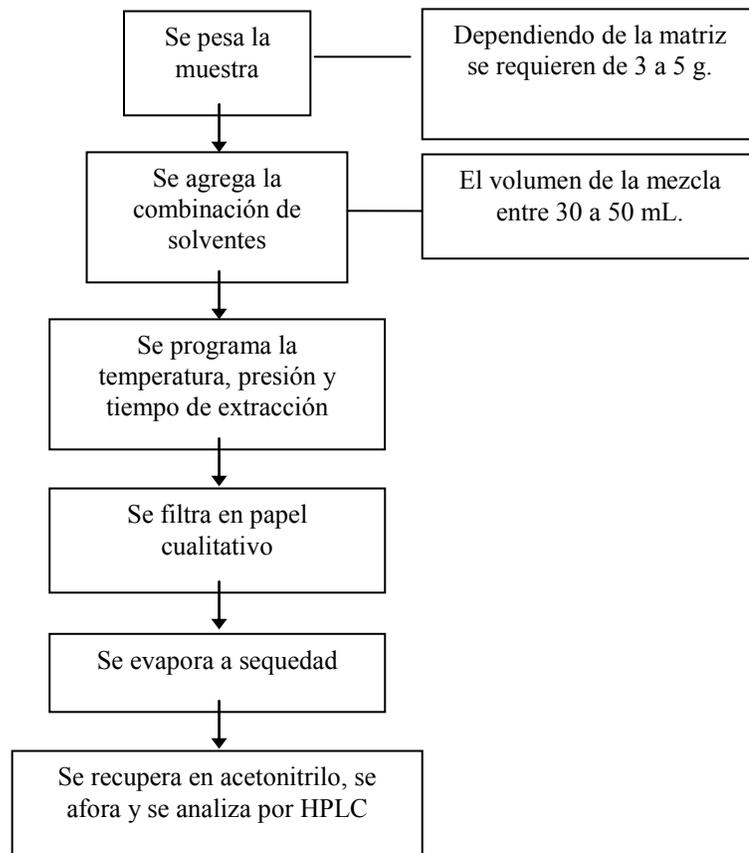


Figura 2.1. Proceso de extracción con energía de microondas

Una de las ventajas de esta técnica es que la muestra no requiere mucha manipulación antes del proceso de extracción, a diferencia de otras técnicas, además la muestra puede no requerir de molienda o trituración. La temperatura y la presión dependerán directamente de la combinación de solventes empleados. Los tiempos de extracción varían entre 5 y 40 minutos, dependiendo de la matriz. La extracción se lleva a cabo en recipientes completamente cerrados que están fabricados de materiales transparentes a las microondas (cuarzo, poliéter de ímida o tetrafluorometoxilo) y reforzados externamente con Teflón o PFA (perfluoralcoxilo). El solvente se puede calentar sobre su punto de ebullición normal, obteniendo con esto una buena velocidad y

eficiencia en la extracción. La temperatura es controlada con un sensor electrónico calibrado de fibra óptica (ESP-1500, CEM) y la presión con un sensor electrónico (ESP-300, CEM) que están conectados a un vaso-control de extracción. Las temperaturas que se pueden emplear en este sistema están entre 20 y 200°C, mientras que la presión no puede rebasar de 200 psi, debido al límite de resistencia de los vasos de extracción. La figura 2.2 muestra el equipo para la extracción con energía de microondas.^{7, 23}



Figura 2.2. Equipo de extracción asistida por microondas

2.2. Principio de la energía por microondas

El principio del calentamiento que usa energía generada por microondas está basado en el efecto directo de las microondas sobre las moléculas a través de la conducción iónica y la rotación del dipolo. En muchos casos estos dos mecanismos ocurren simultáneamente. La conducción iónica es la migración electromagnética de iones cuando se aplica un campo electromagnético. La resistencia de la solución a este flujo de iones dará lugar a la fricción y con esto se calentará la solución. La rotación del dipolo significa la realineación de dipolos con el campo aplicado.

La frecuencia de 2450 megaciclos es la utilizada en sistemas comerciales, a esta frecuencia los dipolos se alinean al azar 4.9×10^9 veces por segundo provocando movimientos moleculares forzados que generan calor.⁸ La capacidad de un solvente para absorber energía de microondas y de transmitirla en forma de calor a otras moléculas, dependerá en parte del factor de la disipación ($\tan \delta$). El factor de la disipación es dado por la siguiente ecuación.

$$\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$$

Donde ϵ'' es la pérdida dieléctrica (medida de la eficiencia en la conversión de energía de microondas en calor),

ϵ' es la constante dieléctrica (medida de la polarizabilidad de una molécula en un campo eléctrico).

Las moléculas polares y las soluciones iónicas (generalmente ácidos) absorben la energía de las microondas fuertemente porque tienen un momento dipolar permanente que es afectado por la energía de las microondas.^{41, 42} Los solventes no polares (sin momento dipolar), como el hexano no se calientan cuando se exponen a las microondas.

2.3. Mecanismos de extracción por microondas

El proceso de extracción por microondas puede ocurrir por diversos mecanismos:²¹

- Mecanismo I. La muestra es inmersa en un solvente o mezcla de solventes que absorben la energía de microondas.
- Mecanismo II. La muestra puede extraerse en mezclas de solventes que combinan las pérdidas dieléctricas altas y bajas, mezclados en varias proporciones.
- Mecanismo III. Las muestras que presenten una alta pérdida dieléctrica se pueden extraer en un solvente transparente a las microondas.

Las características de los solventes orgánicos que se utilizan en más del 90% de los casos estudiados, como constantes dieléctricas y factores de disipación, se muestran en la tabla 2.1.⁹

Tabla 2.1. Constantes físicas y factores de disipación para algunos solventes usados

Solvente	Constante dieléctrica ^a , ϵ	Momento dipolar ^b	Factor de disipación $\tan \delta$ ($\times 10^{-4}$)	Punto de ebullición ^c (°C)	Temperatura del vaso cerrado ^d (°C)
Acetona	20.7			56	164
Acetonitrilo	37.5			82	194
Etanol	24.3	1.96	2500	78	164
Hexano	1.89			69	- ^e
Metanol	32.6	2.87	6400	65	151
2-propanol	19.9	1.66	6700	82	145
Agua	78.3	2.3	1570	100	
Hexano-Acetona				52	156

Donde ^a es determinada a 20°C, ^b determinada a 25°C, ^c determinada a 101 kPa, ^d determinada a 1207 kPa, ^e indica que no fue calentada mediante microondas.

Por ejemplo, al comparar entre el metanol y el agua se observa que el metanol tiene una constante dieléctrica más baja pero una pérdida dieléctrica más alta.

Esto indica que el metanol comparado con el agua, tiene la capacidad más baja de obstruir la radiación de las microondas, pero una capacidad más alta de disipar la energía en calor.

2.4. Eficiencia en la extracción

Cuando se busca una extracción eficiente mediante microondas se debe hacer una buena selección del solvente, para esto se consideran características como: la absorción a las microondas, la interacción con la matriz y la solubilidad del analito.³⁷ El solvente debe tener una alta selectividad hacia el analito de interés excluyendo componentes indeseados de la matriz.³⁸

Otro aspecto importante es la compatibilidad del solvente de extracción con el método analítico usado para su análisis de cuantificación. Los solventes óptimos para la extracción no se pueden deducir directamente de los procedimientos convencionales.⁴⁰ El volumen de solvente empleado para la extracción mediante microondas es de 10 a 30 mL dependiendo de las características de la muestra. El volumen de solvente debe ser suficiente para asegurar que la muestra quede completamente inmersa. A volúmenes mayores de solventes se obtienen recuperaciones más bajas, este efecto probablemente se debe a la inadecuada agitación del solvente por las microondas.²⁶ Sin embargo, a volúmenes pequeños de solvente aumenta la recuperación de analitos, se ha demostrado que a volúmenes entre 7 y 10 mL se asegura una extracción cuantitativa de hasta 0.2 mg/L.¹⁰

La temperatura en las aplicaciones de MAE es un factor importante que contribuye a obtener excelentes recuperaciones, no solamente en MAE sino para todas las técnicas de extracción. En los recipientes cerrados de MAE el factor temperatura es controlado muy bien por arriba del punto de ebullición del solvente. Esto da lugar a extracciones eficientes, puesto que la adsorción de analitos de sitios activos en la matriz aumentará.³⁵

Además, en general, los solventes tienen la capacidad de solubilizar los analitos a temperaturas más altas, mientras que la tensión superficial y la viscosidad del solvente disminuyen con la temperatura, lo cual mejora la humectación de la muestra y la penetración a la matriz respectivamente.²⁵

2.5. Aplicación de las microondas en los polímeros

En años recientes se han reportado investigaciones para la extracción de los antioxidantes del (PP) y (PE). Para el caso del polietileno, la mezcla ciclohexano-isopropanol (50:50) y cloruro de metileno-isopropanol (98:2) se utilizaron con 5 gramos de muestra de una concentración de 500 ppm. Se reporta un tiempo de extracción de 20 minutos y el análisis de cuantificación por HPLC en una columna de 15 cm Nova-Pak C18 con gradiente de polaridad

empleando agua-acetonitrilo (60:40), determinando las siguientes recuperaciones^{11, 24} como se muestra en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Recuperación de aditivos empleando microondas

ADITIVO	Concentración (ppm) ciclohexano/IPA (1:1)	Recuperación (%)	Concentración (ppm) MeCl ₂ /IPA (98:2)	Recuperación (%)
BHT	451	90	455	91
Irganox 1010	454	91	459	92
Irganox 1076	480	96	474	95

Para el caso del polipropileno en la extracción por microondas, se usaron 5 gramos de muestra de cuatro diferentes resinas previamente molidas a 20 mallas y se disolvieron en 50 mL de la mezcla cloruro de metileno-isopropanol (98:2), en un tiempo de 20 minutos a una temperatura de 120°C y después del proceso de extracción y evaporación se afora a 10 mL con cloruro de metileno, se analizaron los aditivos Irgafos 168, Irganox 1076, Irganox 3114 y Irganox 1010 por HPLC en una columna de 15cm Nova-Pak C18, eluyendo con gradiente de polaridad empleando agua: acetonitrilo (60:40), obteniéndose las siguientes recuperaciones^{11,27} como se observa en la tabla 2.3.

Tabla 2.3. Recuperación de aditivos del polietileno empleando microondas

RESINA	ADITIVO	Cantidad recuperada (ppm)	Cantidad presente (ppm) ± 35	Recuperación (%)
D	Irganox 3114	565	600	94
D	Cyasorb UV 531	442	500	88
E	Irgafos 168	521	500	100
E	Irganox 1010	986	1000	99
G	Ultranox 626	709	800	89
G	Irganox 3114	635	800	79
I	BHT	513	500	100
I	Irganox 1010	931	1000	93

La eficiencia que presentan las extracciones en microondas se debe en gran medida a que la muestra empleada es molida antes de la extracción, lo cual favorece una extracción eficiente. Cuando se utilizan cantidades de muestra de 5 gramos la recuperación disminuye drásticamente porque la interacción entre el solvente y el polímero es menor; esto sucede cuando la matriz está en gránulos a diferencia cuando esta pulverizada. Cuando la combinación de solventes para la extracción genera suficiente calor, la pulverización de la muestra se ve favorecida y como consecuencia el porcentaje también.

Se han reportado recuperaciones del 90% en extracciones de aditivos para PE en horno de microondas doméstico, el procedimiento de extracción sin molienda del polímero para algunos casos tiene como consecuencia una menor recuperación, por ejemplo el Irganox 1010 se recupera en un 50% después de ser extraído en 20 mL de la mezcla de solventes acetona-heptano (1:1), por 6 minutos de extracción y se cuantifica con la técnica analítica de HPLC.^{2, 44}

Otra mezcla de solventes reportada es ciclohexano-isopropanol (1:1), con la finalidad de mejorar la eficiencia de la extracción, ya que el isopropanol aumenta la temperatura en la mezcla de solventes y con esto se evita la molienda del polímero que contiene al Irganox 1010, la extracción se llevó a cabo a 140°C en 20 minutos con 20 mL de la mezcla de solventes. Vandenburg^{6,21} menciona que al estudiar la estabilidad del Irganox 1010 con acetona a 140°C, después de 7 minutos de extracción ya existe una degradación del aditivo, sin embargo usando isopropanol se recupera el 98%, calentando a 140°C durante 30 minutos.^{2,43}

Marcato y Vianello¹ extrajeron aditivos de los polialquenos con un volumen de 25mL de la mezcla de solventes acetato de etilo-hexano (75:25) a 125°C por 15 minutos, observando recuperaciones excelentes. Se llegó a la conclusión que esta mezcla de solventes es adecuada para aditivos con polaridad baja o media como los estabilizadores, los retardadores de flama y los antiestáticos.

Una de las aplicaciones más exitosas de la extracción asistida por microondas es la extracción de los agentes deslizantes que son usualmente amidas alifáticas de cadena muy grande, como la Oleamida y la Erucamida. Para la Erucamida se han reportado extracciones con una mezcla de solventes cloruro de metileno-isopropanol (98:2), con un tiempo de extracción de 20 minutos, pero requirió que la muestra se pulverizará a 20 mallas usando nitrógeno líquido. Las pruebas se realizaron de dos diferentes resinas de polietileno: la resina A con 500 ppm y la resina B con 1500 ppm de agente deslizante. La cuantificación se realizó por HPLC^{11,28} como se presenta en la tabla 2.4.

Tabla 2.4. Recuperación de Erucamida en polietileno empleando microondas

Resina	Erucamida recuperada (ppm)	Recuperación (%)
A-1	457/500	91
A-2	452/500	90
A-3	473/500	95
B-1	1329/1500	89
B-2	1364/1500	91
B-3	1343/1500	90

El análisis de los aditivos de PE por HPLC es el más conocido en la mayoría de los laboratorios analíticos donde se hacen este tipo de determinaciones, aunque presenta algunas desventajas en su aplicación, como por ejemplo la inversión para la adquisición de diferentes tipos de solventes para poder aplicar un gradiente de polaridad, los insumos del equipo y tiempos largos de análisis.²⁹ La presencia de otras técnicas como la FT-IR y GC-MS se presenta como una opción para el análisis de aditivos de PE, aunque solo se podrían adecuar a los aditivos que tengan la solubilidad y puntos de ebullición que se adecuen a la aplicación de cada técnica.³⁶

La aplicación de las microondas en la extracción de aditivos de los polímeros ha venido a facilitar principalmente la preparación de la muestra, etapa que marca la diferencia para obtener una buena determinación, sin embargo el uso de una determinada combinación de solventes puede propiciar que los aditivos fluyan del polímero sin ningún problema o causar una degradación de los aditivos y del polímero, por lo que el sistema de solventes debe ser seleccionado adecuadamente. Hasta el momento no existe información suficiente que establezca la relación entre el grado de extracción de un aditivo y el nivel de degradación causada por la interacción con los solventes en las combinaciones de extracción mediante microondas.³⁰

Dentro de los pocos trabajos relacionados con la descomposición de poliolefinas durante la extracción de aditivos, se encuentran el de Contat-Rodrigo y el de Nadjezda Haider²² quienes determinaron por GC-MS una serie de compuestos de la degradación de una mezcla de HDPE-PP, donde utilizaron 0.5 g de muestra y una combinación cloroformo-isopropanol (98:2), extrajeron por 30 minutos a 80°C y encontraron hidrocarburos saturados y algunos alcoholes.⁴⁵

En el trabajo de esta tesis se contempla el uso de la técnica de GC-MS para tratar de detectar productos de degradación de aditivos y del polímero, a la vez se evaluará la confiabilidad de la técnica para la cuantificación de la Erucamida y del Irganox 1076.

3. Hipótesis

Es posible desarrollar una metodología para la extracción y cuantificación eficiente de aditivos en polietileno, combinando los solventes adecuados con la energía de microondas.

4. Objetivos

Objetivo principal

- Desarrollar una técnica de extracción mediante la radiación de microondas para la cuantificación de ésteres y amidas que son usados como aditivos en la fabricación del polietileno.

Objetivos específicos

- Desarrollar una técnica de extracción que no requiera de la molienda del polímero.
- Desarrollar una técnica de extracción eficiente en tiempo y porcentaje de recuperación de los aditivos.
- Determinar los tipos de solventes y sus combinaciones que favorecen la extracción de los aditivos mediante microondas.
- Establecer un método de cuantificación, por espectroscopía de FT-IR, para Irganox 1076 y Erucamida, los dos aditivos comúnmente empleados en los polietilenos consumidos en México.
- Identificar condiciones que inducen la degradación de los aditivos durante la extracción mediante microondas de la muestra.
- Identificar los posibles productos formados por la degradación de los aditivos.
- Identificar condiciones que induzcan la posible degradación del polímero durante la extracción mediante microondas.

5. Metodología Experimental

La metodología seguida en el desarrollo del trabajo para definir una técnica de extracción de aditivos en polietileno, mediante microondas y la selección de un método de cuantificación de los mismos se explica a continuación:

- 1. Caracterización espectroscópica de los aditivos (Irganox 1076, Erucamida):** Con el fin de establecer las características espectroscópicas que serán empleadas para determinar la concentración y pureza de cada aditivo.
- 2. Selección de sistemas de solventes orgánicos:** Donde se combinan al menos tres solventes y se tratan a temperatura constante, para la selección de aquellos que propicien el mayor porcentaje de extracción de aditivos y la menor cantidad de oligómeros.
- 3. Selección de la proporción de cada solvente en las mezclas seleccionadas:** Manteniendo la temperatura de extracción constante se varía la proporción de los solventes que componen la mezcla de extracción.
- 4. Determinación de la temperatura de extracción:** Con las mejores combinaciones de solventes se evalúan diferentes intervalos de temperatura de extracción.
- 5. Determinación del tiempo de extracción:** Empleando las mejores combinaciones de solventes, con la mejor proporción de sus componentes y manteniendo la temperatura constante en el nivel que propicie los mejores porcentajes de recuperación de aditivos, se evaluarán diferentes periodos de extracción.
- 6.- La determinación del porcentaje de recuperación por FT-IR:** La cuantificación de cada aditivo se realizará midiendo la absorbancia del grupo funcional que caracteriza a cada aditivo. Para el grupo funcional amida se utilizó la banda de 1679.7 cm^{-1} , mientras que para el grupo

funcional éster se utilizó la banda de 1724.07 cm^{-1} . El intervalo de línea base fue de (1820.501 a 574.692 cm^{-1}).

7.- Determinación del porcentaje de recuperación por GC-MS: Los resultados se comparan con los obtenidos por la técnica de FTIR. Esta técnica es empleada para cuantificar y para identificar los aditivos y subproductos de degradación del polímero y de los aditivos.

8.- Determinación del porcentaje de recuperación por GC-MS sin evaporación: Este procedimiento se realiza con el fin de agilizar el análisis de los aditivos, eliminando la etapa de evaporación de solventes y para determinar la necesidad de una estricta aforación del extracto que será analizado.

9.- Determinación del porcentaje de recuperación por HPLC: Los resultados de la cuantificación, por espectroscopía de FT-IR y por cromatografía de gases acoplada a detector de masas, se comparan con los obtenidos por cromatografía de líquidos debido a que esta técnica es la más empleada en el análisis de los aditivos en PE.

5.1. Caracterización espectroscópica de los aditivos (Irganox 1076, Erucamida).

La caracterización de cada aditivo se hizo por comparación con estándares reportados del patrón espectroscópico FT-IR, del patrón de espectroscopía de masas y del patrón de resonancia magnética nuclear. Una vez caracterizados los aditivos se escogió la espectroscopía FT-IR como método para cuantificar los niveles de extracción de los aditivos en los experimentos en los que se definen los niveles óptimos de cada variable que afecta la eficiencia de la extracción. Para el grupo funcional amida se utilizó la banda de 1679.7 cm^{-1} , mientras que para el grupo funcional éster se utilizó la banda de 1724.07 cm^{-1} .

Se preparó una mezcla de los aditivos y se analizó por espectroscopía de gases masas y por FT-IR para seleccionar la región del espectro adecuada para análisis.

5.2. Cantidad de muestra.

Se obtuvieron muestras del polietileno de producción nacional que más se consume en nuestro mercado: concentrado PX-20020; Lote-60027. El concentrado se sometió al proceso de extracción en microondas en el equipo modelo MarsX, Marca CEM.

Los aditivos puros (Irganox 1076 y Erucamida) empleados en la elaboración de los concentrados de PE que se consumen en el mercado nacional se emplearon como estándares en cada experimento de extracción, con la finalidad de evaluar su estabilidad bajo las condiciones empleadas en cada caso y estimar un porcentaje de recuperación de muestras preparadas con una concentración conocida de cada aditivo.

En la selección de la cantidad de muestra a extraer se tomaron en cuenta las posibles diferencias de recuperación de los aditivos al extraer un Master Batch o concentrado de PE, que presenta una mayor concentración de aditivo que un Polietileno ya formulado en el que la cantidad de aditivo está diluido 10 o más veces, con respecto al concentrado o Master Batch.

La presentación de la muestra fue en gránulos y la cantidad se evaluó en 4 intervalos: 3, 4, 5 y 6 g para determinar la cantidad de muestra que permita una mejor interacción de la energía de las microondas con el sustrato.

Las muestras fueron sometidas a la extracción sin realizar una molienda previa, ya que el productor de los concentrados reporta degradación de los aditivos cuando el polietileno se somete a molienda.

5.3. Selección de sistemas de solventes orgánicos.

Con la idea de propiciar una óptima extracción de aditivos se seleccionó un sistema de tres solventes: uno que genera calor, uno que disuelva eficientemente los aditivos y uno que favorezca la precipitación de los oligómeros de polietileno.

En la tabla 5.1 se presentan las combinaciones de los solventes que se tomaron en cuenta para este estudio. Para la evaluación de las combinaciones de solventes se contempló: la proporción de los componentes de cada combinación, un volumen constante para la extracción y la cantidad de muestra empleada, con el fin de visualizar la tendencia en la eficiencia de extracción en función de los solventes empleados y de esta manera programar nuevas combinaciones de solventes.

Tabla 5.1. Combinaciones de solventes evaluadas mediante microondas

Combinación de Solventes	Proporción de solventes	Cantidad de muestra (g)	Tiempo de extracción (min)	Temperatura de extracción (°C)
Hexano-Acetona-Éter etílico (HAE)	4-3-3, 5-3-2, 6-2-2, 6-1-3	3,4,5,6	40	140
Hexano-Acetona-Cloroformo (HAC)	4-3-3, 5-3-2, 6-2-2, 6-1-3	3,4,5,6	40	140
Hexano-Acetona-Isopropanol (HAI)	4-3-3, 3-3-4	3,4,5,6	40	140
Hexano-Isopropanol-Cloruro de metileno (HICM)	5-3-2, 6-1-3	3,4,5,6	40	140
Hexano-Isopropanol-Cloroformo (HIC)	8-1-1, 6-2-2	3,4,5,6	40	140
Hexano-Isopropanol-Acetonitrilo (HIAc)	6-2-2	3,4,5,6	40	140
Hexano-Metanol-Cloroformo (HMC)	6-2-2, 5-3-2	3,4,5,6	40	140

5.4. Selección de proporción de solventes.

Los mejores sistemas de solventes (mezcla de tres solventes) que se seleccionaron en la etapa anterior fueron evaluados nuevamente, variando la proporción de los solventes que componen cada sistema. En esta etapa se mantienen constantes los siguientes parámetros; el volumen de extracción, tiempo de extracción y temperatura de extracción, utilizando los mismos 4 niveles de cantidad de muestra. En la tabla 5.2 se presentan las diferentes proporciones de solventes.

Tabla 5.2. Proporciones de solventes evaluadas mediante microondas

Combinación de Solventes	Proporción de solventes	Volumen de solvente (mL)	Tiempo de extracción (min)	Temperatura de extracción (°C)
Hexano-Acetona-Éter etílico	4-3-3, 5-3-2, 6-2-2, 6-1-3, 4-2-4	50	40	140
Hexano-Acetona-Cloroformo	4-3-3, 5-3-2, 6-2-2, 6-1-3	50	40	140

5.5. Tiempo de extracción.

La determinación del tiempo de extracción para el análisis de una muestra representa en muchos casos el punto crítico del proceso analítico. En la extracción por microondas, cuando se tienen tiempos largos de extracción, se corre el riesgo de propiciar degradaciones en los aditivos y la matriz polimérica, pero también se puede lograr una mejor recuperación para algunos aditivos.

Las combinaciones de solventes que se usen juegan un papel importante en la extracción y estará ligado al tiempo de extracción; el mejor tiempo será aquel que deje la matriz completamente molida, sin pérdida de aditivos por degradación o por baja eficiencia de extracción.

Los tiempos de extracción se determinaron a temperatura constante. Solo se incluyen dos niveles de la variable tiempo debido a que tiempos mayores de 40 minutos hacen el procedimiento costoso y tardado y a tiempos menores de 20 minutos podemos tener una menor recuperación debido a las características de la muestra. En la tabla 5.3 se presentan los tiempos de extracción que se evaluarán con las diferentes combinaciones de solventes.

Tabla 5.3. Selección de los tiempos de extracción mediante microondas

Combinación de Solventes	Proporción de solventes	Cantidad de muestra(g)	Tiempo de extracción (min)	Temperatura de extracción (°C)
Hexano-Acetona-Éter etílico	4-3-3, 5-3-2,	3,4,5,6	20, 40	140
Hexano-Acetona-Cloroformo	4-3-3, 5-3-2,	3,4,5,6	20, 40	140

5.6. Temperatura de extracción

En la selección de la temperatura de extracción se tomaron en cuenta las características de la matriz, por eso se estableció el empleo de tres diferentes niveles para determinar las condiciones que propician la pulverización del polímero y un buen nivel de porcentaje de recuperación de los aditivos. En la tabla 5.4 se presentan los intervalos de temperatura que se evaluaron, a un tiempo fijo de extracción.

Tabla 5.4. Rangos de temperatura a evaluar en la extracción por microondas

Combinación de Solventes	Proporción de solventes	Cantidad de muestra (g)	Tiempo de extracción (min)	Temperatura de extracción (°C)
Hexano-Acetona-Éter etílico	4-3-3, 5-3-2,	3,4,5,6	40	120, 140 y 180
Hexano-Acetona-Cloroformo	4-3-3, 5-3-2,	3,4,5,6	40	120, 140 y 180

6. Desarrollo Experimental

6.1 Equipos Analíticos

- Espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), Nicolet Magna, modelo 550.
- Espectrómetro de resonancia magnética nuclear (NMR), modelo JEOL Eclipse de 300 Mhz.
- Cromatógrafo gases acoplado a masas Thermo Finigan, modelo TRACE 2000.
- Horno de microondas marca CEM, modelo Mars-X.
- Cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC), acoplado a un detector de UV de 220 nm con arreglo de diodos, modelo HP 1050.

6.2. Solventes y Reactivos.

- Acetona (J.T. Baker al 99.9%)
- Cloroformo (J.T. Baker al 99.9%)
- Metanol (J.T. Baker al 99.9%)
- Hexano (J.T. Baker al 99.9%)
- Isopropanol (J.T. Baker al 99.9%)
- Éter Etílico (J.T. Baker al 99.9%)
- Acetonitrilo grado HPLC (Aldrich 99.99%)
- Metanol grado HPLC (Aldrich 99.99%)
- Cloruro de metileno (J.T. Baker 99.9%)
- Cloroformo deuterado (Aldrich 99.8 atom %D, 1% TMS)
- Agua destilada

6.3. Materiales

- El concentrado de PE fue preparado en la Planta de Polietileno de PEMEX de Coatzacoalcos, Veracruz México, se uso tal y como se recibió.
- Irganox 1076, proporcionado por PEMEX de Coatzacoalcos Veracruz, como aditivo puro el que usan para su proceso.
- Erucamida, proporcionada por PEMEX de Coatzacoalcos Veracruz, como aditivo puro el que usan para el proceso.

6.4. Procedimientos de extracción y cuantificación

6.4.1. Procedimiento general para la extracción mediante microondas.

Para el procedimiento de extracción se pesan de 3 a 6 g de PE directamente en los recipientes de extracción, se adiciona 50 mL de la mezcla de solventes, la muestra se extrae con las combinaciones de solventes y temperaturas y tiempos de tratamiento indicadas en las tablas 5.1-5.4. La presión que se genera dependerá de la combinación de los solventes, el extracto se filtra directamente a un matraz bola de 250 mL lavándose con cloroformo para arrastrar los posibles compuestos impregnados en la matriz, el extracto es evaporado en rotavapor a 55°C. Al término se obtiene un residuo sólido el cual se recupera con cloroformo, se afora a 10 mL y es caracterizado por FT-IR y GC-MS.

6.4.2. Procedimiento general para la determinación del porcentaje de recuperación por FT-IR.

Una vez terminado el proceso de extracción de los aditivos Irganox 1076 y Erucamida, éstos se recuperan en cloroformo y se analizan por espectrofotometría de FT-IR. Para la cuantificación del Irganox 1076 y Erucamida se prepararon curvas de calibración utilizando soluciones estándar

de Master Batch que contienen los aditivos, correlacionando la absorbancia con sus correspondientes concentraciones.

Para el grupo funcional amida se utilizó la banda de 1679.7 cm^{-1} mientras que para el grupo funcional éster se utilizó la banda 1724.07 cm^{-1} . El intervalo de línea base fue de (1820.501 a 574.692 cm^{-1}). Para llevar a cabo este análisis se empleó la celda para muestras líquidas SPECTRA TECH con separador de teflón con espesor de 0.5 mm .

En seguida se realizó un análisis de regresión para obtener la ecuación de la curva de calibración, la cual sirvió para calcular la recuperación de cada aditivo.

6.4.3. Procedimiento general para la determinación del porcentaje de recuperación por GC-MS.

Se utilizó la técnica de GC-MS (Thermo Finning TRACE-2000) con la finalidad de cuantificar los aditivos e identificar una posible degradación de éstos o del polímero. Se inyectó $1\text{ }\mu\text{L}$ de la mezcla de aditivos con una jeringa Hamilton de $10\text{ }\mu\text{L}$ utilizando el automuestreador Thermo Finnigan AS-3000 acoplado a GC-MS para el análisis. La curva de calibración de los dos aditivos se realizó utilizando el Triacotano como estándar interno. Las condiciones de análisis utilizadas son: solvent delay de 3.5 min , temperatura del detector 280°C , temperatura del inyector 280°C , flujo de Helio 1.5 mL/min , columna (Restek fase RTX-5MS, 0.25 mm ID , 15 m de longitud). El programa se inicia en 150°C - 4 min , aumenta 15°C/min hasta 250°C , aumenta 10°C/min hasta 300°C - 6.5 min , el tiempo de análisis fue de 22 minutos

La Erucamida e Irganox 1076 se identificaron por comparación de sus patrones de fragmentación con el reportado para cada estándar, donde se observó el ion molecular de 337 m/z , que corresponde al peso molecular de la Erucamida, mientras que para el Irganox 1076 el ion molecular es de 531 m/z .

6.4.4. Procedimiento general para la determinación del porcentaje de recuperación por HPLC

Una vez extraída la muestra se filtra en papel filtro grado cualitativo poro No. 41 Whatman, se evapora a sequedad, el residuo se recupera con una mezcla (1:1 metanol/acetonitrilo) grado HPLC Aldrich, se afora en un matraz volumétrico de 10 mL y se filtran unos 2 mL a través de un filtro de teflón PTFE de 0.2 μm para eliminar impurezas. Se empleó un cromatógrafo Hewlett Packard 1050 acoplado a un detector de UV con arreglo de diodos a 220 nm, con una columna C18 Nova-Pack de 15 cm de longitud. La elusión se hizo con gradiente de polaridad partiendo de una mezcla agua:acetonitrilo 3:2, flujo 1 mL/min durante 19 min, seguido de una relación agua:acetonitrilo 0:100, flujo de 1 mL/min; durante 24 min y finalmente agua:acetonitrilo 50:50, flujo de 1.5 mL/min durante 38 minutos.

6.4.5. Procedimiento general para la determinación del porcentaje de recuperación por CG-MS sin evaporación del extracto.

La muestra después de someterse al proceso de extracción se filtra en papel grado cualitativo de poro No. 41 Whatman directamente a una probeta de 50 mL se adiciona el Triacotano como estándar interno y se afora a 50 mL con cloroformo. Después se analiza por GC-MS con el mismo método mencionado en la sección 6.4.3.

Esta opción se realizó con la finalidad de hacer la determinación en menor tiempo de análisis y prescindir de un evaporador rotatorio y de la aforación estrictamente volumétrica.

7. Resultados y Discusión

Los resultados del estudio se dividen en las siguientes secciones:

- Caracterización química de los aditivos (Irganox 1076 y Erucamida) que se encuentran presentes en el concentrado (Master Batch).
- Determinación de las condiciones óptimas para la extracción de los aditivos mencionados.
- Comparación de los resultados obtenidos en la cuantificación de los aditivos por espectroscopía FT-IR y por GC-MS, al emplear las condiciones óptimas de extracción.
- Cuantificación de los aditivos por GC-MS, sin evaporación del volumen de extracción, sin aforación volumétrica.
- Comparación de los resultados obtenidos en la cuantificación de los aditivos por espectroscopía FT-IR, por GC-MS y HPLC, al emplear las condiciones óptimas de extracción.

7.1. Caracterización espectroscópica de los aditivos.

La composición reportada del concentrado de PE (Master Batch) se presenta en la tabla 7.1.

Tabla 7.1. Composición química del concentrado de PE

Concentrado	Erucamida (%)	Irganox 1076 (%)	Estearato de calcio (%)
PX-20020 Lote 60027	1.2 a 1.4	0.4 a 0.5	0.05 a 0.1

Los aditivos empleados en la preparación del Master Batch fueron proporcionados por la misma empresa. Estos aditivos fueron mezclados en las proporciones establecidas en la tabla anterior y mezclados con el concentrado proporcionado por la misma empresa. Se evaluaron los aditivos como estándares por separado.

En el análisis de la Erucamida (figura 7.1) se observa la presencia de otros componentes detectados por cromatografía de gases acoplada a espectroscopía de masas.

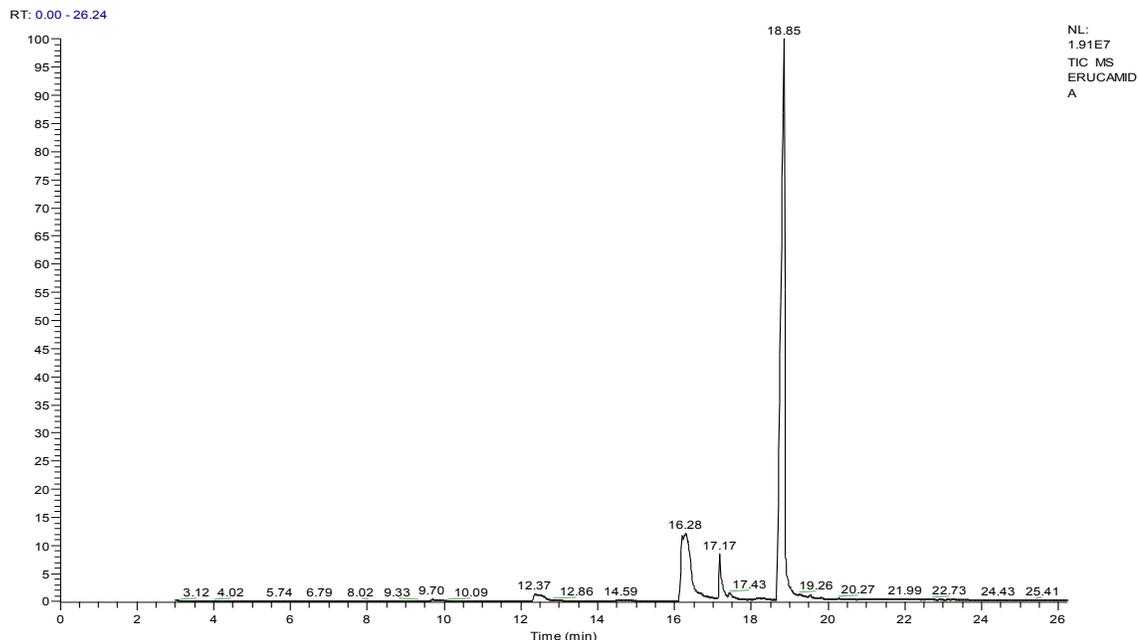


Figura 7.1. Cromatograma de gases para la Erucamida (0.1530 g de estándar en 5 mL de cloroformo, se inyectó 1 μ L al GC-MS).

Se detectó el ácido 9-octadecenoico, con un tiempo de retención de 12.37 min, el comportamiento de la línea base es bueno y se puede decir que después de 20 min no hay más componentes. Los picos más sobresalientes los identificamos por comparación de los respectivos espectros de masas. En la tabla 7.2 se muestran los componentes identificados usando la base de datos NIST-MS 2.0 y el software Xcalibur, Qual Browser en el equipo Thermo Finnigan TRACE-2000.

Tabla 7.2. Composición química del estándar de Erucamida

T.R.	Nombre del Compuesto
16.28	Ácido Erucico
17.17	(Z)-9-Octadecenamida
18.85	Erucamida

En las figuras 7.2 y 7.3 se muestran los espectros de masas para la Erucamida, el reportado en la biblioteca NIST-MS 2.0 y el obtenido en el análisis cromatográfico.

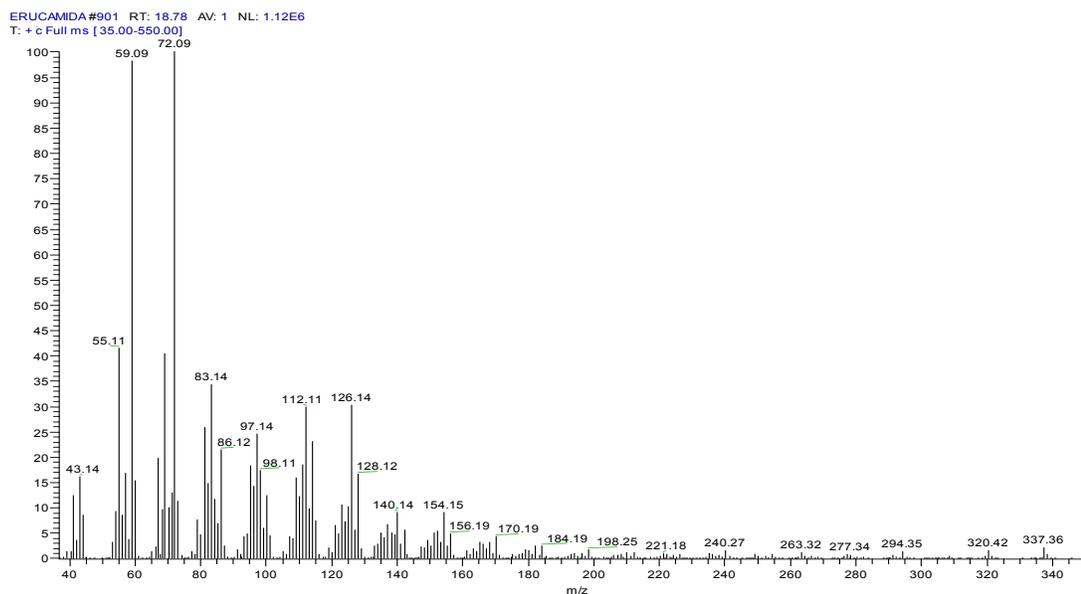


Figura 7.2. Espectro de masas de la Erucamida determinado por GC-MS.

En el espectro obtenido para Erucamida se observa el ion molecular a 337.36 m/z que indica el peso molecular del compuesto y los fragmentos más comunes: en 43.14 m/z del grupo funcional amida, 59.09 m/z grupo amida incluyendo el carbono α al carbonilo y 72.09 m/z grupo amida incluyendo el carbono β al carbonilo. Estas señales concuerdan con las observadas en el espectro de masas reportado en la biblioteca por NIST, que aparece en la figura 7.3.

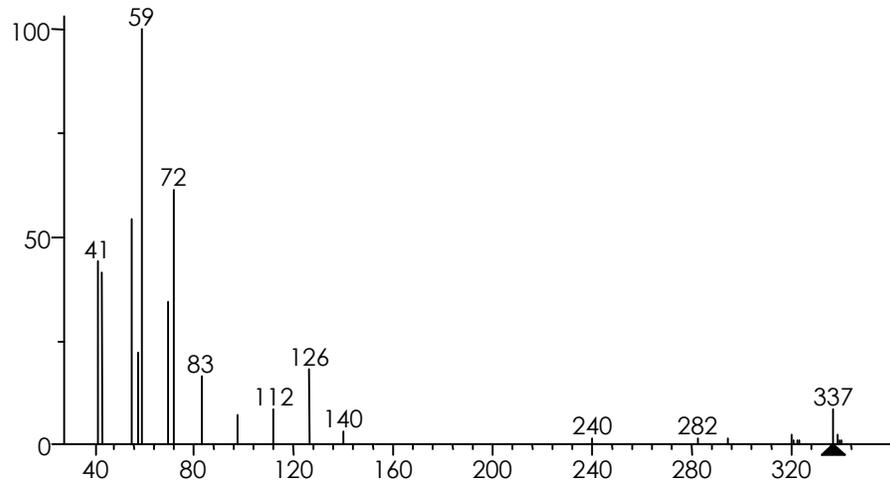


Figura 7.3. Espectro de masas reportado para la Erucamida [Biblioteca NIST MS-2.0].

En la figura 7.4 se muestra el cromatograma obtenido de la muestra usada como estándar de Irganox 1076.

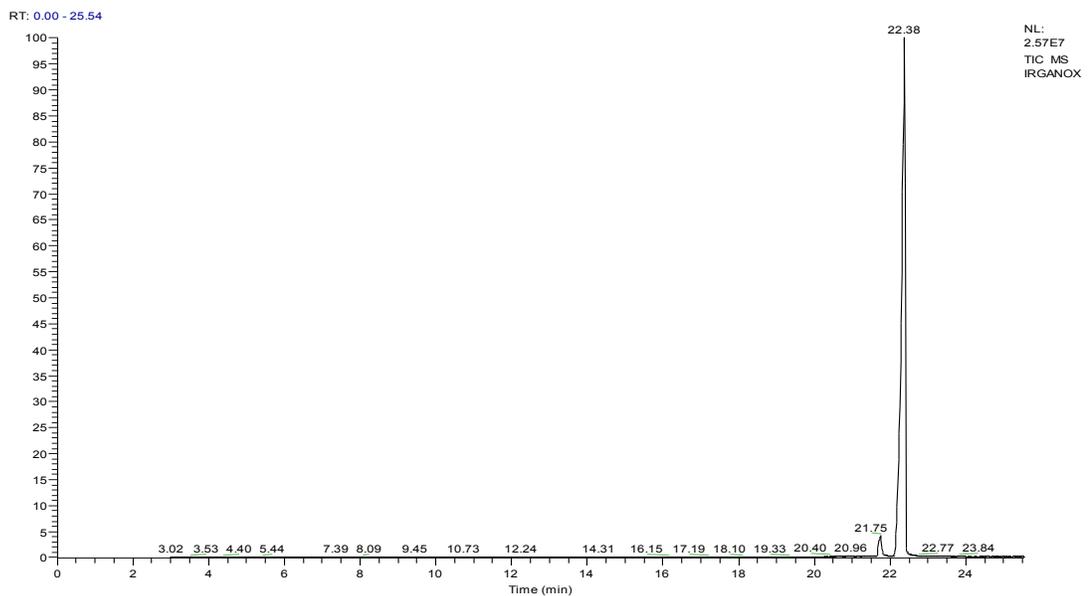


Figura 7.4. Cromatograma de gases para el Irganox 1076 (0.1586 g en 5 mL de cloroformo, se inyectó 1 μ L en GC-MS).

Además del Irganox 1076 se detectó un compuesto con un tiempo de retención de 21.75 min, que se identificó por comparación con los estándares reportados en la biblioteca NIST-MS 2.0. En la tabla 7.3 se mencionan los compuestos encontrados en el cromatograma del Irganox 1076.

Tabla 7.3. Composición química del estándar de Irganox 1076.

T.R.	Nombre del compuesto
21.75	Ácido diundecil-ester-1,2-Bencendicarboxílico
22.38	Irganox 1076

En la figuras 7.5 y 7.6 se muestran los espectros de masas para el antioxidante, el determinado mediante el análisis cromatográfico y el encontrado en la biblioteca del equipo.

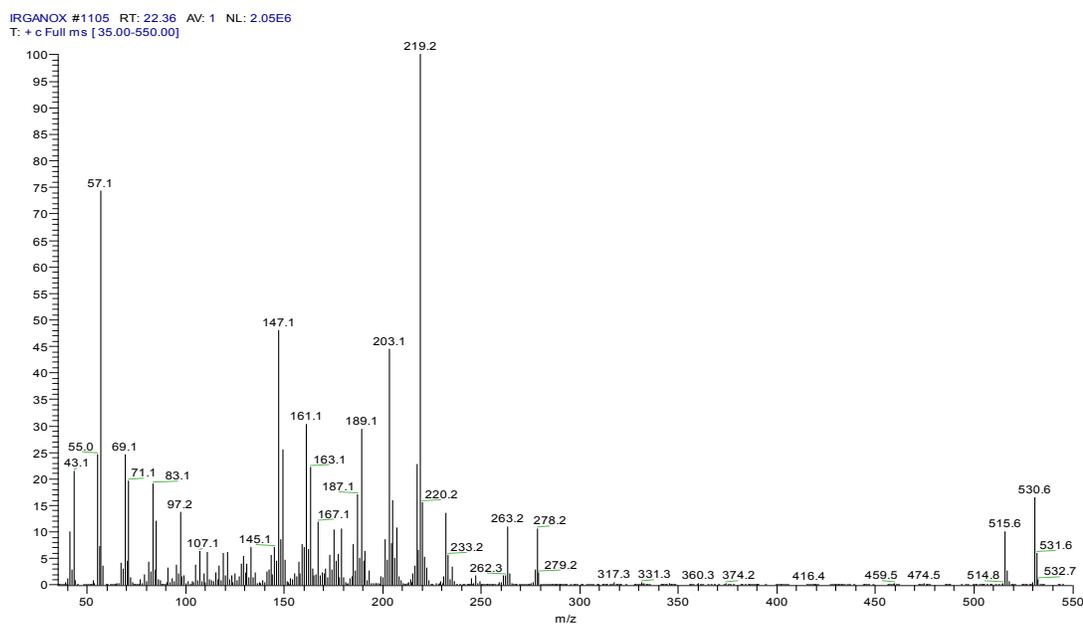


Figura 7.5. Espectro de masas del Irganox 1076 determinado por GC-MS.

En la figura anterior se observa el espectro de masas obtenido para el compuesto con un tiempo de retención de 22.36 minutos que presenta un ion molecular de 530.6 m/z, correspondiente al peso molecular del Irganox 1076, con sus fragmentos de masa bien definidas: 43.1 m/z, el grupo funcional éster; a 57.1 m/z, el $(\text{CH}_2)_2\text{CO}$ y a 203 m/z, el bis(tert-butil) fenol, que concuerdan con las señales del espectro reportado por NIST MS-2.0 en la figura 7.6.

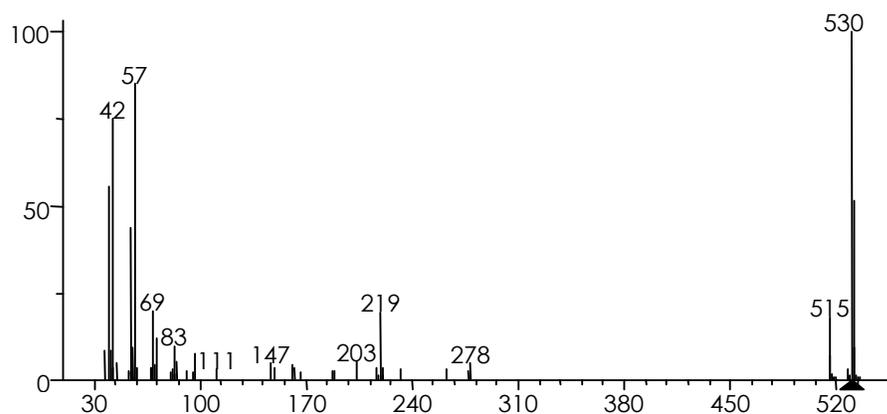


Figura 7.6. Espectro de masas de Irganox 1076 reportado [Biblioteca NIST MS-2.0].

También se llevó a cabo la caracterización de los aditivos mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones ($^1\text{HRMN}$). En la figura 7.7 se presenta la estructura química de la Erucamida y la asignación de sus protones a las señales detectadas por $^1\text{HRMN}$.

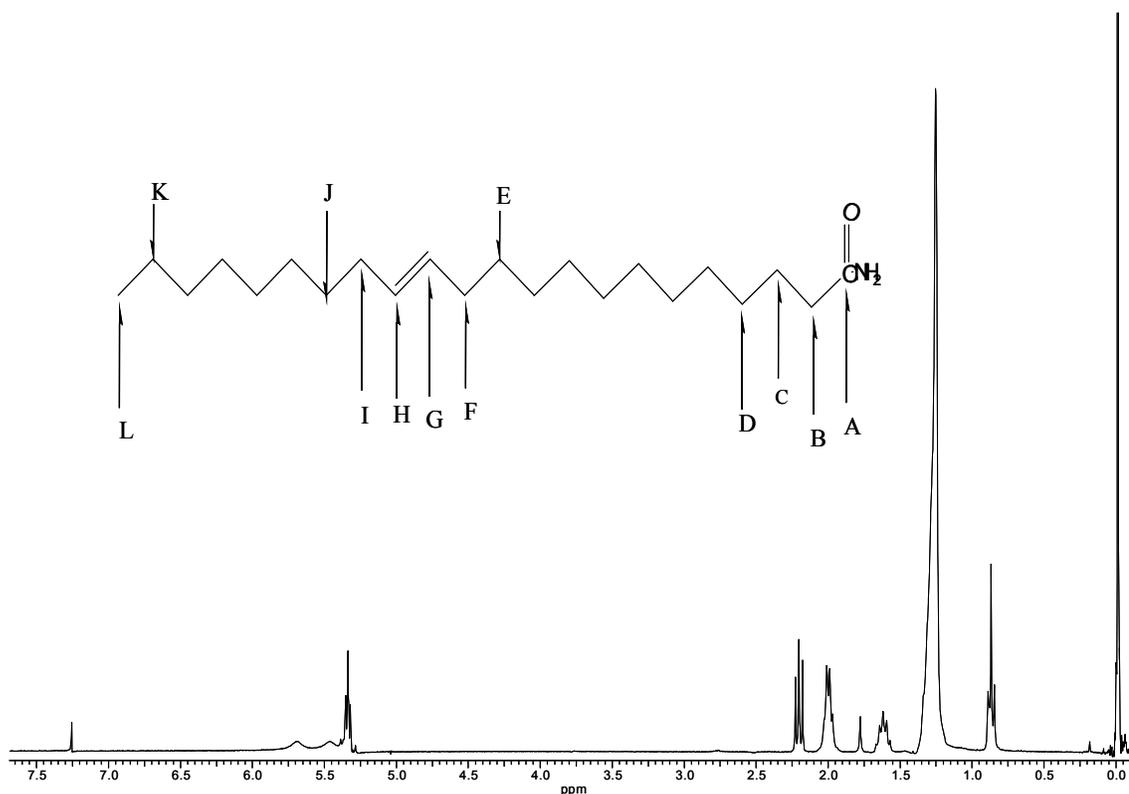


Figura 7.7. Espectro de ¹HRMN para la Erucamida (300 Mhz).

En el espectro se observa:

- La señal de 0.85 ppm de un triplete que integra a 3 protones del carbono etiquetado como C-L en la figura anterior.
- La señal de 1.3 ppm que integra para 28 protones que corresponden a la cadena saturada de los carbonos C-D al C-E y C-J al C-K.
- La señal de 1.6 ppm que integra para 2 protones del carbono C-C, que se encuentra en la posición β al carbonilo.
- La señal de 2 ppm que integra para 4 protones que corresponde a los carbonos C-F y C-I.
- La señal de 2.2 ppm se observa un triplete que integra para 2 protones del carbono C-B, en la posición α al carbonilo.
- La señal de 5.3 ppm que integra para 2 protones del carbono C-G y C-H.

En la figura 7.8 se presenta la estructura química del Irganox 1076 [3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi-Becenpropianoato de octadecilo], así como su espectro y la asignación de sus protones a las señales detectadas por $^1\text{HRMN}$:

- La señal de 0.85 ppm que integra para 3 protones del carbono C-H de la cadena saturada.
- La señal de 1.3 ppm que integra para 30 protones de los carbonos C-F al C-G de la cadena saturada.
- La señal 1.45 ppm que integra para 18 protones de los terc-butilos en los carbonos 3 y 5 del anillo aromático.
- La señal de 1.6 ppm que integra para 2 protones del carbono C-E de la cadena saturada.
- La señal de 2.7 ppm que integra para 2 protones del carbono C-B.
- La señal de 2.85 ppm que integra para 2 protones del carbono C-C, que se encuentra en posición β al carbonilo.
- La señal de 4.1 ppm que integra para 2 protones del carbono C-D; a 5.1 ppm una señal que integra para 1 protón correspondiente al grupo OH en posición 4 en el anillo aromático.
- La señal de 7.0 ppm que integra para 2 protones de los carbonos 2 y 6 del anillo aromático.

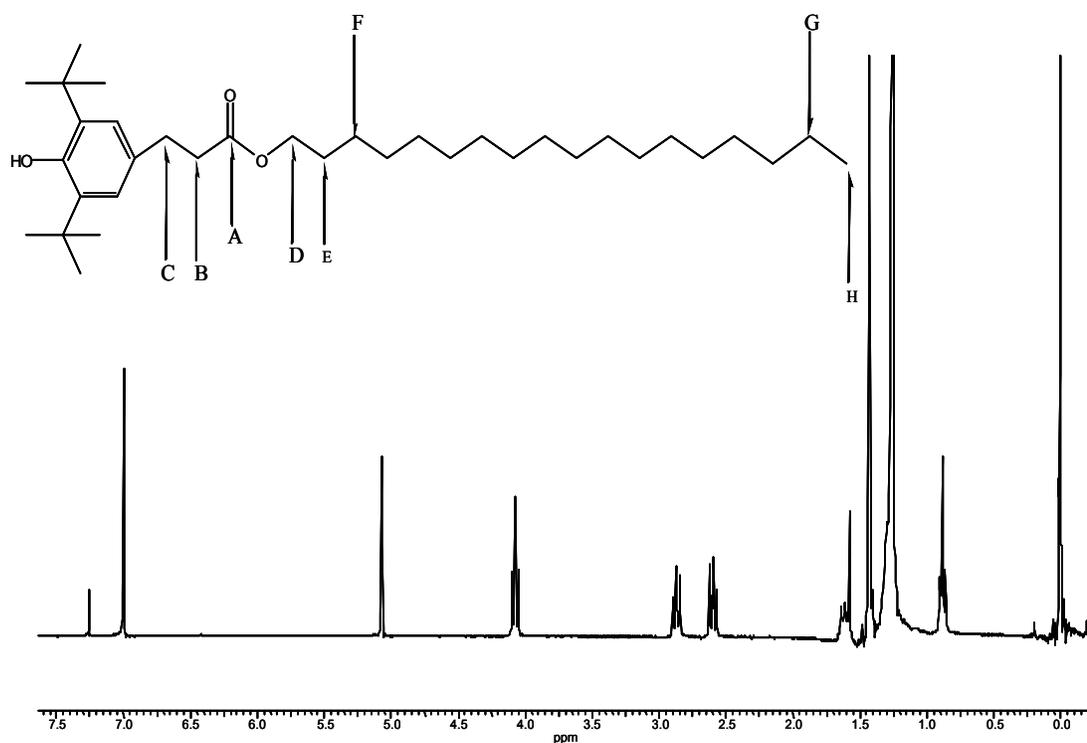


Figura 7.8. Espectro de ¹HRMN de Irganox 1076 (300 Mhz).

También se identificaron individualmente los aditivos por espectroscopía de FT-IR, mediante la cual se comparó con los espectros reportados en la biblioteca Hummel Polymer and Additives. En la figura 7.9 se muestra la comparación de los espectros de la Erucamida comercial, con el reportado en la biblioteca.

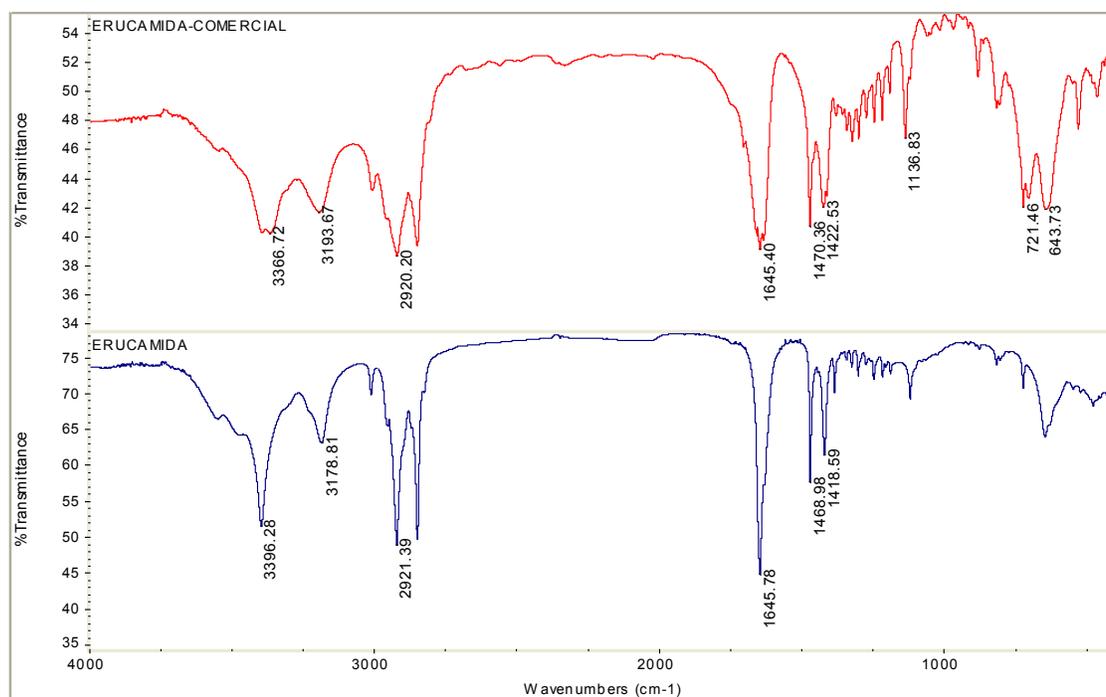


Figura 7.9. Comparación de los espectros de IR para el estándar de Erucamida.

En la comparación anterior se observa que los espectros son iguales, la identificación de la amida se hace con base en las señales observadas a 1645.40 cm^{-1} que corresponde al estiramiento del carbono-oxígeno del grupo amido; las bandas entre 3366.72 y 3193.67 cm^{-1} , que corresponden a la vibración del estiramiento nitrógeno-hidrógeno, son características de una amina primaria; en 2929.20 cm^{-1} se encontró el estiramiento carbono-hidrógeno y en 1470.36 y 1422.53 cm^{-1} se tienen las bandas de flexión del carbono-nitrógeno.

En la figura 7.10 se muestra la comparación de los espectros de IR para el estándar comercial del Irganox 1076 con el reportado en la biblioteca Hummel Polymer and Additives.

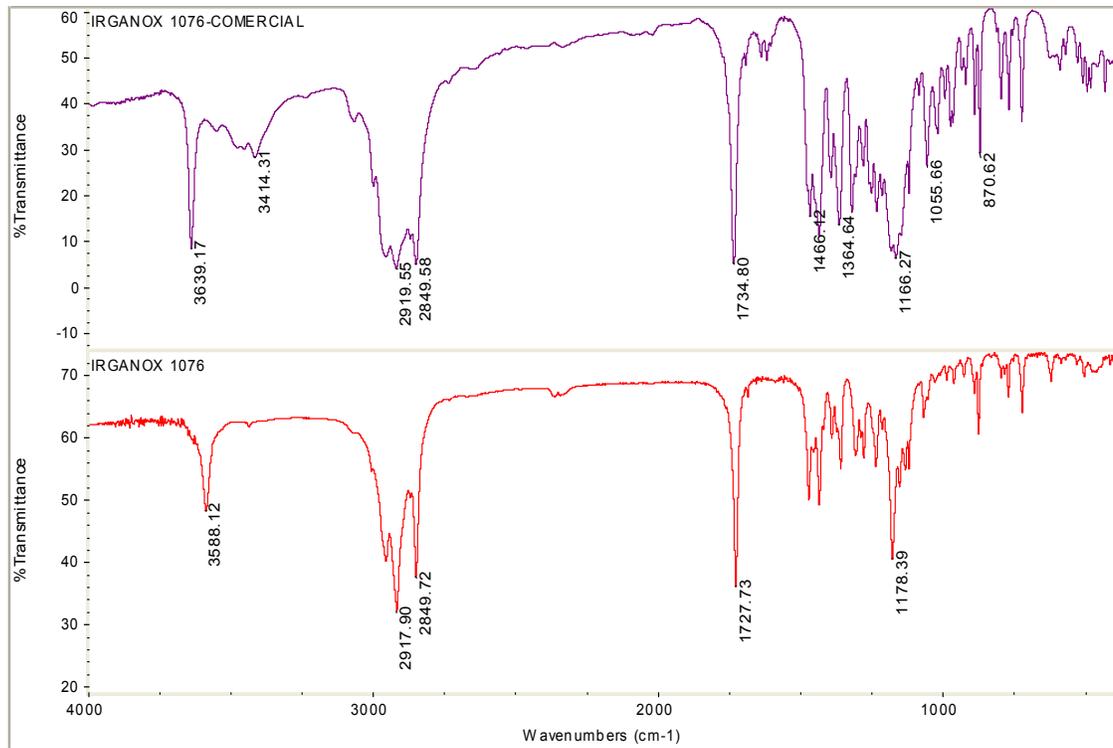


Figura 7.10. Comparación de los espectros de IR para el estándar de Irganox 1076.

La banda que caracterizan a la molécula son: en 1734.80 cm^{-1} el estiramiento carbono-oxígeno del carbonilo en 1166.27 cm^{-1} , la vibración de flexión del carbono-oxígeno del grupo éster en 1364.64 cm^{-1} , la flexión carbono-hidrógeno, de los terc-butilos en 1466.12 cm^{-1} , las flexiones carbono-hidrógeno, correspondientes a la parte del hidrocarburo en 3639.17 cm^{-1} , el estiramiento oxígeno-hidrógeno correspondiente al fenol.

Después de hacer la caracterización de los aditivos por separado, estos fueron analizados juntos y disueltos en cloroformo. Se prepararon soluciones de concentración definida para realizar una curva de calibración. En la figura 7.11 se muestran los espectros para estas soluciones, aquí aparece solamente la zona de interés ($1800\text{ a }500\text{ cm}^{-1}$), donde se puede leer la absorbancia de las bandas de interés.

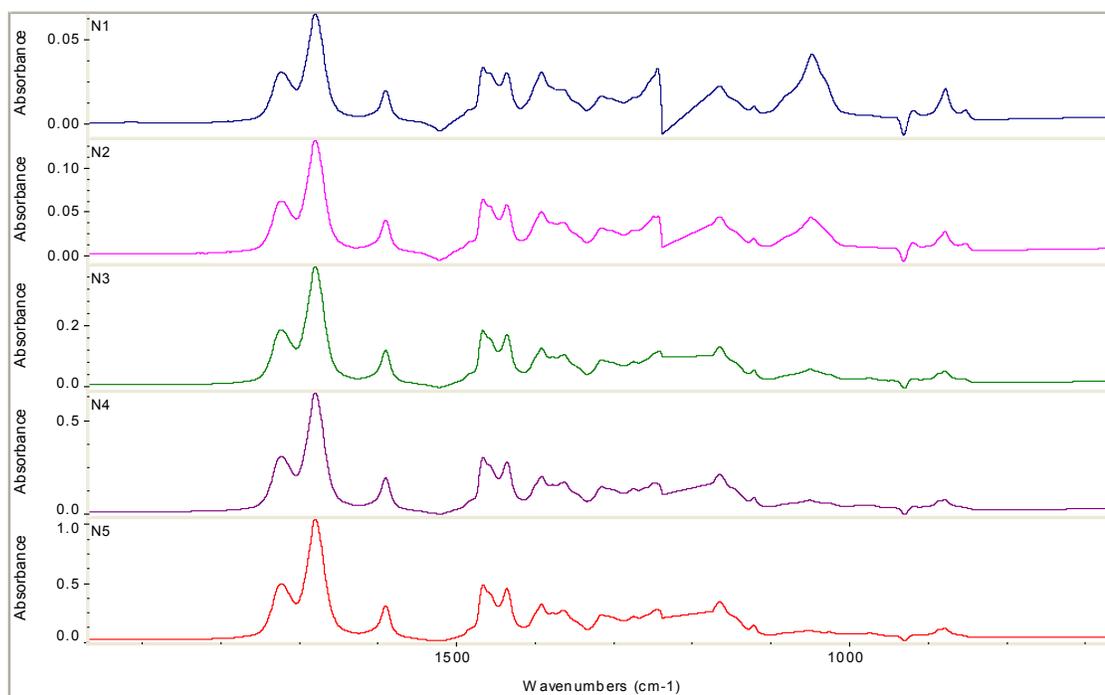


Figura 7.11. Espectros en FT-IR de los estándares Erucamida e Irganox 1076.

Al preparar la mezcla de los aditivos se presentó un fenómeno interesante ya que se observó un desplazamiento de las bandas de los grupos funcionales característicos de cada aditivo. La posición de las señales mencionadas se ubicó en 1679.721 cm^{-1} para la Erucamida y en 1724.077 cm^{-1} para el Irganox 1076. Los espectros de las mezclas de estándares se midieron en celda volumétrica de 0.1 mL empleando cloroformo como disolvente. La cuantificación se hizo midiendo la absorbancia de los grupos funcionales éster y amida.

7.2. Selección del sistema de solventes para extracción mediante microondas.

Para seleccionar un sistema de solventes para la extracción de los aditivos mencionados, se consideraron los siguientes aspectos:

- Debe estar presente un solvente en el que ambos aditivos sean solubles (acetona, éter etílico, cloroformo y acetonitrilo).
- Debe estar presente un solvente de alto momento dipolar, para que su interacción con las microondas permita la generación de calor (acetona, cloroformo, metanol y isopropanol).
- Debe estar presente un solvente no polar, para disipar el calor que generan los aditivos y solventes polares y que favorezca la precipitación del polímero (hexano, ciclohexano).

La selección de una mezcla de solventes y la proporción de sus componentes depende del cumplimiento de sus funciones y que se complementen las de los otros componentes, para incidir en la eficiencia de la extracción de los aditivos. Ya se ha discutido que la polaridad juega un papel muy importante, tanto en la generación de calor durante la extracción, como en la solubilización de los aditivos, durante el aislamiento de estos. Por ejemplo, la acetona es un buen generador de calor, pero la solubilidad de los aditivos a temperatura ambiente no es tan buena como la observada con el cloroformo. El uso del hexano favorece el proceso en varios sentidos, es más económico que el ciclohexano y posee una constante dieléctrica menor, lo que favorece que la energía de las microondas no sea obstruida durante la extracción y con esto se disminuye el tiempo requerido para que los otros solventes produzcan el calentamiento. Lo que se busca es usar mezclas en donde predomine la proporción del hexano, para reducir el consumo de los otros solventes, sobre todo en los casos donde se usa un solvente clorado, debido al efecto nocivo que estos solventes tienen sobre el ambiente.

Los tiempos reportados para la extracción de aditivos como el Irganox 1076² van desde 5 hasta 40 min, empleando temperaturas entre 100 y 150°C. En nuestro caso de estudio, para realizar las extracciones de una primera etapa se escogió un tiempo de extracción de 40 min a una temperatura de 140°C.

Al seleccionar los solventes se consideró el aspecto económico, por ejemplo, sustituir el ciclohexano y heptano por hexano. El hexano, dentro de sus propiedades, tiene la capacidad de no absorber la energía de las microondas, se comporta como un buen disipador de calor y además propicia la precipitación de oligómeros de polietileno.

El Irganox 1076 y la Erucamida tienen diferentes solubilidades en solventes de baja polaridad, por lo que se considera un solvente de alta polaridad para asegurar la disolución de ambos aditivos. La polaridad de dicho solvente también influye en la capacidad de generar calor, así como en la precipitación de algunos oligómeros del polietileno.

Lo ideal es utilizar un solvente que genere suficiente calor para disolver completamente este tipo de matriz, los solventes clorados son ideales para este fin, por lo que se consideraron mezclas de cloruro de metileno y cloroformo combinados respectivamente con hexano y acetona.

Las propiedades de polaridad de la acetona son excelentes, debido a que disuelve muy bien a los aditivos a altas temperaturas, además su costo es muy bajo.

No se considera el metanol para ser evaluado debido a que al aumentar la proporción de hexano, la mezcla tiende a formar dos fases, lo cual no es recomendable en la extracción por microondas, además de considerar que la solubilidad de los aditivos a temperatura ambiente no es muy buena y con esto podríamos propiciar pérdidas durante el tratamiento del extracto.

La consideración de emplear éter etílico obedece a su gran volatilidad, ya que cuando se tiene mayor presión en el recipiente de extracción, se disminuye el tiempo requerido para la extracción y se mejora la recuperación de los aditivos presentes.

En esta etapa del estudio se incluyen resultados de porcentajes de extracción de los aditivos del concentrado (Master Batch) que se obtuvieron con el método de cuantificación por espectroscopía FT-IR. Las curvas de calibración y los cálculos correspondientes para la cuantificación de la Erucamida se presentan en el apéndice (A-1) y de Irganox 1076 en el apéndice (A-2).

Para evaluar el efecto de las condiciones de extracción sobre la degradación de los aditivos, se realizó una serie de combinaciones de solventes considerando los factores tiempo, temperatura de extracción y cantidad de muestra. Para obtener la eficiencia de la extracción y determinar la estabilidad de los aditivos, se prepararon muestras con concentraciones conocidas de los aditivos y se sometieron a las condiciones de extracción de las muestras de PE analizadas. En la tabla 7.4 se presentan los porcentajes de recuperación para los estándares evaluados durante la primera etapa del estudio con las diferentes combinaciones de solventes a 140°C durante 40 min.

Tabla 7.4. Estudio de la primera etapa para los estándares de Irganox 1076 y Erucamida (140°C durante 40 min).

Combinación solventes	Concentración Erucamida (mg/L)	Extracción Erucamida (%)	Concentración Irganox (mg/L)	Extracción Irganox (%)
HICM - 631	11335	101.02	10099	96.46
HIC - 811	14435	100.66	10699	102.48
HIC - 433	20285	95.28	12499	97.27
HIE - 532	10735	105.45	13599	96.59
HAE - 613	10835	106.12	10499	100.76
HAE - 433	13235	116.92	13799	109.43
HAC - 433	15385	116.29	13899	109.27

Los porcentajes de recuperación de Erucamida en su mayoría están por arriba del 100%, mientras que para el Irganox 1076 en tres combinaciones están por abajo del 100% pero muy cercano a éste. La concentración de los aditivos es obtenida directamente de la curva de calibración en la que se correlaciona la absorbancia de los grupos funcionales de cada aditivo con su concentración. Para eliminar el efecto de la matriz los estándares no contienen polímero, de esta forma fue posible observar el efecto de la combinación de solventes sobre los posibles problemas de recuperación y de degradación, en la extracción o en la manipulación durante el aislamiento y análisis.

El comportamiento de baja recuperación en la combinación HIC-433 puede ser debido a que esta mezcla propicia la degradación de los aditivos, sin embargo no se detectaron evidencias de esto.

En la tabla 7.5 se resumen los porcentajes obtenidos del estudio de la extracción de los aditivos en PE, con diferentes combinaciones de solventes, realizando la extracción a 140°C durante 40 min. En esta etapa se varió la cantidad de las muestras extraídas con el fin de observar el efecto del tamaño de la muestra en la tendencia del porcentaje de extracción de cada prueba. Los porcentajes de recuperación de los aditivos son calculados directamente de las curvas de calibración de los apéndices (A-1 y A-2). Se incluye un porcentaje de extracción, referido al contenido teórico de cada aditivo empleado en la elaboración del concentrado, al cual le llamamos porcentaje de extracción teórica.

Tabla 7.5. Extracción de los aditivos a diferentes cantidades de muestra a 140°C en 40 min.

Combinación solventes	Muestra (g)	Extracción Erucamida %	Extracción Teórica ^a %	Extracción	
				Irganox 1076 %	Extracción Teórica ^b %
HICM - 631	3.0036	0.7075	58.9	0.3327	66.5335
	4.0561	0.6398	53.3	0.2957	59.1307
	5.0156	0.6280	52.3	0.2830	56.5914
	6.0631	0.5459	45.4	0.2423	48.4637
HIC - 811	3.0523	0.6651	55.4	0.3765	75.3006
	4.0432	0.6245	52.0	0.3287	65.7499
	5.0252	0.4925	41.3	0.2307	46.1355
	6.1102	0.4476	37.3	0.2355	47.1081
HIC - 433	3.1627	0.9960	82.9	0.5626	112.5115
	4.0654	0.8523	71.0	0.5262	105.2393
	5.0715	0.8883	74.0	0.5086	101.7135
	6.0104	0.8144	67.8	0.4707	94.1435
HIE - 532	3.0379	0.8394	69.9	0.3947	78.9493
	4.0821	0.7129	59.4	0.3207	64.1435
	5.0543	0.6964	58.0	0.3342	66.8421
	6.0273	0.6280	52.3	0.2819	56.3835
HAE - 613	3.0389	0.8111	67.5	0.5032	100.6417
	4.1333	0.7524	62.7	0.4401	88.0265
	5.0003	0.7620	63.4	0.6358	91.9625
	6.1142	0.7417	61.8	0.4104	82.0778
HAE-433	3.0572	0.9568	79.7	0.5558	111.1605
	4.1126	0.8851	73.7	0.5080	101.6000
	5.0395	0.7888	65.7	0.4959	99.1844
	6.0709	0.7692	64.1	0.4957	99.1352
HAC-433	3.0200	1.1954	99.6	0.5759	115.1788
	4.1377	1.0006	83.3	0.4566	91.3164
	5.0115	1.1045	92.0	0.4987	99.7386
	6.0198	1.0191	84.9	0.4982	99.6445

(a)- Porcentaje referido a un contenido de 1.2% de Erucamida en el concentrado.

(b)- Porcentaje referido a un contenido de 0.5% de Irganox 1076 en el concentrado.

Además los mejores resultados se obtienen al emplear solventes clorados y su eficiencia aumenta al aumentar la cantidad de este solvente. La combinación HIC-433 es de las más eficientes aun y cuando, de acuerdo a los resultados de la tabla 7.4, este sistema induce cierto grado de pérdida de los aditivos.

Durante la extracción con la combinación de hexano: acetona: isopropanol 4:3:3 se propicia que el polímero permanezca en el fondo del vaso, lo cual desfavorece la eficiencia de la extracción ya que la fracción de vapor de la mezcla de solventes tiende a mantenerse sobre la parte superior del vaso, mientras que con la combinación de hexano: acetona: cloroformo, se observó que la densidad del cloroformo propicia que el polietileno flote, el cual comienza a circular en el medio al presentarse la ebullición de la mezcla de solventes.

La cantidad de muestra a extraer es un parámetro importante, ya que debe ser representativa y a la vez suficiente para la cuantificación de los aditivos. Al hacer una extracción de un concentrado no se tiene problema para identificar y cuantificar los aditivos por su alta concentración, pero a pesar de eso se presentan problemas de homogeneidad en el vaso de extracción, es por eso que se evaluaron diferentes cantidades de muestra. En la tabla 7.5 se observa que independientemente de los sistemas de solventes evaluados, los mayores porcentajes de extracción se obtienen cuando la cantidad de muestra está entre 3 y 4 gramos. En la figura 7.12 se grafica la tendencia del porcentaje de extracción de la Erucamida en función de la cantidad de muestra tratada, donde se observa una disminución del porcentaje de aditivo extraído conforme aumenta la cantidad de muestra tratada.

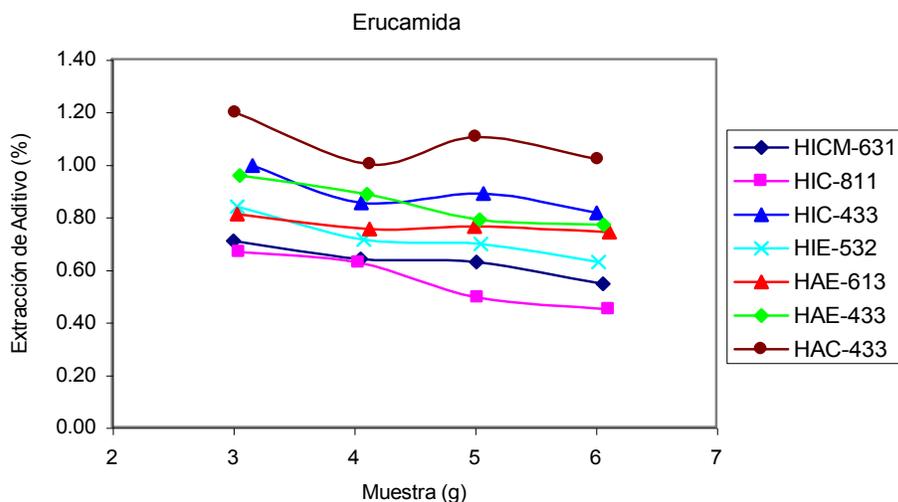


Figura 7.12 Tendencia del porcentaje de extracción de Erucamida a 140°C en 40 minutos.

Las combinaciones de solventes que contienen cloroformo se mantienen como los mejores sistemas de extracción aun al aumentar la cantidad de muestra. Con esto se confirma que el uso del solvente clorado tiene un buen desempeño en las extracciones de aditivos en polietileno por microondas. Cuando se disminuye la cantidad del solvente clorado disminuye el porcentaje de extracción de los aditivos, como se observa en la combinación HIC-811.

Para explorar la posibilidad de evitar el uso de un solvente clorado se evaluaron las combinaciones de hexano: acetona: éter etílico y hexano: isopropanol: éter etílico. En el caso de HIE-532, se observó que la extracción no es muy buena y disminuye al aumentar la cantidad de muestra. Al utilizar HAE 433 en el sistema de extracción, se observó que los aditivos se extraen en proporciones comparables a los obtenidos con los sistemas con cloroformo.

En el caso de la extracción de Irganox 1076 también disminuye el porcentaje conforme aumenta la cantidad de muestra. En todos los sistemas de solventes evaluados se observó que con 3 gramos de muestra se obtienen los mejores resultados. La mezcla HAC-433 produjo los mejores rendimientos de extracción,

aunque la combinación HIC-433 presenta un comportamiento similar, como se aprecia en la figura 7.13. La combinación HAE-433 también ofrece resultados buenos y tiene la ventaja de no emplear solventes clorados, lo cual es conveniente desde un punto de ecológico.

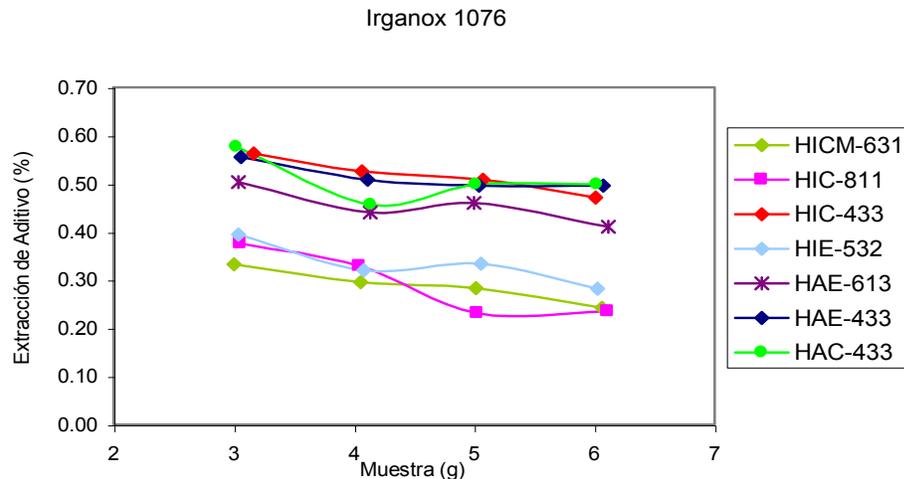


Figura 7.13. Tendencia del porcentaje de extracción de Irganox 1076 a 140°C en 40 minutos.

7.3. Selección de la proporción de los componentes del solvente.

La evaluación de los experimentos manteniendo la temperatura y el tiempo de extracción constantes, dieron la pauta para seleccionar los sistemas de solventes que ameritan ser analizados más a detalle, evaluando diferentes combinaciones de los solventes que los forman. De acuerdo a los resultados de la etapa anterior, los sistemas de solventes más eficientes en la extracción de los aditivos estudiados son HAC y HAE, por lo que en esta etapa se evaluó el efecto de la variación de la proporción de cloroformo, en el caso HAC y de acetona en el caso HAE. En el caso de la mezcla HAC, se analizó el efecto sobre la extracción que se produce al disminuir la cantidad de cloroformo, aunque se sabe que la eficiencia de la extracción disminuye al disminuir este

solvente, sin embargo en el momento no se sabía cual era el límite inferior adecuado para mantener un buen nivel en los resultados de la extracción. La opción de aumentar la cantidad de cloroformo no se evalúa, porque estaríamos promoviendo una situación aun más contaminante por ser una sustancia nociva al ambiente. En el caso de la mezcla HAE, se varió la cantidad de acetona que es el solvente que genera el calor en el sistema y se mantiene constante la cantidad de éter etílico, ya que éste no influye en la cantidad de calor que se genera.

En la tabla 7.6 se presentan los resultados del estudio de extracción de aditivos, variando la proporción de los solventes antes mencionados, manteniendo la temperatura a 140°C y el tiempo de extracción en 40 minutos.

Tabla 7.6. Extracción de los aditivos a diferentes proporciones de solventes a 140°C en 40 minutos.

Combinación	Muestra (g)	Erucamida %	Irganox %	Presión (psi)
HAC-433	3.0560	0.9637	0.5759	120
	4.0375	0.8384	0.4566	120
	5.0187	0.8359	0.4987	120
	6.0802	0.8610	0.4982	120
HAC-532	3.0869	0.7464	0.3499	115
	4.0086	0.6671	0.3093	115
	5.0225	0.6200	0.2668	115
	6.0377	0.6085	0.2650	115
HAE-523	3.0043	0.8288	0.4491	135
	4.1672	0.7583	0.5925	135
	5.0881	0.7085	0.4833	135
	6.0391	0.6830	0.3774	135
HAE-433	3.0572	0.9567	0.3709	163
	4.1126	0.8850	0.3547	163
	5.0395	0.7887	0.2830	163
	6.0709	0.7692	0.2933	163
HAE-613	3.0389	0.8111	0.5032	134
	4.1333	0.7524	0.4401	134
	5.0003	0.7619	0.6358	134
	6.1142	0.7417	0.4103	134

Para visualizar la tendencia en la eficiencia de la extracción, los datos de la tabla anterior se graficaron utilizando el programa Origin 7.0, como se muestra en la figura 7.14 donde se muestran los resultados obtenidos con las combinaciones de hexano-acetona-cloroformo para extracción de Erucamida. El sistema alcanza la temperatura programada en menos de cinco minutos y la presión que genera la combinación de solventes aumenta desde 115 hasta 120 psi, conforme aumenta la proporción de cloroformo en la mezcla de solventes.

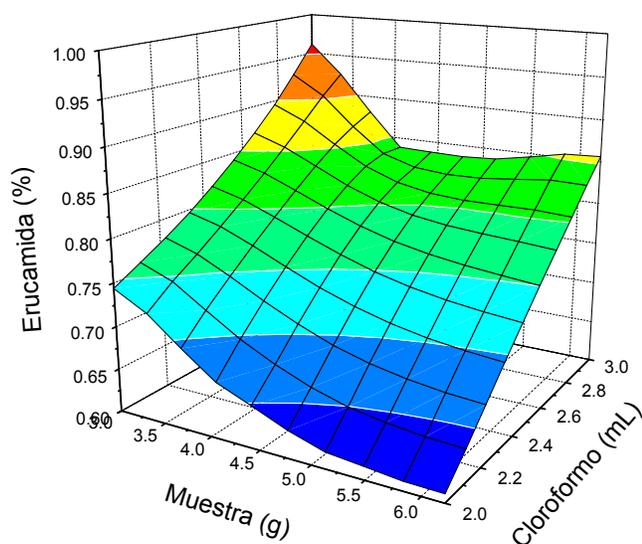


Figura 7.14. Extracción de Erucamida en HAC a 140°C en 40 minutos.

Como se observa en la figura anterior, la tendencia en la eficiencia de las extracciones disminuye conforme aumenta la cantidad de muestra, obteniéndose los mejores resultados de recuperación del aditivo al emplear 3 g de muestra. Se confirma lo observado anteriormente, respecto al efecto de la cantidad de solvente clorado, pues con la combinación HAC-433 se obtuvo una mayor recuperación de aditivo y cuando disminuimos el solvente clorado, como en HAC-532, se observó una disminución en la recuperación del aditivo.

Después del proceso de extracción, se observa un cambio en la apariencia de la muestra: a mayor cantidad de solvente clorado los gránulos del polímero están completamente pulverizados, lo cual mejora la eficiencia de la extracción del aditivo.

La evaluación de la extracción de Irganox 1076 con las combinaciones de HAC se presenta en la figura 7.15.

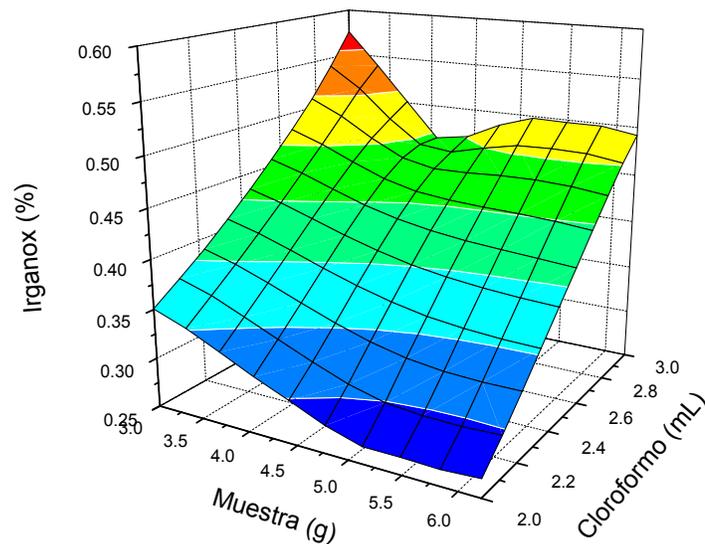


Figura. 7.15. Extracción de Irganox 1076 en HAC a 140°C en 40 minutos.

La zona de mejor porcentaje de extracción se presenta entre 0.55 y 0.57% cuando se emplean de 3 a 3.2 g de muestra pero al aumentar la cantidad de muestra a 4 g disminuye la recuperación del aditivo. Para aumentar el porcentaje de extracción cuando se usan entre 5 y 6 g de muestra, la disminución del porcentaje de extracción por efecto de un aumento en la cantidad de muestra se puede contrarrestar aumentando la cantidad de cloroformo, aunque como ya se mencionó anteriormente, esto conduce al gasto de solventes clorados cuyo uso inmoderado causa un daño al ambiente, por lo que no se exploraron combinaciones con un mayor contenido de cloroformo.

En la figura 7.16 se evalúan las combinaciones de hexano-acetona-éter etílico en la extracción de la Erucamida. Aplicando la misma potencia de las microondas que en el caso anterior (1200 Watts), estas mezclas tardan mas en alcanzar la temperatura deseada, lo cual sucede en 10 a 15 minutos. Con estas combinaciones de solventes la apariencia de los gránulos es de un plástico fundido, es decir, se tiene muy poca pulverización de la muestra a diferencia de las mezclas de hexano-acetona cloroformo, que si se pulveriza la muestra.

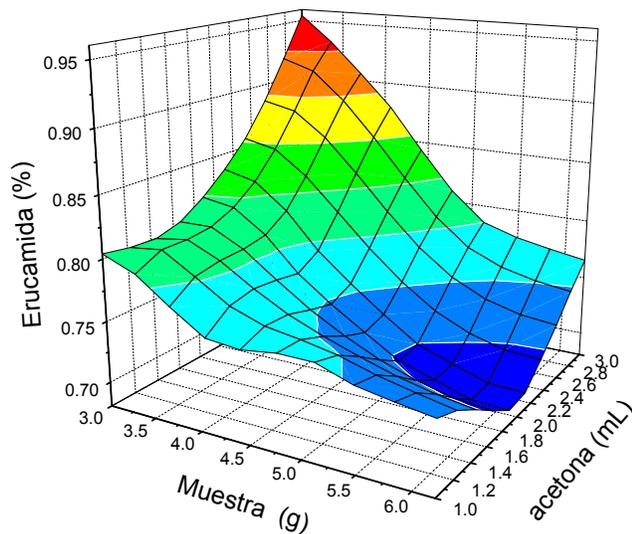


Figura 7.16. Extracción de Erucamida en HAE a 140°C en 40 minutos.

La tendencia observada en la figura 7.16 muestra que usando de 3 a 3.5 g de muestra, correspondiente a la parte más alta de la gráfica que va de 0.94 a 0.95% de recuperación se puede decir que la zona de mejor extracción se ubica al usar 3 mL de acetona, por lo que la combinación HAE-433 es la que mejores resultados ofrece, aunque no se tenga una completa pulverización de los gránulos. La tendencia de la recuperación de la Erucamida es a la baja al aumentar la cantidad de muestra. En esta serie de combinaciones de solventes (HAE) donde se mantiene constante el volumen del éter etílico, variando solamente la acetona, se observa que al disminuir cantidad de acetona se disminuye la recuperación del aditivo ya que al haber un mayor volumen de

acetona es menor el tiempo que se requiere para alcanzar la temperatura de extracción y también se genera una mayor presión dentro del recipiente de extracción lo cual favorece a la extracción de la Erucamida.

En lo que se refiere a la extracción del Irganox 1076, con las combinaciones de HAE, en la figura 7.17 se muestra el comportamiento del porcentaje de extracción con respecto a la cantidad de muestra y volumen de acetona.

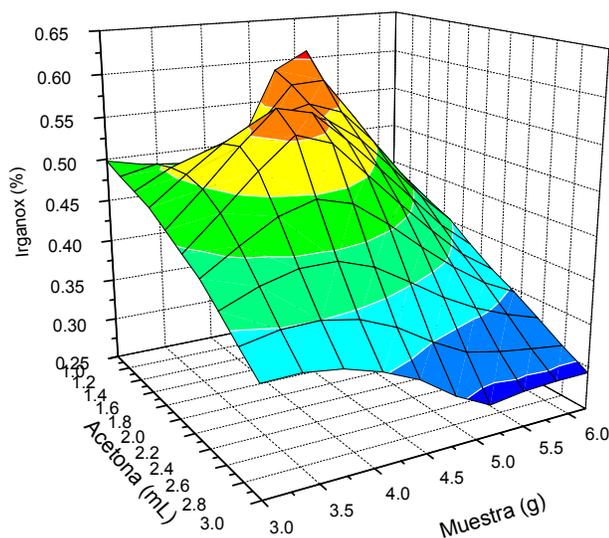


Figura 7.17. Extracción de Irganox 1076 en HAE a 140°C en 40 minutos.

La zona de mejor porcentaje de extracción se encuentra entre 0.59 y 0.62% de extracción de Irganox 1076, cuando se usan entre 4.8 y 5.02 g de muestra y 1 a 2 mL de acetona a diferencia de lo observado con la Erucamida, donde se obtiene un mejor porcentaje de extracción a menor cantidad de muestra (3 a 3.5 g) con 3 mL de acetona.

La disminución del porcentaje de recuperación del Irganox 1076, al aumentar la cantidad de acetona se debe a que la muestra no se pulveriza completamente y aunque se tiene una situación donde se genera una mayor presión de (163 psi) ni la migración del Irganox 1076 por efecto del calor, ni su interacción con el solvente son los adecuados para favorecer una mayor extracción de este aditivo ya que la interacción (sustrato-solvente) se vuelve más desfavorable al aumentar la cantidad de muestra. Cuando las condiciones de extracción no son adecuadas la consistencia de la muestra, después de la extracción, muestra gránulos (pellets) sin deformar, en la parte inferior del vaso de extracción. En cambio la parte superior del recipiente de extracción muestra gránulos desintegrados o polvo.

Esto hace suponer que en el recipiente de extracción se tiene una fase líquida, una fase de vapor y la matriz polimérica y que la interacción de la mezcla (vapor-matriz) favorece la pulverización de la muestra mejorando la extracción. Cuando la muestra es demasiada (más de 4.5 g) la parte de la muestra que queda en el fondo del recipiente de extracción no interacciona con el resto del sistema de extracción, quedando gránulos sin pulverizar o fundidos parcialmente.

En las siguientes figuras se compara la extracción de la Erucamida y el Irganox 1076 en función de la presión y la cantidad de acetona. En la figura 7.18 se observa cómo aumenta el porcentaje de extracción de la Erucamida al aumentar la acetona y la presión, cuando se mantiene a 140°C la extracción. El comportamiento inusual en la extracción del Irganox 1076 (figura 7.19) podría deberse a una posible degradación del aditivo al aumentar la presión en la extracción, sin embargo no se encontraron subproductos que lo evidencien, además, como ya se mencionó anteriormente, la causa evidente de esto es que la muestra no se incorpora eficientemente al medio de extracción ya que en el fondo del recipiente de extracción queda muestra sin fundir o ni muestra evidencias de pulverizarse.

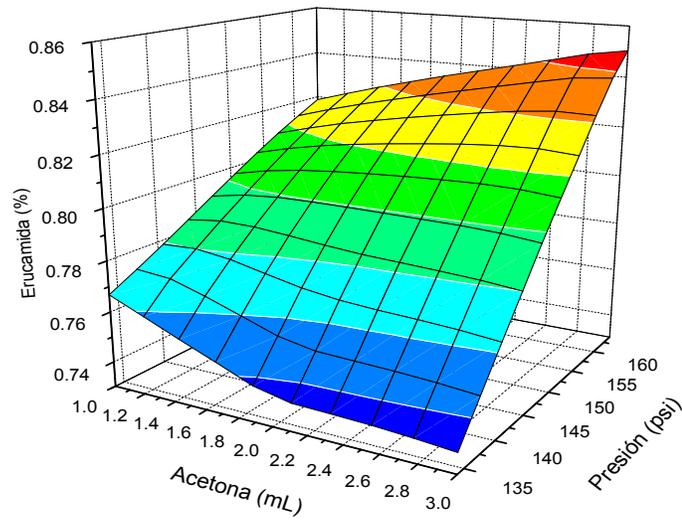


Figura 7.18. Extracción de Erucamida en HAE en función de la presión a 140°C.

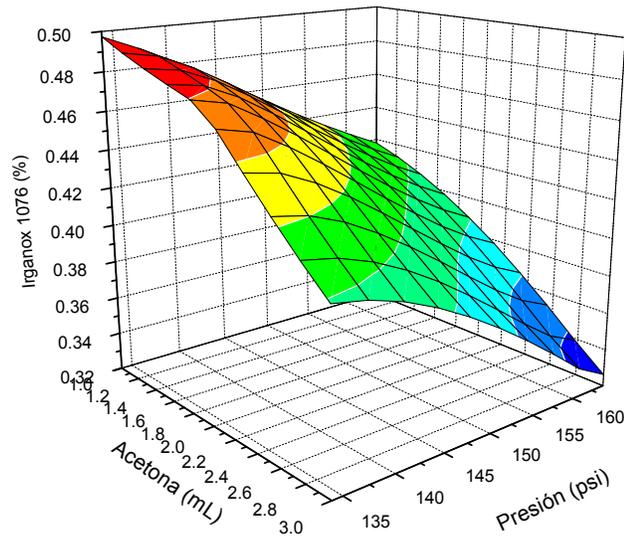


Figura 7.19. Extracción de Irganox 1076 en HAE en función de la presión a 140°C.

7.4 Evaluación de las temperaturas de extracción.

La temperatura de extracción es uno de los parámetros principales en el análisis de aditivos, su manipulación adecuada es esencial ya que al aumentar la temperatura excesivamente existe el riesgo de que los aditivos sufran una degradación térmica, en cambio, las bajas temperaturas durante la extracción pueden ocasionar que la matriz no se incorpore de una manera adecuada al medio de extracción y que el aditivo no sea extraído completamente, lo cual se refleja directamente en los porcentajes de recuperación. Las temperaturas que se seleccionaron para evaluar su efecto en la extracción, se escogieron partiendo de los resultados antes discutidos que se obtuvieron al emplear 140°C, por lo que se programaron experimentos a 120 y 180°C.

7.4.1. Extracciones de los aditivos a 120°C.

Marcato y Vianello¹ mencionan que empleando acetato de etilo-hexano (75:25) a 125°C por 15 minutos pueden extraer amidas con más del 90% de eficiencia a partir de polialquenos, sin embargo la extracción de otros aditivos no es muy buena. En nuestro caso se buscan condiciones que permitan extraer al mismo tiempo aditivos de baja polaridad, como la Erucamida y aditivos de mayor polaridad como el Irganox 1076.

En la tabla 7.7 se presentan los resultados de la extracción de Erucamida e Irganox 1076 a 120°C manteniendo un tiempo de 40 minutos de extracción, empleando las combinaciones de solventes que mostraron los mejores resultados cuando se realizó la evaluación a 140°C

Tabla 7.7. Porcentaje extracción de aditivos a 120°C en 40 minutos.

Combinación	Muestra (g)	Extracción Erucamida %	Extracción Irganox 1076 %	Presión (psi)
HAE-622	3.1178	0.7717	0.3284	92
	4.1134	0.7551	0.3559	92
	5.1422	0.7149	0.3430	92
	6.3227	0.7000	0.3201	92
HAE-433	3.0979	0.7634	0.3617	100
	4.1280	0.6698	0.3005	100
	5.1208	0.6239	0.2696	100
	6.1485	0.6546	0.3058	100
HAC-622	3.0241	0.7791	0.4444	56
	4.0066	0.6679	0.3654	56
	5.1040	0.6203	0.2790	56
	6.0507	0.5712	0.3180	56
HAC-433	3.0561	0.8295	0.4059	60
	4.0192	0.8546	0.3484	60
	5.0424	0.7982	0.3610	60
	6.0234	0.6832	0.2856	60

Las presiones generadas en el sistema HAE son mayores que en el sistema HAC sin embargo, la polaridad del cloroformo parece tener un efecto más marcado en la pulverización de la muestra, ya que con el sistema HAE no sucede dicha pulverización y como consecuencia el porcentaje de extracción de los aditivos, con las mejores condiciones de HAE 433 a 120°C, es menor que en el caso del HAC 433.

En la figura 7.20 se representa la extracción de la Erucamida con las combinaciones HEA a 120°C en 40 minutos.

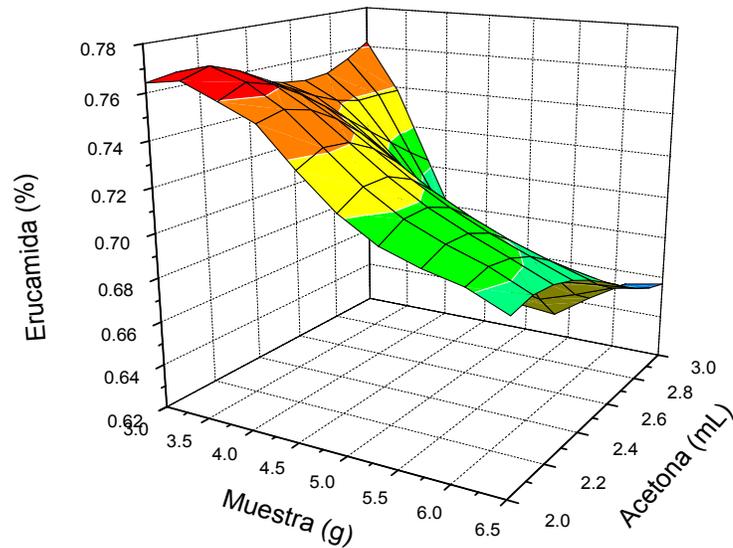


Figura 7.20. Extracción de Erucamida en HAE a 120°C en 40 minutos.

Los gránulos del polímero con esta combinación no terminan completamente fundidos, quedando más enteros donde se usa mayor cantidad de muestra. La tendencia de la eficiencia del proceso es igual a la observada al emplear 140°C es decir, a mayor cantidad de muestra menor porcentaje de extracción y a mayor cantidad de acetona se genera mayor presión y mejora el porcentaje de extracción. La recuperación de la Erucamida varía de 0.76 a 0.77% cuando se emplean de 3 a 4 g de muestra. Sin embargo, como era de esperarse, el porcentaje de extracción es menor que el obtenido al emplear 140°C. En promedio la eficiencia de la extracción a 120°C es menor en un 10%.

La figura 7.21 presenta los resultados de la extracción de Irganox 1076 obtenidos al emplear diferentes combinaciones HAE a 120°C, manteniendo constante el tiempo de extracción por 40 minutos.

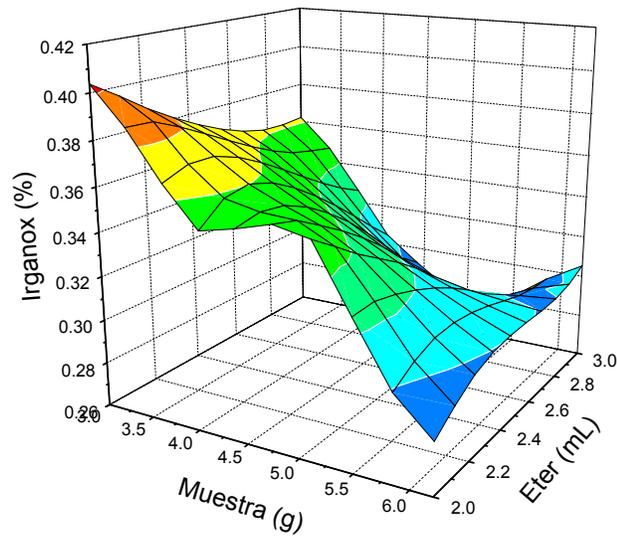


Figura 7.21. Extracción de Irganox 1076 en HAE a 120°C en 40 minutos.

A 120°C la extracción del Irganox 1076 muestra una tendencia lógica, es decir, cuando se conjugan una menor cantidad de muestra con una mayor cantidad de acetona, se mejora el porcentaje de extracción.

En la figura 7.22 se presenta la tendencia de la eficiencia de extracción de la Erucamida cuando se usa la combinación HAC a 120°C durante 40 minutos.

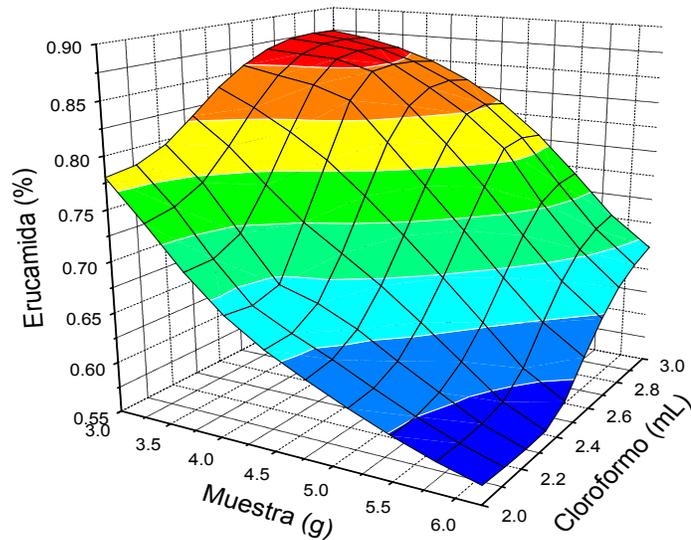


Figura 7.22 Extracción de Erucamida en HAC a 120°C en 40 minutos.

La eficiencia del proceso de extracción bajo estas condiciones presenta varios inconvenientes aunque el porcentaje de extracción tiende a aumentar cuando se tiene presencia de un solvente clorado, en este caso el nivel de extracción óptimo no es muy bueno, comparado con el obtenido cuando se aplica una temperatura de 140°C. Los mejores niveles de extracción se ubican entre 0.85 y 0.87% de recuperación y se presentan cuando se usan de 3 a 4 g de muestra, pero se requiere de un nivel alto de cloroformo (3 mL). Es decir, que además de ofrecer bajos niveles de extracción el proceso tiene el inconveniente de requerir altas cantidades de un solvente clorado, que dañaría el ambiente.

En la figura 7.23 se presentan los resultados de la eficiencia de extracción del Irganox 1076, cuando se usa la combinación HAC a 120°C durante 40 minutos.

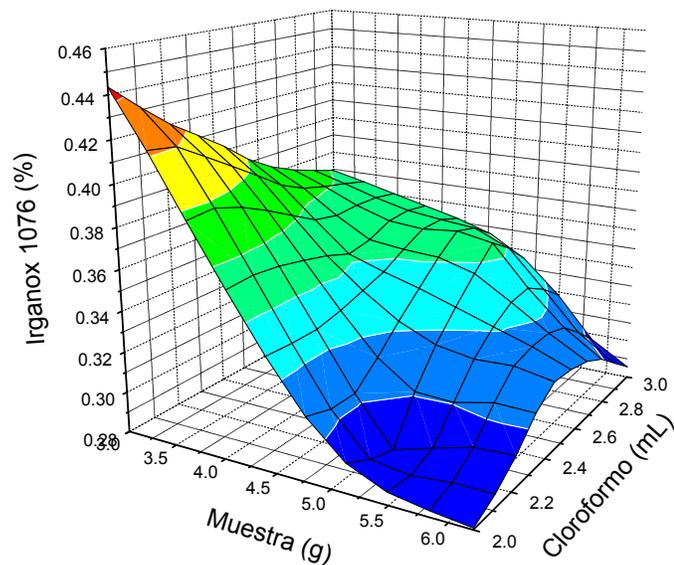


Figura 7.23. Extracción de Irganox 1076 en HAC a 120°C en 40 minutos.

La extracción de Irganox 1076 es aun más deficiente que la de la Erucamida; el nivel de recuperación del aditivo alcanza solo un 0.44%, cuando se usan de 3 a 3.5 g de muestra en presencia de 2 mL de cloroformo. La eficiencia de la extracción no mejora aún y cuando se aumente el nivel de cloroformo, lo cual indica que la cantidad de calor que se aplica al sistema mediante las microondas, bajo estas condiciones no es suficiente para incorporar la muestra al medio de extracción. A medida que se aumenta la cantidad de muestra se hace más evidente la falta de un nivel más alto de temperatura ya que la muestra que queda sin incorporarse al medio de extracción es mayor, disminuyendo la eficiencia de la extracción.

7.4.2. Extracción de aditivos a 180°C

Se sabe que a altas temperaturas, la extracción de los aditivos de polietileno se ve favorecida, debido a que se acelera tanto la fusión del polímero como la difusión de los aditivos en el medio de extracción. Además, al aumentar la presión del sistema, el solvente puede ser calentado sobre su punto de ebullición en un sistema cerrado, lo cual favorece la disgregación del polímero, y se obtiene una mejor difusión del aditivo. El nivel superior de temperatura seleccionado para su evaluación en la eficiencia de la extracción fue 180°C, sin embargo, el mecanismo de protección del equipo de extracción es gobernado por la presión que pueden soportar los recipientes de extracción, la cual es de 200 psi. Por lo cual hay mezclas de solventes que alcanzan el límite superior de seguridad de la presión, antes de alcanzar la temperatura programada.

En la tabla 7.8 se presenta la serie de datos para las extracciones a 180°C, donde se observa que la temperatura que alcanza el sistema dentro del límite de 200 psi es función de la proporción de éter etílico y acetona en el sistema HAE y del cloroformo en el sistema HAC.

Tabla 7.8. Porcentaje de Extracción de Aditivos a 180°C en 40 minutos.

Combinación solventes	Temperatura (°C)	Muestra (g)	Extracción Erucamida %	Extracción Irganox %	Presión (psi)
HAE-532	156	3.0295	0.9272	0.5130	200
	156	4.0488	0.8691	0.4678	200
	156	5.0021	0.8734	0.4306	200
	156	6.0247	0.8065	0.4239	200
HAE-433	152	3.0321	0.7236	0.3319	200
	152	4.0191	0.7425	0.3527	200
	152	5.2219	0.6883	0.3347	200
	152	6.0975	0.6485	0.3005	200
HAE-424	150	3.1937	0.6557	0.3562	200
	150	4.0828	0.6721	0.3633	200
	150	5.0189	0.6503	0.3332	200
	150	6.0563	0.5918	0.3214	200
HAC-532	165	3.0302	0.9072	0.4666	200
	165	4.0187	0.8259	0.4663	200
	165	5.0338	0.6653	0.4041	200
	165	6.0199	0.7457	0.3777	200
HAC-433	167	3.0170	0.9029	0.5436	200
	167	4.0915	0.8051	0.4986	200
	167	5.0023	0.8084	0.4678	200
	167	6.0122	0.8040	0.4624	200

Las combinaciones de HAC son las que alcanzan mayor temperatura (165-167°C) aunque ninguna de ellas llega a los 180°C debido a que todas las combinaciones alcanzan la presión de 200 psi antes de alcanzar la temperatura programada.

En las figuras 7.24 y 7.25 se presenta el comportamiento de la extracción de Erucamida e Irganox 1076, con las combinaciones de HAE en función de la temperatura y la cantidad de muestra. Se observa el patrón que se repite en todos los casos antes discutidos: al aumentar la cantidad de muestra, el porcentaje de extracción disminuye, tanto para la Erucamida como para el Irganox 1076.

Las extracciones mejoran considerablemente si se trabaja a 156°C que es el límite máximo de temperatura que se alcanza con este sistema de solventes a una presión de 200 psi, que es la máxima presión permitida por el sistema. En estas condiciones la recuperación de Erucamida se ubica entre 0.89 a 0.92% cuando se emplea una cantidad de 3 a 3.5 gramos de muestra.

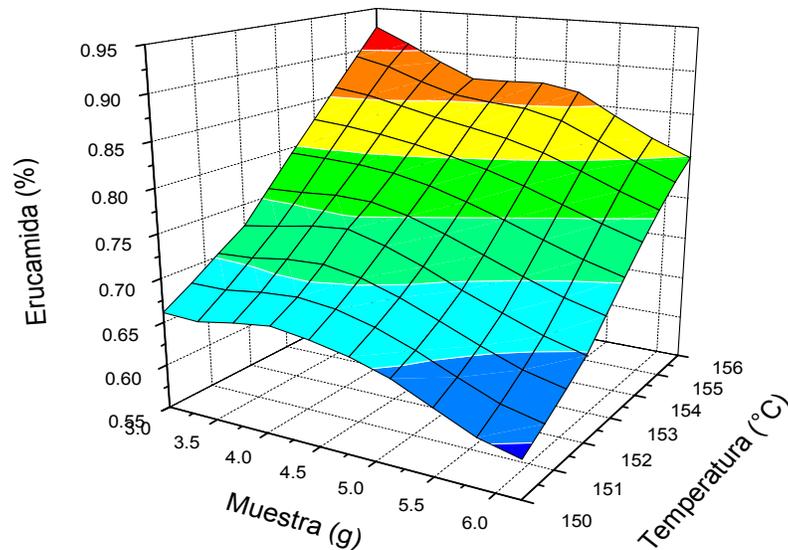


Figura 7.24. Extracción de Erucamida en HAE a temperaturas superiores a los 140°C en 40 minutos.

La recuperación del Irganox 1076 para estos sistemas se encuentra entre 0.49 a 0.51%, cuando la cantidad de la muestra es de 3 a 3.5 g al igual que en el caso de la Erucamida. Al emplear una mayor cantidad de muestra se requiere de mayor energía para pulverizar la muestra en un grado adecuado que permita una buena recuperación de aditivo, sin embargo, como ya se mencionó anteriormente, el límite de temperatura lo marca el límite de seguridad de la presión.

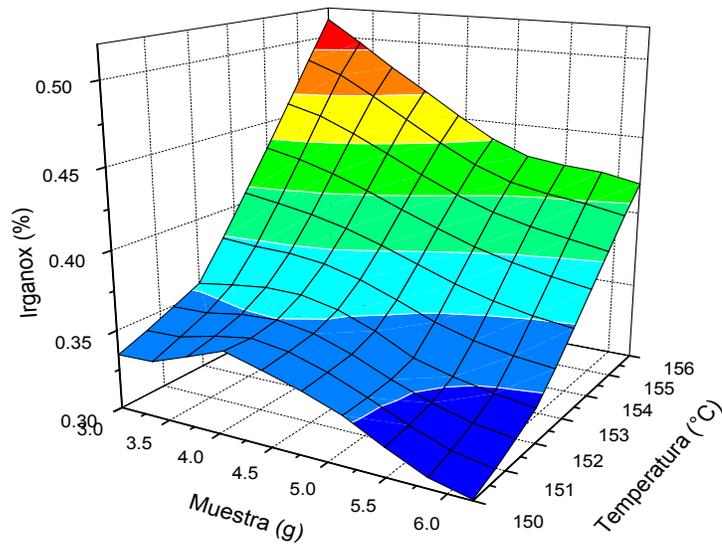


Figura 7.25. Extracción de Irganox 1076 en HAE a temperaturas superiores a los 140°C en 40 minutos.

El efecto del volumen de éter etílico en el porcentaje de extracción se ilustra en las gráficas 7.26 y 7.27 donde se observa que al incrementar el volumen de éter etílico, la eficiencia de la extracción disminuye. Esto se debe a que la alta volatilidad del éter etílico propicia que la presión de seguridad del sistema se alcance más fácilmente, impidiendo que la temperatura se pueda incrementar para pulverizar o fundir de manera adecuada la muestra.

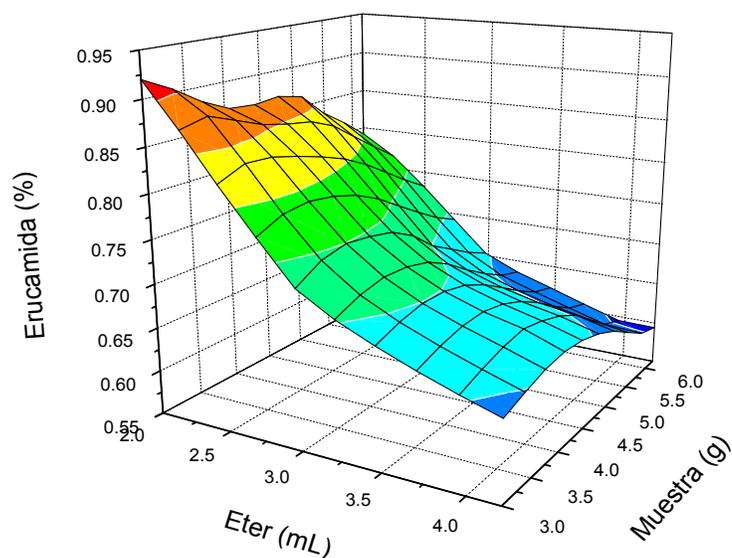


Figura 7.26. Extracciones de Erucamida en HAE a diferentes volúmenes de éter etílico.

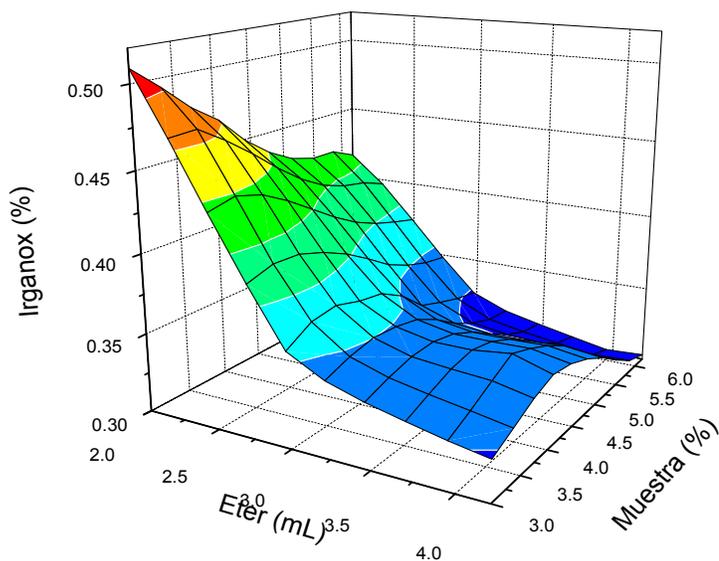


Figura 7.27. Extracciones de Irganox 1076 en HAE a diferentes volúmenes de éter etílico.

Los mejores resultados se obtienen con la combinación HAE-532, porque al haber menor cantidad de éter el límite de seguridad de la presión se alcanza a una a más alta temperatura. Al combinarse el éter con la acetona la solubilidad

de los aditivos es aceptable y se obtiene una recuperación de 0.92% de Erucamida y 0.52% para el Irganox 1076 que son bastante buenos.

En las figuras 7.28 y 7.29 se presentan los resultados de las combinaciones de HAC a temperaturas superiores a los 140°C para la extracción de Irganox 1076 y de Erucamida. El efecto del tamaño de muestra y la temperatura siguen comportándose como en el caso anterior: al aumentar la cantidad de muestra se requiere mayor cantidad de energía para mantener un buen nivel de extracción, sin embargo, la temperatura no puede aumentarse mas allá del límite que la presión de seguridad lo permita. Como se puede apreciar, en este caso el sistema puede alcanzar temperaturas de hasta 167°C, indicando que la cantidad de solvente clorado influye de manera diferente a lo ya observado con el éter etílico.

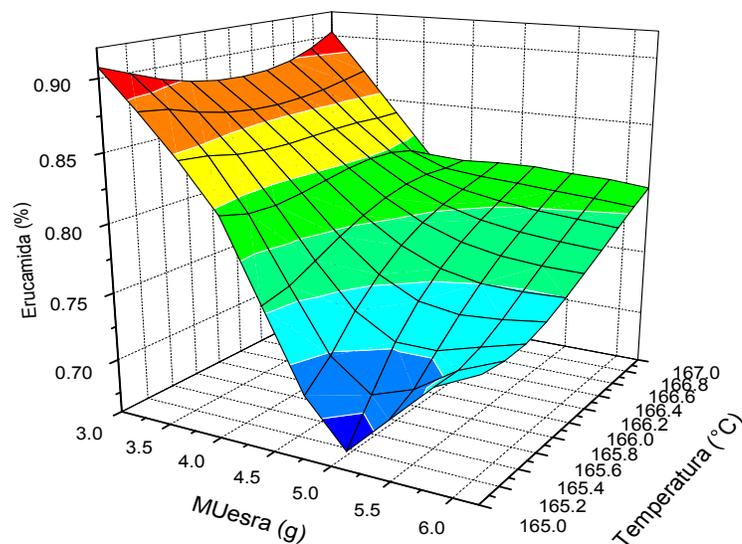


Figura 7.28. Extracción de Erucamida en HAC a temperaturas superiores a 140°C en 40 minutos.

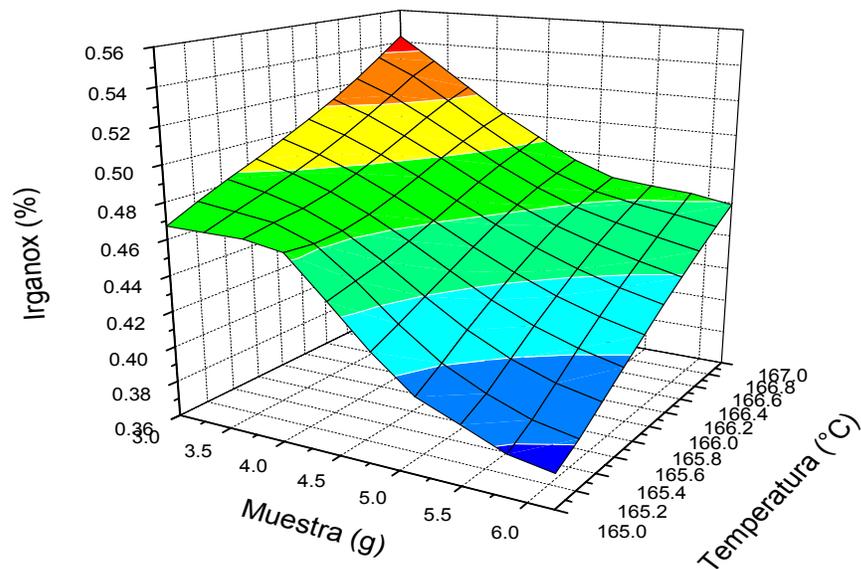


Figura 7.29. Extracción de Irganox 1076 en HAC a temperaturas superiores a 140°C en 40 minutos.

La extracción de la Erucamida se mantiene al mismo nivel independientemente de la temperatura empleada, mientras que el Irganox 1076 mejora el grado de extracción al aumentar la temperatura. Se observa que con una cantidad entre 3.0 a 3.3 gramos de muestra se obtiene la mejor recuperación de la Erucamida con un 0.88 a 0.90%, mientras que el mejor nivel de recuperación del Irganox 1076 es del 0.55%, cuando la temperatura es de 167°C y el sistema de solventes empleado es HAC-433. A esta temperatura se pulverizan completamente los gránulos de polímero observándose que a menor cantidad de solvente clorado la pulverización de los gránulos disminuye.

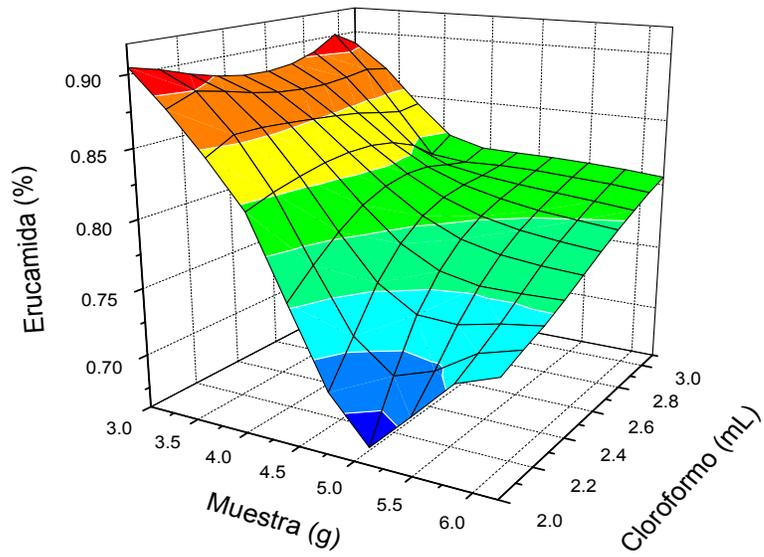


Figura 7.30. Extracción de Erucamida en HAC, a diferentes cantidades de cloroformo.

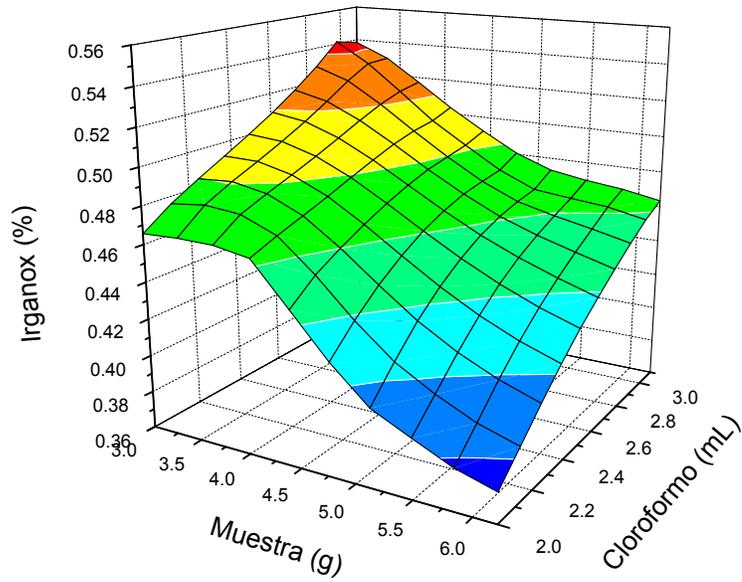


Figura 7.31. Extracción de Irganox 1076 en HAC, a diferentes cantidades de cloroformo.

Con los resultados en las gráficas anteriores indican que a mayor volumen de cloroformo se alcanza una mayor temperatura del sistema de extracción que a su vez propicia una mejor desintegración del polímero y una mayor difusión del aditivo, lo cual se da al tratar entre 3 y 3.5 de muestra con HAC-433 a 167°C. Por consiguiente, es de esperarse que los dos aditivos tengan un mejor porcentaje de recuperación con mayores volúmenes de cloroformo.

El comportamiento del porcentaje de extracción de aditivos ilustrado en las figuras 7.30 y 7.31, indica que si se continúa aumentando la cantidad de cloroformo se propiciaría una mejor extracción de los aditivos, sin embargo, como ya se mencionó, el cloroformo es una sustancia nociva para el ambiente, por lo que su utilización debe mantenerse en los niveles mas bajos posibles, por lo cual no se exploraron combinaciones de solventes que contuvieran mas cloroformo.

7.5 Efecto del tiempo de tratamiento en el porcentaje de extracción de aditivos.

En esta parte se analiza el efecto del tiempo de extracción sobre el comportamiento de la recuperación de la Erucamida e Irganox 1076 empleando las condiciones de temperatura y combinación de solventes que han ofrecido los mejores resultados.

Los resultados anteriores indican que las combinaciones de HAC-433 y HAE-433 es donde se pulverizan o se funden mejor los gránulos del polímero y como consecuencia se obtienen los mejores porcentajes de extracción, por lo que se decidió utilizar estas condiciones para evaluar el efecto del tiempo de tratamiento en la extracción de los aditivos.

El tiempo de extracción se disminuyó a 20 minutos. La apariencia de la muestra obtenida con la combinación de HAE-433 cuando se empleó un tiempo de tratamiento de 40 minutos mostró gránulos que no se pulverizaban o no fundían completamente por lo que es de esperarse que al emplear un

tratamiento de 20 minutos disminuya la recuperación de los aditivos ya que a este tiempo los gránulos no terminarían completamente fundidos. Por lo anterior, los resultados que se discuten a continuación solo contemplan el uso de la combinación HAC-433 sí propicia la pulverización de la muestra pero no está definido el tiempo mínimo necesario para que se pulverice de manera adecuada para una extracción eficiente de los aditivos.

En la figura 7.32 se ilustra el comportamiento de la extracción con el sistema de solventes HAC-433 para la Erucamida. La cuantificación se realizó empleando la curva de calibración obtenida por espectroscopía de FT-IR mencionada en el apéndice A-1.

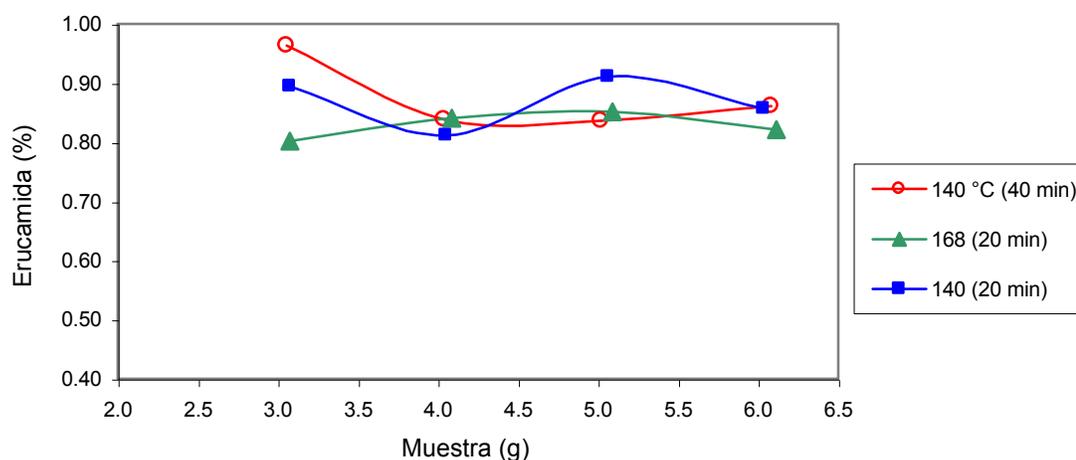


Figura 7.32. Comparación de la Erucamida en HAC-433 a diferente temperatura y tiempos de extracción.

En la figura anterior se observa el comportamiento del porcentaje de extracción a dos diferentes temperaturas (140 y 168°C) y 20 minutos de tratamiento y se compara con los resultados de la extracción en la que se han obtenido los mejores resultados, que es cuando se trata la muestra a 140°C durante 40 minutos. La Erucamida presenta una recuperación con 5 g de muestra, de 0.91% lo cual indica que todavía con esta cantidad de muestra la

extracción con este sistema de solventes mantiene una recuperación aceptable de Erucamida. El polímero se pulveriza a los 20 minutos cuando se usan 3 g pero, en los experimentos donde existe mayor cantidad de muestra, existen pequeños gránulos de polímero fundido que se aglomeran formando una pastilla, lo que indica que se requiere más tiempo de tratamiento para que pueda ser pulverizado la totalidad del polímero.

En los experimentos en los que la combinación de solventes y tiempo de tratamiento propician una temperatura de 168°C, la tendencia en la eficiencia de la extracción aumenta al aumentar la cantidad de muestra, sin embargo cuando se usan 3 gr de muestra la eficiencia es menor que al usar 140°C durante 20 minutos y es todavía menor que cuando se usan 140°C por 40 minutos.

Lo anterior indica que un aumento de temperatura es más perjudicial para el aditivo que un aumento en el tiempo de tratamiento de la muestra. Los resultados sugieren que temperaturas superiores a los 140°C inducen la degradación de este aditivo, aunque se use un bajo tiempo de extracción.

A 140°C el Irganox 1076 presenta un comportamiento similar al de la Erucamida, al disminuir el tiempo de extracción se obtiene un menor porcentaje de extracción que el obtenido cuando el tratamiento dura 40 minutos. Los mejores resultados de la extracción de Irganox 1076 se obtienen al emplear 140°C en 40 minutos. Si se incrementa la temperatura y se disminuye el tiempo de extracción, la eficiencia del proceso no se mejora, sino que se obtienen resultados similares a los obtenidos al emplear 140°C y 20 minutos de extracción, lo cual sugiere que este aditivo se está degradando por efecto de la temperatura.

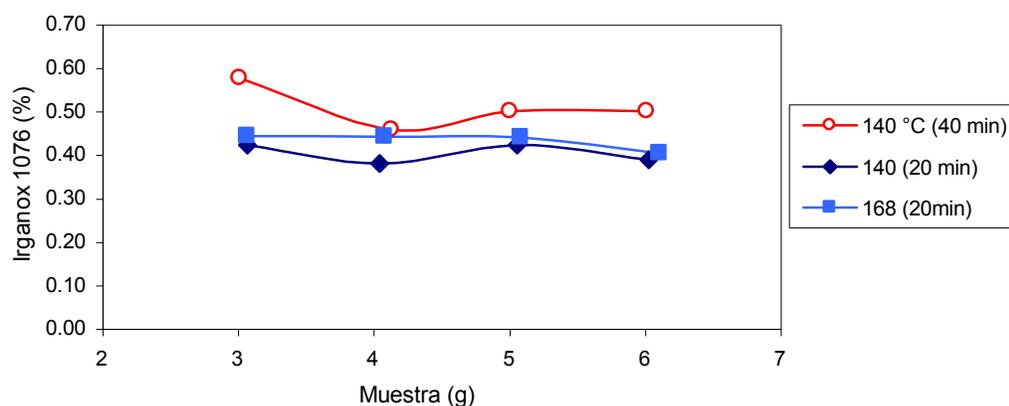


Figura 7.33. Comparación de Irganox 1076 en HAC-433, a diferentes temperaturas y tiempos de extracción.

Las condiciones de extracción de los experimentos anteriores fueron evaluadas sobre muestras de mezclas de estándares de concentración conocida, para tratar de detectar productos de degradación de éstos, como lo sugieren los resultados a alta temperatura (168°C) y 20 min de tratamiento. Los porcentajes de recuperación de los estándares se presentan en la tabla 7.9 donde se tiene la concentración de los estándares extraídos y los porcentajes de recuperación de cada aditivo, los cuales se calcularon con su respectiva curva de calibración cuyos coeficientes de correlación también son indicados en la tabla 7.9.

Tabla 7.9. Porcentajes de recuperación para los estándares evaluados por FT-IR a 20 minutos de extracción.

Aditivo	Temperatura (°C)	Concentración (mg/L)	Coefficiente Correlación ^a	Recuperación (%)
Erucamida	140	3249	0.9998	102.49
	168	6646	0.9998	106.68
Irganox 1076	140	2754	0.9998	99.06
	168	6636	0.9998	101.62

^aCoefficientes de correlación de la curva de calibración empleada con cada aditivo.

Los porcentajes de recuperación obtenidos en los experimentos donde se someten a extracción únicamente los estándares, indican que aun a 168°C se recuperan completamente ambos aditivos, lo cual significa que éstos no se degradan por efecto de las microondas sino que los bajos porcentajes de extracción detectados anteriormente al emplear 168°C (figuras 7.32 y 7.33) se deben a que se dificulta la difusión del aditivo al estar presente la resina.

7.6. Comparación del método de cuantificación por espectroscopia FT-IR contra el método de cromatografía de gases acoplado a detector de masas (GC-MS).

En esta parte del trabajo se presenta la comparación de los resultados obtenidos al cuantificar cada aditivo mediante dos técnicas: espectroscopia de FT-IR y cromatografía de gases con detector de espectrometría de masas. En el caso de la cromatografía de gases fue necesario elaborar una curva de calibración con la técnica de estándar interno, para asegurar la linealidad de la calibración.

Las muestras fueron tratadas en el horno de microondas (140°C por 20 minutos), para después ser aforadas a 10 mL y analizadas por GC-MS y FT-IR. El volumen de análisis en cromatografía fue de 1 µL y en infrarrojo fue de 1 mL.

En la tabla 7.10 se presentan los resultados de los experimentos de las extracciones que se cuantificaron por GC-MS y FT-IR.

Tabla 7.10. Porcentajes de extracción para los aditivos cuantificados por GC-MS y FT-IR.

Combinación	Muestra (g)	GC-MS	FT-IR	Recuperación	GC-MS	FT-IR	Recuperación
		Erucamida %	Erucamida %	Teórica (FTIR) ^a (%)	Irganox 1076 (%)	Irganox 1076 (%)	Teórica (FT-IR) ^b (%)
HAC-433	3.1231	0.7025	0.8294	69.12	0.2068	0.4059	81.18
	4.0560	0.8381	0.8545	71.22	0.2258	0.3484	69.68
	5.0314	0.7849	0.7982	66.52	0.2346	0.3610	72.22
	6.0773	0.7637	0.6831	56.93	0.2471	0.2856	57.12
HAE-433	3.0467	0.6323	0.7634	63.62	0.1151	0.3617	72.34
	4.0057	0.5380	0.6698	55.82	0.1005	0.3005	60.10
	5.0293	0.5665	0.6239	51.99	0.1097	0.2696	53.92
	6.0812	0.5363	0.6546	54.55	0.1083	0.3058	61.16

(a)- Porcentaje referido a un contenido de 1.2% de Erucamida en el concentrado.

(b)- Porcentaje referido a un contenido de 0.5% de Irganox 1076 en el concentrado

Los resultados obtenidos con el sistema de solventes donde se usa el solvente clorado indican un mayor porcentaje de extracción para ambos aditivos. En la figura 7.34 se comparan la cuantificación de la Erucamida por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas contra la cuantificación por FT-IR.

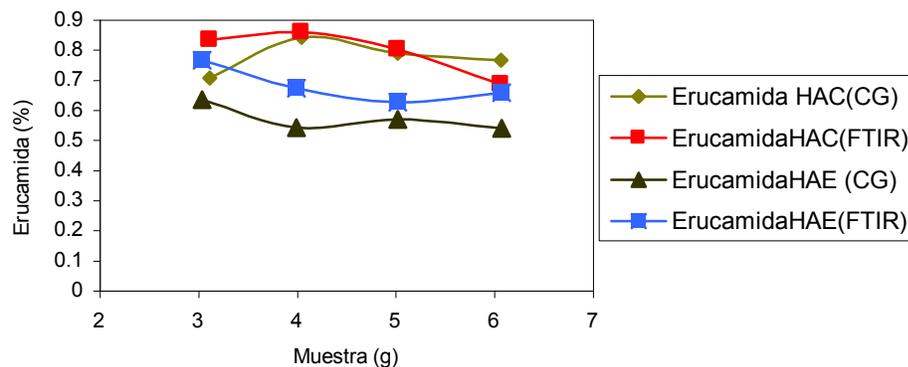


Figura 7.34. Comparación de extracciones a 140°C por 20 minutos para Erucamida analizadas por GC-MS y FT-IR.

La determinación por FT-IR detecta niveles más altos de la recuperación de aditivos en comparación con la cuantificación por GC-MS. La explicación es que al emplear la técnica de FT-IR, se mide la absorbancia que genera el grupo amida en 1679 cm^{-1} donde aparecen también las otras amidas que contiene la Erucamida como contaminante y por consiguiente contribuyen a la cantidad de amida detectada. Lo anterior no sucede en la espectrometría de masas, ya que en esta técnica se separan las señales de los diferentes componentes que se encuentren en el aditivo, por lo que la cantidad detectada está referida al área de la señal que corresponde únicamente a la Erucamida.

En el caso del Irganox 1076, en la figura 7.35 se observó que en ambas técnicas de cuantificación se detecta que el sistema con solvente clorado mejora el porcentaje de extracción al tratar los 3 gr de muestra con la combinación HAE se alcanza un porcentaje de recuperación de Irganox 1076 de 0.35% mientras que con HAC se llega hasta un 0.41% .

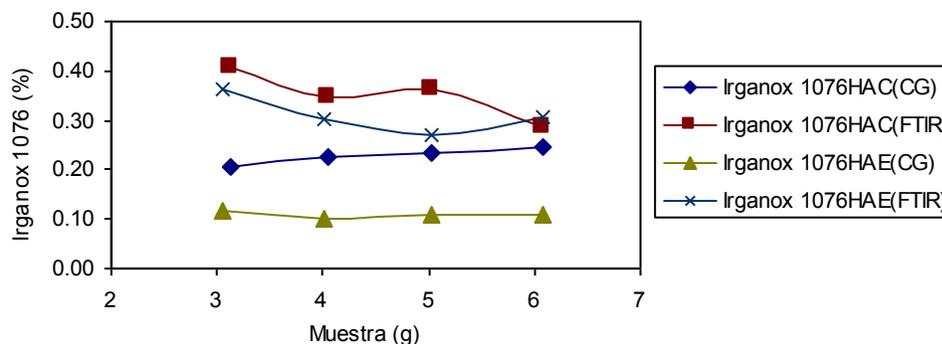


Figura 7.35. Comparaciones de extracciones a 140°C en 20 minutos para Irganox 1076 analizadas por GC-MS y FT-IR.

La cuantificación mediante espectroscopía FT-IR ofrece resultados más altos que los determinados por GC-MS, observándose que la diferencia entre estas dos técnicas, en la cuantificación del Irganox 1076, se vuelve más pronunciada cuando son más bajas las concentraciones del aditivo, como sucede al emplear

el sistema de solventes HAE-433. Lo cual indica que el detector de masas es menos sensible que el detector IR a cambios pequeños en la concentración de Irganox 1076.

Al comparar los resultados de la tabla 7.10 con los de la tabla 7.11 donde se presentan los resultados obtenidos por GC-MS en la cuantificación de los estándares de concentración conocida, sin resina que fueron sometidas a las mismas condiciones de extracción que las muestras de PE analizadas, se observa que cuando hay resina no se obtiene un 100% de la recuperación teórica, mientras que cuando el análisis se hace en muestras que contienen únicamente los aditivos sí se puede llegar a obtener el 100% de recuperación, cuando se usa el sistema HAC 433. Lo cual indica que la presencia de la resina sí representa un obstáculo en la difusión de los aditivos hacia los solventes, dificultando así su extracción.

Cuando se usa el sistema HAE-433 la recuperación de los aditivos es baja aun sin la presencia de la resina, lo que indica que la solubilidad de los aditivos no es la adecuada en este sistema de solventes.

Tabla 7.11. Porcentajes de recuperación de los estándares determinados por GC-MS.

Combinación	Aditivo	Concentración mg/L	Coefficiente correlación	Extracción %
HAC-433	Erucamida	4195.93	0.9979	104.12
	Irganox 1076	4472.28	0.9985	104.25
HAE-433	Erucamida	2228.52	0.9979	85.71
	Irganox 1076	2147.63	0.9985	80.14

Los cálculos relacionados a la curva de calibración se describen en los apéndices (A-3 y A-4).

Los cromatogramas correspondientes a los extractos obtenidos con las combinaciones HAE-433 y HAC-433 muestran la presencia de los dos aditivos junto con el estándar interno y algunos alcoholes que seguramente provienen de la oxidación de oligómeros presentes en la resina.

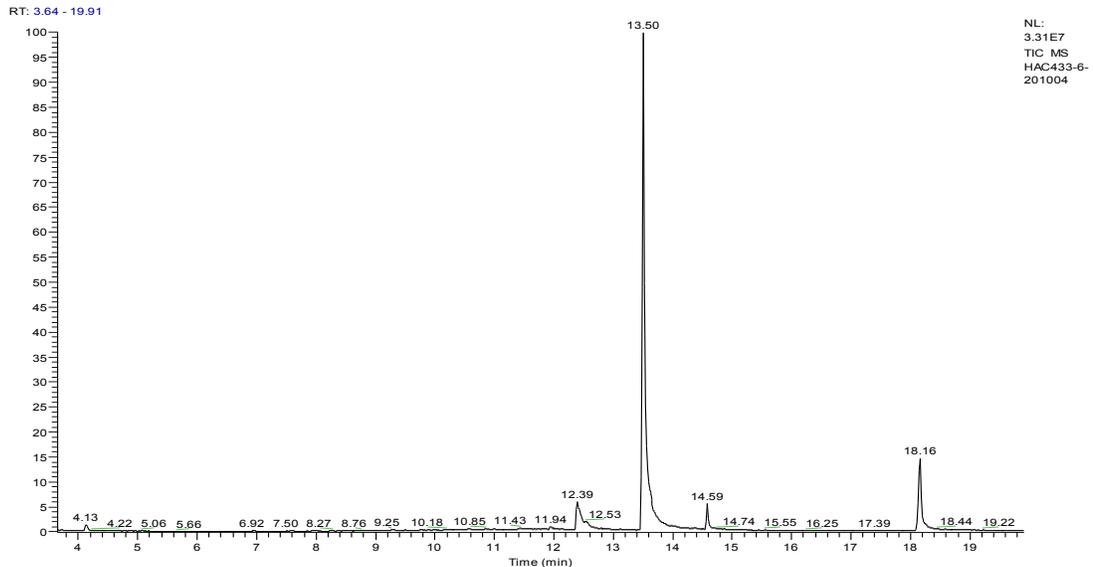


Figura 7.36. Cromatograma de la extracción en HAC-433 con 6 g de muestra.

En la figura 7.36 las señales sobresalientes corresponden a la Erucamida y al Irganox 1076 y al estándar interno, el Triacotano. Los otros compuestos detectados son: a 4.13 min, el 2-etil-1-hexanol; a 12.43 min, la 9-octadecenamida; a 13.43 min, la Erucamida; a 14.57 min, aparece el estándar interno Triacotano; a 18.15 min, el Irganox 1076. Ampliando la zona de los 4 a 12 min. se encuentran compuestos como 1-tetradecanol a los 9.25 min; a 10.83 min, el 2-etil-1-decanol; a 11.43 min, 1-eicosanol; a 11.94 min, 1-docosanol.

En esta misma zona también se observan residuos del polímero; como hidrocarburos lineales, de bajo peso molecular como; pentano, heptano y octano sus respectivas señales son de muy baja intensidad. Los compuestos

detectados indican que la energía de la microondas, en las condiciones de extracción, afecta la integridad del polímero y al parecer la presencia de los hidrocarburos y los alcoholes provenientes del polímero están propiciando una disminución en la recuperación de los aditivos. Como se puede observar el estándar interno no interfiere con los picos de los aditivos y además mantiene estable el valor del área de pico según su concentración.

Para analizar la posible degradación de los aditivos, se analizó cada una de las extracciones obtenidas al tratar la mezcla de estándares sin resina, obtenidos en el mismo sistema de solventes, HAC-433 a 140°C.

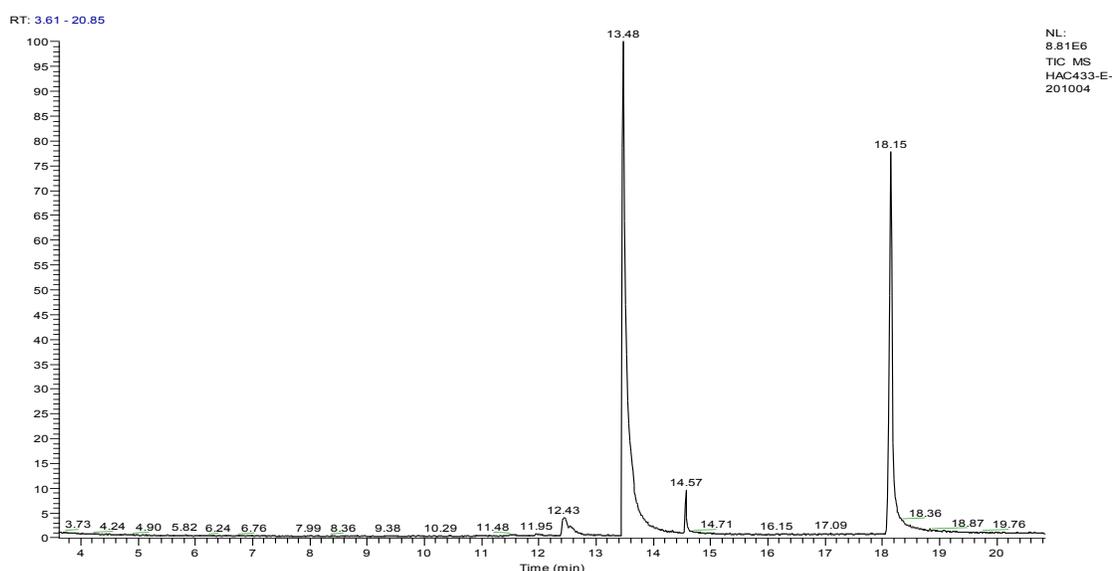


Figura 7.37. Cromatograma de los estándares extraídos en HAC-433 a 140°C.

El cromatograma de la figura 7.37 muestra señales a los 1.95 min que corresponde al ácido dodecanoico, que es el único compuesto presente además de los aditivos. Este ácido está presente en el Irganox 1076 como impureza y no es producto de degradación por las condiciones de la extracción, por lo que se puede decir que los compuestos encontrados en el cromatograma de la figura 7.37 provienen de la degradación del PE y no de los estándares.

En las siguientes figuras se muestran los resultados de las extracciones obtenidas con la combinación de HAE-433 que se evaluaron a las mismas condiciones de trabajo de la combinación HAC-433 por GC-MS, con la técnica de adición de estándar interno.

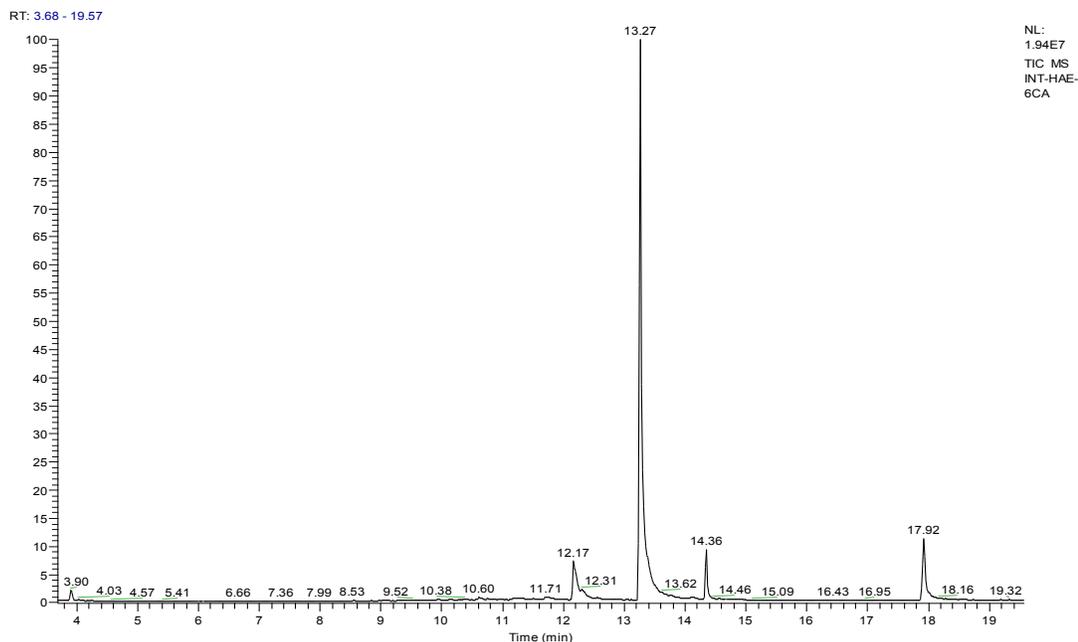


Figura 7.38. Cromatograma de la extracción en HAE-433 con 6 g de muestra.

Al ampliar la zona de 3.0 a 12.0 min de la figura 7.38 se identificaron los siguientes compuestos: a 3.90 min, el 2-etil-1-hexanol; a 10.60 min, nonadecanol; a 11.73 min, el 1-eicosanol; a 12.17 min, 9-octadecenamida; a 13.27 min, Erucamida; a 14.36 min, el Triacontano; a 17.92 min, Irganox 1076. Algo interesante encontrado en este caso es que con esta combinación de solventes se tiene menor degradación del polímero, porque en esta zona no se observan residuos de hidrocarburos, como se observó al usar el sistema de solventes HAC-433, por lo que se puede concluir que el cloroformo en presencia de la energía de microondas induce a una degradación del polímero.

En la figura 7.39 se presentan los resultados del análisis que se hizo a los estándares sin resina, con esta misma combinación de solventes.

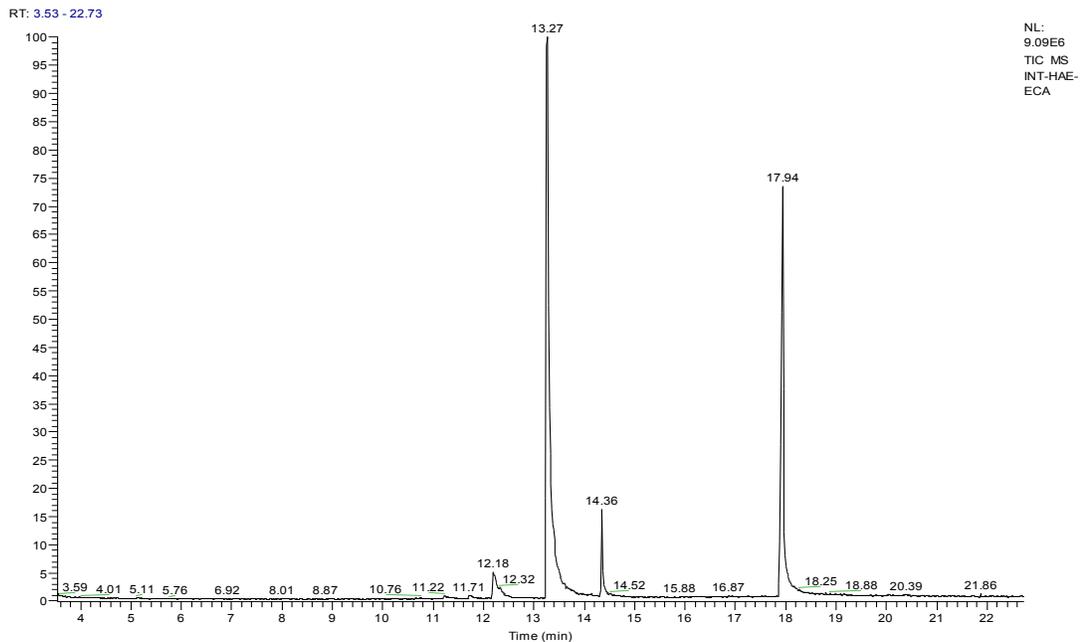


Figura 7.39. Cromatograma de los estándares extraídos en HAE-433.

En la zona entre 3.5 y 12.0 minutos se observan: a 11.22 min, la hexanamida, a 11.74 min, el ácido-1-hexadecanoico, que es una contaminación del Irganox 1076; el estándar interno aparece a los 14.36 minutos. No se aprecian productos de degradación de los aditivos por lo que la disminución de la eficiencia en la extracción al emplear este sistema de solventes se puede atribuir a la falta de capacidad de sistema para solubilizar a los aditivos.

7.7. Cuantificación de aditivos por GC-MS sin evaporación del solvente de extracción.

La rapidez en el proceso de análisis es de vital importancia para la toma de decisiones en la producción de cualquier producto. El tratamiento que requiere la muestra, en su preparación para su análisis, depende de la técnica que vaya a emplearse en la cuantificación de sus componentes, pero normalmente requiere de una solubilización cuantitativa de los aditivos, seguida de la evaporación de los solventes y de la aforación de la muestra a un volumen conocido.

Lo anterior requiere de tiempo y manipulación de la muestra, en la práctica se buscan métodos que minimicen este tipo de requerimientos y una opción es emplear un método para procesar la muestra que no involucre una etapa de evaporación y aforación precisa. En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la extracción de aditivos empleando las combinaciones de solventes que han resultado más eficientes en las evaluaciones anteriores, pero realizando la cuantificación por GC-MS de los aditivos sin evaporar los solventes de extracción y lavado, pero empleando un volumen de éstos que no rebase los 50 mL, para al final poder complementar con acetona este volumen. Además del ahorro en tiempo, al evitar la evaporación, se espera reducir la pérdida de aditivos, al haber menos etapas de manipulación durante la recuperación de estos.

En la tabla 7.12 se presentan los datos de las dos diferentes extracciones que se realizaron para monitorear el comportamiento de la extracción de los dos aditivos, en el proceso de cuantificación sin evaporación de solventes de extracción, se empleó una temperatura de extracción de 140°C y 20 minutos de extracción, como se aprecia en la tabla los porcentajes de extracción esperados no son los mejores, sin embargo los resultados sí se pueden usar para comparar los dos métodos de tratamiento de la muestra.

Tabla 7.12. Comparación de la cuantificación de los aditivos por GC-MS con y sin evaporación de solventes de post-tratamiento.

Combinación	Muestra	Con	Sin	Extracción Teórica (%) (a)	Con	Sin	Extracción Teórica (%) (b)
		evaporación de solventes Erucamida	evaporación de solventes Erucamida		evaporación de solventes Irganox 1076	evaporación de solventes Irganox 1076	
	(g)	(%)	(%)		(%)	(%)	
HAC-433	3.1231	0.7025	0.7404	61.7003	0.2068	0.2694	67.3502
	4.0560	0.8381	0.7649	63.7422	0.2258	0.2460	61.4969
	5.0314	0.7849	0.6768	56.3967	0.2346	0.2177	54.4308
	6.0773	0.7637	0.7975	66.4578	0.2471	0.2411	60.2676
HAE-433	3.0467	0.6323	0.5826	48.5514	0.1151	0.1916	47.9107
	4.0057	0.5380	0.5607	46.7214	0.1005	0.2044	51.1065
	5.0293	0.5665	0.4857	40.4768	0.1097	0.1510	37.7595
	6.0812	0.5363	0.4714	39.2796	0.1083	0.1421	35.5252

(a)- se relaciona con 1.2% que debe traer el concentrado de Erucamida.

(b)- se relaciona con 0.4% que debe traer el concentrado de Irganox 1076.

Los cálculos de las curvas de calibración se encuentran anexados en los apéndices (A-5 y A-6).

Para comparar los porcentajes de extracción del proceso con y sin eliminación de solventes de extracción, se utilizó la prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales, obtenemos los resultados que se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 7.13. Prueba t para la extracción de Erucamida HAC-433 con y sin evaporación de solventes.

Prueba t para Erucamida HAC-433	Con evaporación de solventes	Sin evaporación de solventes
Media	0.7723	0.7449
Varianza	0.0031448	0.002608207
Observaciones	4	4
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	6	
Estadístico t	0.72249213	
P(T<=t) una cola	0.24858708	
Valor crítico de t (una cola)	1.94318027	
P(T<=t) dos colas	0.49717417	
Valor crítico de t (dos colas)	2.44691185	

Observamos que las medias no son iguales lo que nos permite decir que la Erucamida no se extrae en el mismo porcentaje con los dos sistemas de extracción, a un nivel de significación de alfa igual a 0.05. La diferencia significativa que existe entre ambas medias no es producto del azar, puede deberse a la influencia del cloroformo cuando se recupera el aditivo o al tiempo de extracción.

En la siguiente tabla 7.14 se evalúa la extracción HAE-433 para Erucamida suponiendo como hipótesis nula la igualdad de las medias, para evaluar la eficiencia de los métodos de cuantificación.

Tabla 7.14. Prueba t para la extracción de Erucamida HAE-433 con y sin evaporación de solventes.

Prueba t para Erucamida HAE-433	Con evaporación de solventes	Sin evaporación de solventes
Media	0.568275	0.5251
Varianza	0.00201378	0.00300322
Observaciones	4	4
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	6	
Estadístico t	1.2191032	
P(T<=t) una cola	0.13427687	
Valor crítico de t (una cola)	1.94318027	
P(T<=t) dos colas	0.26855373	
Valor crítico de t (dos colas)	2.44691185	

Con estos elementos debe concluirse que se rechaza la hipótesis de la igualdad de las medias, donde se compara la eficiencia de la extracción. El valor de 0.568 con evaporación de solventes es mayor que el obtenido sin evaporación de solventes, las medias son diferentes a un nivel de significación de alfa igual a 0.05. La diferencia significativa que existe entre ambas medias no es producto del azar, puede deberse a la influencia del cloroformo cuando se recupera el aditivo o al tiempo de extracción.

En la siguiente tabla 7.15 se evalúa la extracción HAC-433 para Irganox 1076 suponiendo como hipótesis nula la igualdad de las medias para evaluar la eficiencia de los métodos de cuantificación.

Tabla 7.15. Prueba t para la extracción de Irganox 1076 HAC-433 con y sin evaporación de solventes.

Prueba t para Irganox 1076 HAC-433	Con evaporación de solventes	Sin evaporación de solventes
Media	0.228575	0.24355
Varianza	0.00028711	0.00044948
Observaciones	4	4
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	6	
Estadístico t	-1.10352755	
P(T<=t) una cola	0.15603963	
Valor crítico de t (una cola)	1.94318027	
P(T<=t) dos colas	0.31207926	
Valor crítico de t (dos colas)	2.44691185	

Con estos datos debe concluirse que se rechaza la hipótesis de la igualdad de las medias ya que sin evaporación de solventes tenemos un valor de 0.243, arriba del valor obtenido con evaporación de solventes, las medias son diferentes a un nivel de significación de alfa igual a 0.05. La diferencia significativa que existe entre ambas medias no es producto del azar, puede deberse a la solubilidad en la mezcla de solventes o a la pérdida de aditivo durante la evaporación de los solventes.

En la siguiente tabla 7.16 se evalúa la extracción HAE-433 para Irganox 1076 suponiendo como hipótesis nula la igualdad de las medias para evaluar la eficiencia de los métodos de cuantificación.

Tabla 7.16. Prueba t para la extracción de Irganox 1076 HAE-433 con y sin evaporación de solventes.

Prueba t para Irganox 1076 HAE-433	Con evaporación de solventes	Sin evaporación de solventes
Media	0.172275	0.24355
Varianza	0.00092288	0.00044948
Observaciones	4	4
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	5	
Estadístico t	-3.84798462	
P(T<=t) una cola	0.00601286	
Valor crítico de t (una cola)	2.01504837	
P(T<=t) dos colas	0.01202572	
Valor crítico de t (dos colas)	2.57058183	

Con estos elementos debe concluirse que se rechaza la hipótesis de igualdad de las medias ya que el método sin evaporación de solventes tiene un valor de 0.243 mayor al obtenido con el método de evaporación de solventes, las medias son diferentes a un valor de significación de alfa igual a 0.05. La diferencia significativa que existe entre las medias no es producto del azar puede deberse a la solubilidad en la mezcla de solventes o a la pérdida del aditivo durante el proceso de evaporación de los solventes.

La estrategia de eliminar la etapa de evaporación de los solventes de recuperación solo se puede emplear cuando la cuantificación se hace por GC-MS, para emplearse combinada con la técnica de espectroscopía FT-IR se tendría que realizar todo el tratamiento de recuperación de los extractos únicamente con solventes clorados como: cloroformo, cloruro de metileno o tetracloruro de carbono, ya que éstos no interfieren en la zona de absorción donde aparecen los grupos funcionales empleados en la cuantificación de los aditivos. Esta estrategia no es recomendable a ser empleada para realizar la cuantificación por espectroscopía FT-IR debido a que el uso de solventes clorados en grandes cantidades va en contra de las medidas para evitar el deterioro de la capa de ozono por sustancias cloradas.

Los bajos niveles de detección de los aditivos al usar la combinación HAE-433 con el método sin evaporación de solventes puede suponerse que después del tratamiento de extracción y lavados al residuo cuando se filtra, al enfriarse el extracto, se observa una pequeña cantidad de precipitado, que puede arrastrar al aditivo por aglomeración, causando pérdidas de éstos. Por otra parte, si no se eliminan estos precipitados, pueden ocasionar que las columnas del cromatógrafo de gases se obstruyan.

En la tabla 7.17 se presentan los resultados de las extracciones de los estándares cuantificados sin evaporación de los solventes de extracción y de lavado. Las condiciones de extracción fueron: 140°C por 20 minutos de

extracción, se adicionó el Triacontano como estándar interno y se trató igual que las muestras del concentrado de PE.

Tabla 7.17. Resultados de las extracciones de los estándares cuantificados por GC-MS sin evaporación de solventes.

Combinación solventes	Aditivo	Concentración mg/L	Coefficiente correlación	Extracción %
HAC-433	Erucamida	638.0655	0.9977	100.9597
	Irganox	1101.2804	0.9954	105.8603
HAE-433	Erucamida	778.5226	0.9977	105.2058
	Irganox	1096.2499	0.9954	104.0085

El coeficiente de correlación es el obtenido de la curva obtenida al graficar la relación de concentraciones vs la relación de áreas de los aditivos analizados con respecto al Triacontano (estándar interno). Los porcentajes de recuperación de los aditivos indican que el tratamiento con microondas no afecta la integridad de los aditivos, es decir no se degradan con estas condiciones de trabajo. Para confirmar lo anterior, los extractos se analizaron por cromatografía de gases acoplada a detector de masas.

En la figura 7.40 se presenta el cromatograma del extracto de una muestra de PE obtenido con HAE-433, sin evaporación de los solventes de extracción y de lavado.

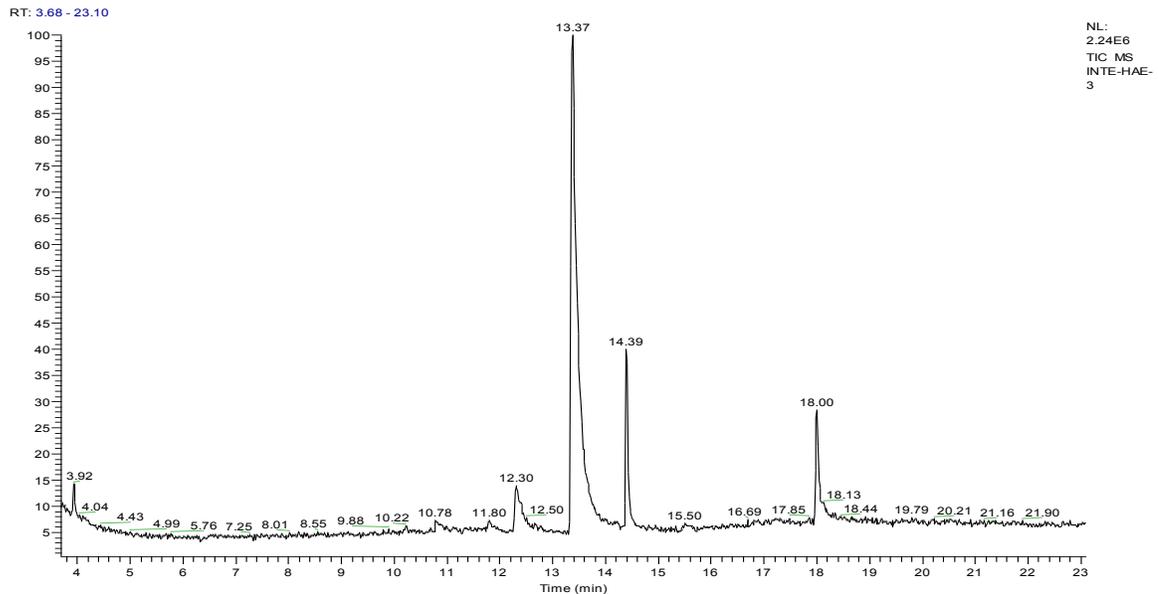


Figura 7.40. Cromatograma de la extracción en HEA-433, sin evaporación de los solventes. (3 g de PE a 140°C en 20 minutos).

En la zona de 3.0 a 12.30 min se observa compuestos que provienen de la resina además de los aditivos: a 3.92 min, 2-etil-1-hexanol; a 10.78 min, 1-nonadecanol; a 11.80 min, 1-eicosanol; a 12.30 min, 9-octadecenamida; a 13.37 min, Erucamida; a 14.39 min, Triacontano; a 18.0 min, Irganox 1076. No se observa una posible degradación de los aditivos.

En la figura 7.41 se presenta el cromatograma de los estándares extraídos con HAE-433, y cuantificados sin evaporación de los solventes empleados en el tratamiento de la muestra, estos estándares se trataron igual que las muestras ajustando el volumen de extracción y lavados a 50 mL con acetona.

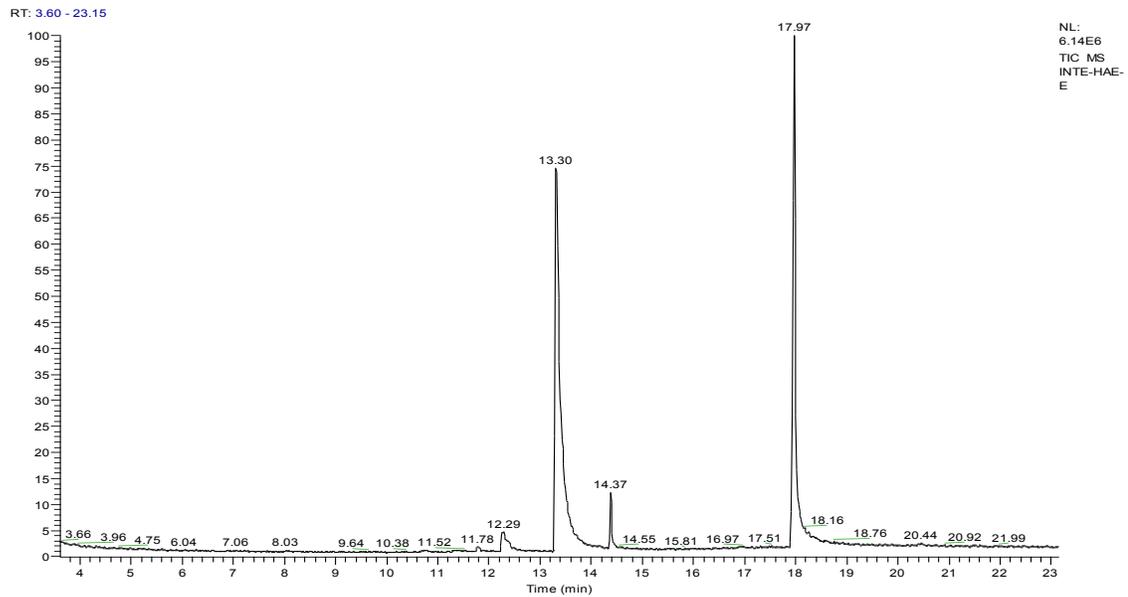


Figura 7.41. Cromatograma de los estándares en HAE-433 sin evaporación de los solventes (140°C en 20 minutos).

Los compuestos detectados en la zona de 3.5 a 12.30 min fueron: a 11.78 min, 1-eicosanol; a 12.29 min, 9-octadecenamida; a 13.30 min Erucamida; a 14.37 min, Triacontano; a 17.97 min, Irganox 1076. No se detectaron productos de degradación de los aditivos.

En la figura 7.42 se presenta el cromatograma para la extracción de PE con el sistema de solventes HAC-433, sin evaporación de los solventes empleados en el tratamiento de la muestra.

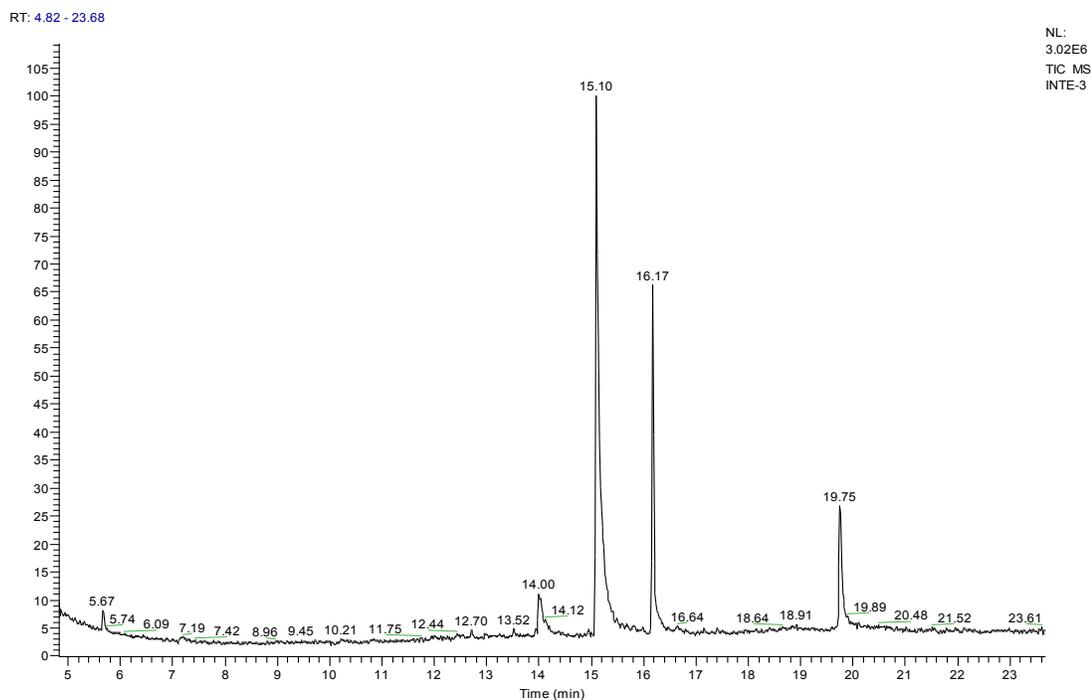


Figura 7.42. Cromatograma de la extracción de PE en HAC-433 sin evaporación de los solventes de tratamiento (3g a 140°C por 20 minutos).

En la zona de 5.0 a 14.00 min se detectaron los siguientes compuestos: a 5.67 min el 2-etil-1-hexanol; a 14.00 min 9-octadecenamida; a 15.10 min la Erucamida y a 16.17 min el Triacotano, a 19.75 min Irganox 1076. Cabe mencionar que la presencia de hidrocarburos provenientes de la resina no es muy evidente y solo se detectan al analizar señales que aparecen al nivel del ruido detectado en la línea base, lo cual es debido a la dilución propiciada por emplear 50 mL como volumen de trabajo.

Los tiempos de retención aumentan probablemente debido a que los hidrocarburos que precipitan durante el tratamiento de las muestras están obstruyendo la columna.

7.8. Resultados de las extracciones de aditivos cuantificados por HPLC.

En las extracciones realizadas para cuantificar por la técnica de HPLC se empleó una de las combinaciones de solventes y tiempos de extracción que ofrecen mejores porcentajes de recuperación de los aditivos. Se empleó la combinación de solventes HAC-433 a 140°C por 40 minutos. El extracto es evaporado y recuperado con una mezcla 50:50 de metanol-acetonitrilo grado HPLC caliente se agrega el Tinuvin P como estándar interno y se afora a 10 mL.

En la tabla 7.18 se presentan los resultados de las extracciones que se cuantificaron por HPLC.

Tabla 7.18. Cuantificación de los aditivos por HPLC.

Solventes	Muestra (g)	Erucamida recuperada (%)	Extracción Teórica (a) (%)	Irganox recuperado (%)	Extracción Teórica (b) (%)
HAC-433	3.0235	1.2646	105.3792	0.3435	85.8729
	3.0130	1.3811	115.0949	0.3585	89.6337
	3.0329	1.1411	95.0931	0.3741	93.5332

(a)-Esta referido al 1.2% del contenido de Erucamida en el concentrado.

(b)-Esta referido al 0.4% del contenido de Irganox 1076 en el concentrado.

Los cálculos para la curva de calibración y los datos obtenidos se describen en los apéndices (A-7 y A-8).

El porcentaje de recuperación de la Erucamida se ubica entre el 95 y 115% de extracción teórica, mientras que en el caso del Irganox 1076 va del 85 al 93% del teórico esperado. La diferencia significativa de los porcentajes de recuperación puede deberse a la técnica de cuantificación por HPLC principalmente a la resolución del tipo de columna o bien a una inadecuada solubilización de la muestra por el efecto del gradiente de polaridad obtenido con las mezclas de los eluentes utilizados.

La cuantificación por HPLC se realizó con la intención de verificar el comportamiento de los aditivos, con el sistema de solventes que presenta mejor pulverización del polímero. Se realizó un análisis de estadística descriptiva para los porcentajes obtenidos.

En la tabla 7.19 se presenta la estadística descriptiva para la Erucamida

Tabla 7.19. Estadística descriptiva para la cuantificación de Erucamida por HPLC.

Media	1.26226667
Error típico	0.06929185
Mediana	1.2646
Desviación estándar	0.12001701
Varianza de la muestra	0.01440408
Coefficiente de asimetría	-0.08745453
Rango	0.24
Mínimo	1.1411
Máximo	1.3811
Suma	3.7868
Cuenta	3
Nivel de confianza (95.0%)	0.29813879

Con estos elementos se puede concluir que la cuantificación de la Erucamida por HPLC es confiable, de acuerdo a la media obtenida de 1.262 con respecto al dato reportado del contenido de aditivo presente en el polímero de 1.20. En la siguiente tabla 7.20 se presenta la estadística para Irganox 1076.

Tabla 7.20. Estadística descriptiva para la cuantificación de Irganox 1076 por HPLC.

Media	0.3587
Error típico	0.00883403
Mediana	0.3585
Desviación estándar	0.01530098
Varianza de la muestra	0.00023412
Coefficiente de asimetría	0.05880971
Rango	0.0306
Mínimo	0.3435
Máximo	0.3741
Suma	1.0761
Cuenta	3
Nivel de confianza (95.0%)	0.03800974

Con estos elementos se puede concluir que la cuantificación del Irganox 1076 de acuerdo al valor de la media de 0.358 es inferior al reportado que debe estar presente en el polímero de 0.4. Esta diferencia significativa puede deberse a la solubilidad del aditivo en el acetonitrilo.

Esta técnica es la más utilizada en la mayoría de los laboratorios donde se hacen este tipo de determinaciones, sin embargo algunas desventajas que presenta esta técnica de análisis son la variedad, volumen y costo de los solventes, así como los tiempos de análisis relativamente largos que van desde los 30 a 50 minutos por muestra aproximadamente.

8. Conclusiones

En este estudio se utilizó la energía de las microondas para llevar a cabo una extracción de los principales aditivos (Erucamida e Irganox 1076), que se encuentran como componentes en la formulación de los diferentes polietilenos que se producen en México. Para la extracción de estos aditivos se requiere que el método sea eficiente, rápido y económico.

Se utilizaron técnicas espectroscópicas para su evaluación como; FT-IR con accesorio de celda para líquidos, considerándola como una técnica más económica y con mayor rapidez en su aplicación; la CG-MS como técnica de identificación de componentes y comparación en la eficiencia de la recuperación; la HPLC como comparación en la eficiencia de los resultados por ser la técnica más utilizada para este fin.

De acuerdo al trabajo que se realizó se concluye lo siguiente:

- 1 Para que la extracción de aditivos en PE sea eficiente se requiere que la muestra esté pulverizada o fundida mientras dura el proceso de extracción.
- 2 Se establece que el sistema de solventes que favorece la pulverización de la muestra, sin utilizar un sistema de molienda antes de su extracción, es la combinación de hexano-acetona-cloroformo en una proporción de 4:3:3 (HAC-433) a 140°C por 40 minutos según datos reportados en la tabla. Este sistema mejora la recuperación de acuerdo con lo reportado en la tabla 2.2 y tabla 2.4 y por consiguiente esta combinación de solventes permite obtener mejores porcentajes de recuperación de los aditivos.

- 3 El segundo sistema de solventes que permite obtener buenos porcentajes de extracción de Erucamida y de Irganox 1076, es la combinación de hexano-acetona-éter etílico en una proporción de (HAC-433).
- 4 La temperatura a la que se propician mejores resultados en la extracción de Erucamida y de Irganox 1076, es 140°C. Un aumento en temperatura, por arriba de 140°C es más perjudicial para el aditivo que un aumento en el tiempo de tratamiento de la muestra. Los resultados sugieren que a temperaturas superiores a 140°C y con solventes clorados se inducen la degradación de los aditivos y del polímero.
- 5 El tiempo de tratamiento con microondas que propicia mejores resultados en la extracción de Erucamida y de Irganox 1076, es de 40 min. Una disminución de esta variable conduce a menores porcentajes de extracción, mientras que un aumento implica un mayor costo del análisis y una degradación de los aditivos con solventes clorados.
- 6 De acuerdo a los resultados obtenidos la espectroscopía de FT-IR permite mejores niveles de detección que la cromatografía de gases y la cromatografía de líquidos, en la determinación de Erucamida e Irganox 1076, sin embargo tiene la desventaja de no diferenciar o detectar la presencia de dos o más componentes o aditivos con el mismo grupo funcional.

- 7 Las condiciones de extracción que se recomiendan para el análisis de Erucamida e Irganox 1076 son:
 - i. Sistema de solventes: HAC 433.
 - ii. Temperatura de extracción de 140°C.
 - iii. Tiempo de extracción de 40 minutos.
 - iv. Técnica de análisis cuantitativo: espectroscopía FT-IR.

- 8 Se establecen los parámetros adecuados de una metodología para disminuir el tiempo de análisis de los aditivos por CG-MS sin la evaporación del sistema de solventes empleados en la extracción.

9. Apéndice

En esta sección se presentan los cálculos que se realizaron para obtener el porcentaje de recuperación para la Erucamida e Irganox 1076:

- A) En la primera sección se presentan los datos para los cálculos de calibración que se realizaron para los aditivos por el método de FT-IR, incluyendo el análisis de datos por regresión lineal en Microsoft Excel.

- B) En la segunda sección se presentan los datos para los cálculos de calibración para la cuantificación por espectrometría de masas, incluyendo el análisis de datos por regresión lineal en Microsoft Excel.

- C) En la última sección se presentan los datos de los cálculos relacionados a los resultados obtenidos en la cuantificación por HPLC.

El método de preparación de los estándares de calibración; a partir del Master Batch de cada aditivo; se pesa una cantidad conocida y se calcula su concentración en mg/L (ppm), considerándola como solución madre. A partir de esta solución se toman ciertos volúmenes de cada uno de ellos y se aforan a 10 mL con cloroformo.

Apéndice A-1. Curva de calibración para la Erucamida por FT-IR

Se presentan los datos para la calibración de la Erucamida, de este aditivo se pesó para la solución madre 0.2579 gramos y se aforaron a 25 mL con cloroformo.

Tabla-A.1.1 Datos para la curva de calibración de la Erucamida por FT-IR

Volumen requerido (mL)	Concentración mg/L	Absorbancia
0.5	515.8	0.0116
1.0	1031.6	0.0233
2.0	2063.2	0.0458
4.0	4126.4	0.0939
8.0	8252.8	0.1840

La curva de calibración se obtiene al graficar los datos de la tabla anterior

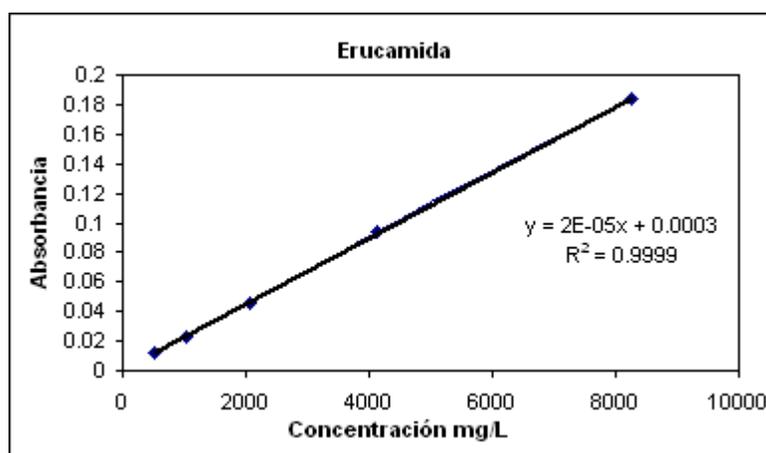


Figura A.1.1. Curva de calibración de Erucamida por FT-IR

Los datos de la curva de calibración son analizados estadísticamente con un análisis de varianza. Se mencionan en la tabla A.1.2.

Tabla A.1.2. Regresión lineal para la Erucamida por FT-IR

Estadísticas de la regresión	
Coefficiente de correlación múltiple	0.99991
Coefficiente de determinación R ²	0.99982
R ² ajustado	0.99973
Error típico	0.00117

Observaciones 4

ANÁLISIS DE VARIANZA

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	1	0.01520875	0.01520875	11101.277	9.00676E-05
Residuos	2	2.74E-06	1.37E-06		
Total	3	0.01521149			

	Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad
Intersección	0.0005	0.001006285	0.496877325	0.6685191
515.8	2.23E-05	2.11607E-07	105.3625995	9.007E-05
	<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>		
	-0.00383	0.004829696		
	2.138E-05	2.32059E-05		

Análisis de los residuales

Observación	Pronóstico 0.0116	Residuos
1	0.0235	-0.0002
2	0.0465	-0.0007
3	0.0925	0.0014
4	0.1845	-0.0005

Apéndice A-2. Curva de calibración para Irganox 1076 por FT-IR

Se presentan los datos de la calibración para este aditivo del cual se pesó para la solución madre 0.2557 g y se aforó con cloroformo a 25 mL; de ahí se tomaron los siguientes volúmenes para obtener las respectivas concentraciones.

Tabla A.2.1. Datos para la curva de calibración del Irganox 1076 por FT-IR

Volumen requerido (mL)	Concentración mg/L	Absorbancia
0.5	511.4	0.0054
1.0	1022.8	0.0108
2.0	2045.6	0.0213
4.0	4091.2	0.0433
8.0	8182.4	0.0860

De la tabla anterior se grafica la concentración vs absorbancia y se obtiene la curva de calibración del Irganox 1076 (figura A.2.1.)

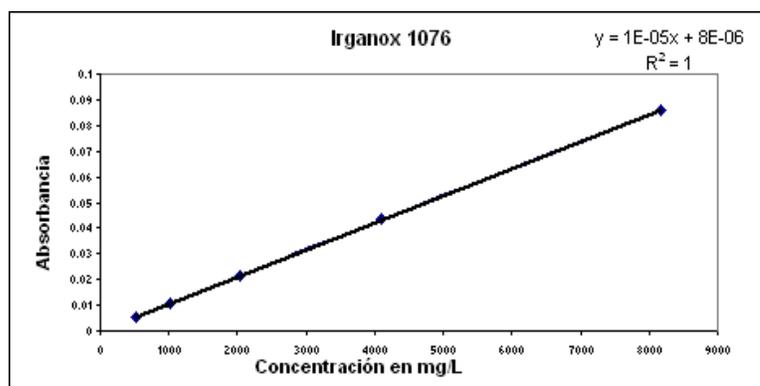


Figura A.2.1. Curva de calibración para Irganox 1076 por FT-IR

La tabla A.2.2 presenta el análisis de varianza de la ecuación que predice los datos de la curva de calibración anterior.

Tabla A.2.2. Regresión lineal para el Irganox 1076 por FT-IR

Estadísticas de la regresión	
Coefficiente de correlación múltiple	0.999986
Coefficiente de determinación R ²	0.999971
R ² ajustado	0.749971
Error típico	0.000176
Observaciones	5

ANÁLISIS DE VARIANZA

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	1	0.004305808	0.004305808	138452	4.28067E-08
Residuos	4	1.24399E-07	3.10997E-08		
Total	5	0.004305932			

	Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%
Intersección	0	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A
Variable X 1	1.05203E-05	1.86741E-08	563.3600584	5.9566E-11	1.04684E-05	1.0572E-05

Análisis de los residuales

Observación	Pronóstico para Y	Residuos	Residuos estándares
1	0.005380059	1.99413E-05	0.126424543
2	0.010760117	3.98827E-05	0.252849087
3	0.021520235	-0.000220235	-1.396247529
4	0.043040469	0.000259531	1.645378247
5	0.086080938	-8.09384E-05	-0.513134911

Apéndice A-3. Curva de calibración para la Erucamida por GC-MS

Para la elaboración de la curva de calibración para la cuantificación de la Erucamida por el método empleando GC-MS se pesaron 0.2129 gramos y se aforaron a 25 mL para obtener una solución madre de 8516 ppm, a partir de la cual se prepararon las soluciones de las concentraciones indicadas en la tabla A.3.1. Como estándar interno (EI) se utilizó una solución de Triacontano de 1220 ppm, de la cual se agregó 1mL a cada solución estándar.

Tabla A.3.1. Datos para la curva de calibración de la Erucamida por GC-MS

Vol Requerido (mL)	Conc. (mg/L)	Área E	Conc. EI (mg/L)	Área EI	ConE/ConEI	Ar E/Ar EI
0.5	425.8	2908242	122	1853887	3.4902	1.5687
1.0	851.6	7013775	122	2211562	6.9803	3.1714
3.0	2554.8	85490143	122	6070288	20.9410	14.0834
5.0	4258.0	110063378	122	4761833	34.9016	23.1137
8.0	6812.8	203353097	122	5629309	55.8426	36.1240

Para obtener la curva de calibración se divide la concentración del estándar de Erucamida entre la concentración del estándar interno y se grafica contra el área del estándar de Erucamida dividido por el área del estándar interno (figura A.3.1).

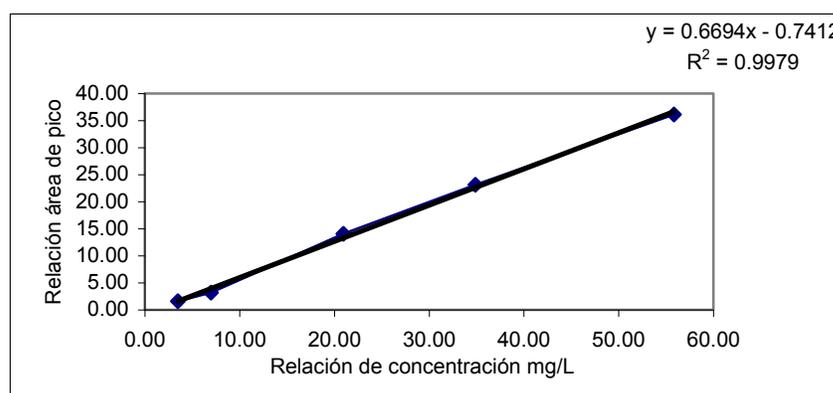


Figura A.3.1. Curva de calibración de la Erucamida obtenida por GC-MS

La tabla A.3.2 presenta el análisis de varianza de la ecuación que predice los datos de la curva de calibración anterior.

Tabla A.3.2. Regresión lineal para los datos de calibración de la Erucamida por GC-MS

Estadísticas de la regresión	
Coefficiente de correlación múltiple	0.998321243
Coefficiente de determinación R ²	0.996645305
R ² ajustado	0.746645305
Error típico	0.834997408
Observaciones	5

ANÁLISIS DE VARIANZA

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	1	828.5481851	828.5481851	1188.35861	5.367E-05
Residuos	4	2.788882684	0.697220671		
Total	5	831.3370678			

	Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%
Intersección	0	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A
Variable X 1	0.650647046	0.012007	54.18776	6.943E-07	0.617309	0.683985

Análisis de los residuales

Observación	Pronóstico para Y	Residuos	Residuos estándares
1	2.270888318	-0.70219	-0.940207
2	4.541711572	-1.37031	-1.834802
3	13.62519978	0.4582	0.613515
4	22.70862292	0.405077	0.5423848
5	36.3338227	-0.20982	-0.2809457

Apéndice A-4. Curva de calibración para Irganox 1076 por GC-MS

La curva de calibración del Irganox 1076 por GC-MS, se elaboró a partir de una solución madre de 8700 ppm a partir de la cual se preparan los estándares aforados a 10 mL con cloroformo. Se utilizó como estándar interno una solución de Triacotano con una concentración de 1220 ppm, de la cual se adicionó 1 mL a cada estándar. Las concentraciones resultantes se presentan en la tabla A.4.1.

Tabla A.4.1. Datos para la curva de calibración del Irganox 1076 por GC-MS

Vol requerido (mL)	Conc. (mg/L)	Área E	Conc. EI (mg/L)	Área EI	ConE/ConEI	Ar E/Ar EI
0.5	435	2585770	122	1853887	3.5656	1.3948
1.0	870	6323854	122	2211562	7.1311	2.8595
3.0	2610	47920032	122	6070288	21.3934	7.8942
5.0	4350	60909503	122	4761833	35.6557	12.7912
8.0	6960	108914161	122	5629309	57.0492	19.3477

Para obtener la curva de calibración se divide el área del estándar de Irganox 1076 entre el área del estándar interno y para obtener la relación entre las concentraciones se divide el estándar de Irganox 1076 entre el estándar interno (figura A.4.1).

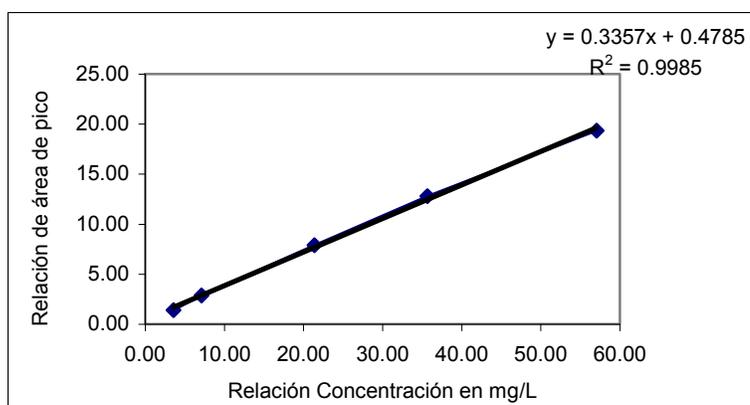


Figura A.4.1. Curva de calibración del Irganox 1076 para su cuantificación por GC-MS

En la tabla A.4.2 se presenta el análisis de varianza de la ecuación que predice los datos de la curva de calibración anterior.

Tabla A.4.2. Regresión lineal para los datos de la cuantificación de Irganox por GC-MS

Estadísticas de la regresión	
Coefficiente de correlación múltiple	0.999240889
Coefficiente de determinación R ²	0.998482355
R ² ajustado	0.997976473
Error típico	0.332174612
Observaciones	5

ANÁLISIS DE VARIANZA

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	1	217.783114	217.783114	1973.746	2.51E-05
Residuos	3	0.331019919	0.11033997		
Total	4	218.1141339			

	Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%
Intersección	0.478562531	0.24007925	1.993352	0.140227	-0.285478	1.24260257
Variable X 1	0.335707259	0.0075564	44.42686	2.51E-05	0.3116594	0.35975513

Análisis de los residuales

Observación	Pronóstico para Y	Residuos	Residuos estándares
1	1.675560333	-0.2807603	-0.97597
2	2.872524564	-0.0130246	-0.04528
3	7.660482199	0.2337178	0.812446
4	12.44843983	0.34276017	1.191498
5	19.63039307	-0.2826931	-0.98269

Apéndice A-5. Curva de calibración para la cuantificación de Erucamida por GC-MS sin evaporación de los solventes de tratamiento de la muestra.

Los estándares se prepararon a partir de una solución madre de 9560 mg/L. Se prepararon las diluciones indicadas en la tabla A.5.1 a las cuales se adicionó el Triacontano como estándar interno y se completó a un volumen de 50 mL en una probeta, con una mezcla 50:50 cloroformo-acetona.

Tabla A.5.1. Datos para la curva de calibración de la Erucamida por GC-MS sin evaporación de solventes.

Conc. (mg/L)	Área E	Conc. EI (mg/L)	Área EI	ConE/ConEI	Ar E/Ar EI
478	13709171	135.2	9060925	3.5355	1.5130
956	35951615	135.2	9630496	7.0710	3.7331
2868	135340011	135.2	9751101	21.2130	13.8795
4780	210754376	135.2	9922326	35.3550	21.2404
7648	382170995	135.2	11178877	56.5680	34.1869

La curva de calibración se obtiene de la relación de las concentraciones del estándar de Erucamida y del estándar interno vs la relación de áreas del estándar de Erucamida y del estándar interno (figura A.5.1).

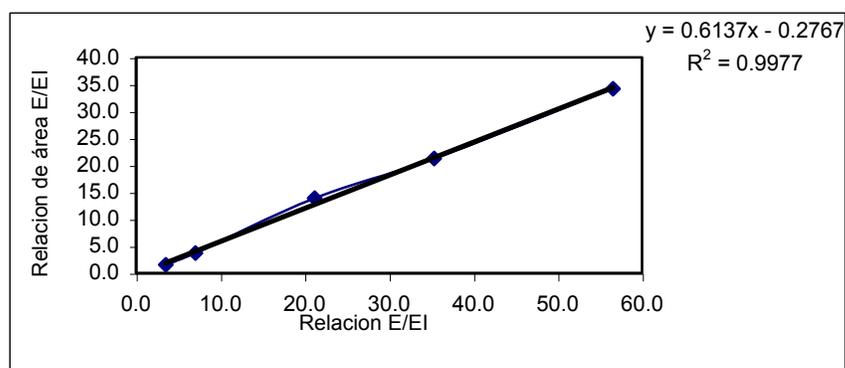


Figura A.5.1. Curva de calibración de la Erucamida por GC-MS, sin evaporación del solvente de extracción

La tabla A.5.2 presenta el análisis de varianza de la ecuación que predice los datos de la curva de calibración anterior

Tabla A.5.2. Regresión lineal de los datos de calibración de Erucamida sin evaporación de solvente de extracción por GC-MS

Estadísticas de la regresión	
Coefficiente de correlación múltiple	0.99885
Coefficiente de determinación R ²	0.99771
R ² ajustado	0.99694
Error típico	0.74019
Observaciones	5

ANÁLISIS DE VARIANZA

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	1	715.4936267	715.4936267	1305.9	4.66014E-05
Residuos	3	1.643650814	0.547883605		
Total	4	717.1372775			

	Estadístico			
	Coefficientes	Error típico	t	Probabilidad
Intercepción	-0.276676378	0.534973918	-0.5171773	0.640745958
Variable X 1	0.613662925	0.016981309	36.1375523	4.66014E-05
<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>	<i>Inferior 95.0%</i>	<i>Superior 95.0%</i>	
-1.9792037	1.42585099	1.979203745	1.42585099	
0.5596208	0.66770508	0.559620772	0.667705078	

Análisis de los residuales

Observación	Pronóstico para Y	Residuos	Residuos estándares
1	1.89293071	-0.37993165	-0.5926942
2	4.062537797	-0.32943672	-0.513922
3	12.74096615	1.138493313	1.77605209
4	21.41939449	-0.17897405	-0.2791999
5	34.43703702	-0.25015089	-0.3902359

Apéndice A-6. Curva de calibración para el Irganox 1076 sin evaporación de los solventes de manipulación de la muestra

Los estándares se prepararon a partir de una solución madre de 9700 mg/L. Se prepararon las diluciones indicadas en la tabla A.6.1 a las cuales se adicionó el Triacotano como estándar interno y se completó a un volumen de 50 mL en una probeta, con una mezcla 50:50 cloroformo-acetona.

Tabla A.6.1. Datos para la calibración del Irganox 1076 sin evaporación de solventes de extracción por GC-MS

Conc. (mg/L)	Área E	Conc. EI (mg/L)	Área EI	ConE/ConEI	Ar E/Ar EI
485	8046906	135.2	9060925	3.5873	0.8881
970	18372564	135.2	9630496	7.1746	1.9077
2910	70264745	135.2	9751101	21.5237	7.2058
4850	117189370	135.2	9922326	35.8728	11.8107
7760	196274384	135.2	11178877	57.3964	17.5576

La curva de calibración se obtiene de la relación de las concentraciones del estándar de Irganox 1076 y del estándar interno vs la relación de las áreas del estándar de Irganox 1076 y el estándar interno (figura A.6.1).

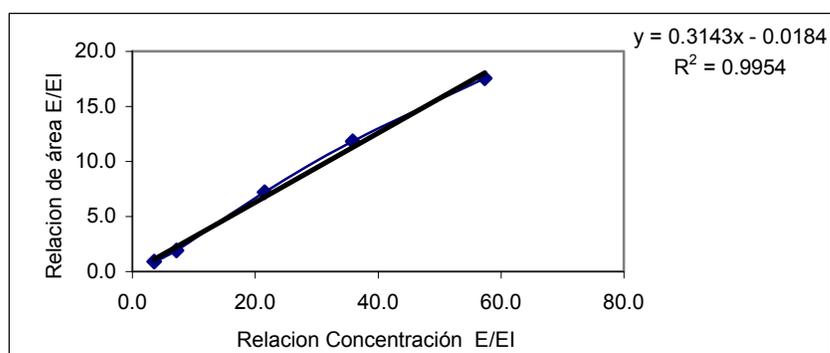


Figura A.6.1. Curva de calibración por GC-MS para el Irganox 1076 sin evaporación del solvente de extracción

En la tabla A.6.2 se presenta el análisis de varianza de la ecuación que predice los datos de la curva de calibración anterior

Tabla A.6.2. Regresión lineal para el Irganox cuantificado por CG-MS sin evaporación de solventes de extracción.

Estadísticas de la regresión					
Coeficiente de correlación múltiple		0.99770			
Coeficiente de determinación R ²		0.99541			
R ² ajustado		0.99389			
Error típico		0.54472			
Observaciones		5			

ANÁLISIS DE VARIANZA					
	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	1	193.225157	193.225157	651.2	0.000132
Residuos	3	0.89016275	0.29672092		
Total	4	194.11532			

	Coeficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad
Intercepción	-0.018391445	0.3936974	0.04671467	0.965676444
Variable X 1	0.314300443	0.0123165	25.5186534	0.000131978

Inferior 95%	Superior 95%	Inferior 95.0%	Superior 95.0%
-1.2713134	1.23453054	-1.27131343	1.23453054
0.27510381	0.35349707	0.27510381	0.35349707

Análisis de los residuales

Observación	Pronóstico para Y	Residuos	Residuos estándares
1	1.109091654	-0.221003	-0.46848228
2	2.236574753	-0.328826	-0.6970466
3	6.746507147	0.4593197	0.97366671
4	11.25643954	0.5542357	1.17486991
5	18.02133813	-0.463726	-0.98300774

Apéndice A-7. Curva de calibración para la Erucamida cuantificada por HPLC.

Para cuantificar Erucamida por HPLC, los estándares se prepararon a partir de una solución madre de 6616 mg/L. A las soluciones indicadas en la tabla A.7.1 se adicionó el Tinuvin P como estándar interno, que se preparó de una solución de 1446 mg/L y se aforaron a 10 mL con una mezcla 1:1 de metanol-acetonitrilo grado HPLC.

Tabla A.7.1. Datos para la curva de calibración de la Erucamida cuantificada por HPLC

Conc. (mg/L)	Área E	Conc. EI (mg/L)	Área EI	ConE/ConEI	Ar E/Ar EI
66	2691	144.6	110284	0.4564	0.0242
660	5015	144.6	111090	4.5643	0.0450
1320	7392	144.6	111529	9.1286	0.0654
2970	9819	144.6	113082	20.5394	0.0890

La curva de calibración se obtiene de la relación de las concentraciones del estándar de Erucamida y del estándar interno vs la relación de áreas del estándar de Erucamida y del estándar interno (figura A.7.1).

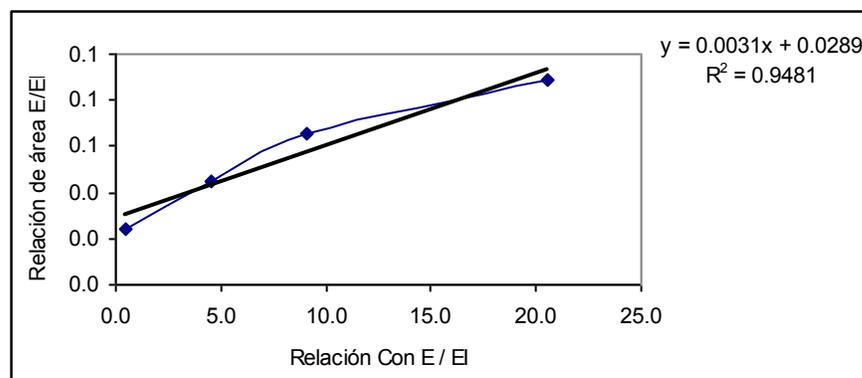


Figura A.7.1. Curva de calibración para la Erucamida cuantificada por HPLC

En la tabla A.7.2 se presenta el análisis de varianza de la ecuación que predice los datos de la curva de calibración anterior

Tabla A.7.2. Regresión lineal para los datos de calibración de Erucamida cuantificada por HPLC.

Estadísticas de la regresión	
Coefficiente de correlación múltiple	0.973428
Coefficiente de determinación R ²	0.947562
R ² ajustado	0.921344
Error típico	0.007782
Observaciones	4

ANÁLISIS DE VARIANZA

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	1	0.002188	0.00218845	36.1406	0.02657182
Residuos	2	0.000121	6.0554E-05		
Total	3	0.00231			

	Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%
Intersección	0.0288786	0.005945	4.85773268	0.0398606	0.00329988	0.0544574
Variable X 1	0.0031159	0.000518	6.01170449	0.0265718	0.0008858	0.00534593

Análisis de los residuales

Observación	Pronóstico para Y	Residuos	Residuos estándares
1	0.0303007	-0.006101	-0.96018792
2	0.0431004	0.0019	0.29897606
3	0.0573222	0.008078	1.27136411
4	0.0928767	-0.003877	-0.61015225

Apéndice A-8. Curva de calibración del Irganox 1076 cuantificada por HPLC.

Para cuantificar Irganox 1076 por HPLC, los estándares se prepararon a partir de una solución madre de 6564 mg/L. A las soluciones indicadas en la tabla A.8.1 se adicionó el Tinuvin P como estándar interno, que se preparó de una solución de 1446 mg/L y se aforaron a 10 mL con una mezcla 1:1 de metanol-acetonitrilo grado HPLC.

Tabla A.8.1. Datos para la curva de calibración del Irganox 1076 cuantificado por HPLC

Conc. (mg/L)	Área E	Conc. EI (mg/L)	Área EI	ConE/ConEI	Ar E/Ar EI
98.5	1524	144.6	110284	0.6809	0.01382
984.6	25013	144.6	111090	6.8091	0.22516
1313	31976	144.6	111529	9.0802	0.28671
1969	48269	144.6	113082	13.6183	0.42685

La curva de calibración se obtiene de la relación de las concentraciones del estándar de Irganox 1076 y del estándar interno vs la relación de áreas del estándar de Irganox 1076 y del estándar interno (figura A.8.1).

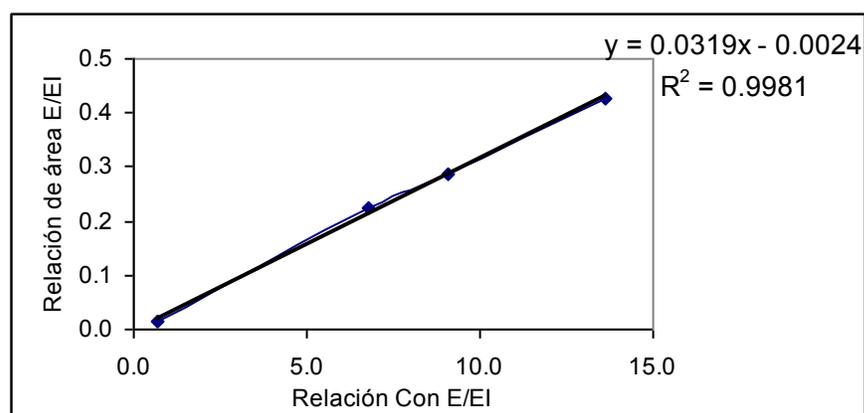


Figura A.8.1. Curva de calibración del Irganox 1076 cuantificado por HPLC

En la tabla A.8.2 se presenta el análisis de varianza de la ecuación que predice los datos de la curva de calibración anterior

Tabla A.8.2. Regresión lineal de los datos de la cuantificación del Irganox 1076 por HPLC

Estadísticas de la regresión	
Coefficiente de correlación múltiple	0.99907
Coefficiente de determinación R ²	0.99814
R ² ajustado	0.99722
Error típico	0.00906
Observaciones	4

ANÁLISIS DE VARIANZA					
	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	1	0.08829425	0.08829425	1075.44	0.000929
Residuos	2	0.0001642	8.21E-05		
Total	3	0.08845845			

	Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%
Intersección	-0.0024341	0.008622	-0.2823128	0.80424	-0.03953	0.0346633
Variable X 1	0.03187559	0.000972	32.793962	0.00093	0.02769	0.0360578

Análisis de los residuales

Observación	Pronóstico para Y	Residuos	Residuos estándares
1	0.0193	-0	-0.7
2	0.2146	0.01	1.4
3	0.287	-0	-0
4	0.4317	-0	-0.6

10. Bibliografía

1. Marcato B; Vianello M., *Journal of Chromatography A*. Pag. 285-300 **(2000)**.
2. Cecilia Sparr Eskilsson., Erland Bjorklund., *Journal of Chromatography A*. Pag. 227-250 **(2000)**.
3. Abu-Samra A.; Koirtiyohann S.R., *Anal. Chem.* Vol. 47. Pag. 1471-1475 **(1975)**.
4. Ganzer K., Salgó Valkó K., *J. of Chromatography*. Pag. 371. **(1986)**. 299.
5. Harold Vandenburg J., Anthony Clifford A., Keith Bartle D., John Carroll., Lan Newton D., *The Analyst*. Vol 124. Pag. 397-400 **(1999)**.
6. Harold Vandenburg J., Anthony Clifford A., Keith Bartle D., Shuang Zhu A., *Anal. Chem.* Vol. 70, No. 9. **(1998)**.
7. "Operation Manual Microwave Accelerated Reaction System for Extraction". CEM Matthews, North Carolina 28106. **(2003)**.
8. Kingston H. M., Jassie L. B., *American Chemical Society*. **(1988)**.
9. Jassie L., Revesz R., Kierstead T., Hasty E., Metz S., Kingston H. M., Haswell S. J., *American Chemical Society* Pag. 596. **(1997)**.
10. Carro N., Garcia C. M., Cela R., *The Analyst*. Pag. 325-327. **(1997)**.
11. Richard Nielson C., *Waters Chromatography Division Millipore Corporation*, **(1991)**.

12. Ranfelt F., Schabron J. F., Fenska L. E., *Anal. Chem.* Vol 52. Pag. 1411-1415 **(1980)**.
13. Anton K., Menes R., Widmer H. M., *Journal Chromatography.* Vol. 26. Pag. 221-224. **(1988)**.
14. Hirata Y., Okamoto Y., *Journal Microcol.* Vol. 1. Pag. 46-49. **(1989)**.
15. Cotton N. J., Bartle K. D., Clifford A., Ashraf S., Moulder R., Dowle C. J., *High Resolution Chromatography.* Vol. 14. Pag. 165-168. **(1991)**.
16. Clifford A., Bartle K. D., Zhu S. A. *Analytical Procedure.* Vol. 32. Pag. 227. **(1995)**.
17. Cotton N. J., Bartle K. D., Clifford A., Dowle C. J., *Journal of Applied Polymers Science.* Vol. 48. Pag. 1607-1619. **(1993)**.
18. Lou X., Janssen H., Cramers C. A. *Anal. Chem.* Vol. 69. Pag. 1598-1603. **(1997)**.
19. Macko T., Siegl R., Lederer K., *Makromol. Chem.* Vol. 227. Pag. 179-191. **(1995)**.
20. "Manual de operación de DIONEX ASE-300". *Accelerated Solvent Extractor.* **(2003)**.
21. Harold Vandenburg H. J., Clifford A., Bartle K. D., Carroll J., Ian Newton., Lousie Garden M., Dean J. R., Costley C. T. *The Analyst.* Vol. 122. Pag. 101R-115R. **(1997)**.

22. Laura Contat-Rodrigo., Nadjezda Haider., Amparo Ribes-Greus., Sigbritt Karlsson. *Journal Applied Polymer Science*. Vol. 79. Pág. 1101-1112. **(2001)**.
23. Michael Milller D., *CEM Corporation* NC 28106-0200. **(2001)**.
24. David Zellmer L., *Department of Chemistry California State* May 6. **(1998)**.
25. Wolfgang Freitag., Oswaldo John. *Zentrale Analytik*. **(1989)**.
26. Michael Miller., Spatafore R. *ANTEC*. Pág. 2524 **(1993)**.
27. Consalvi C., Rossini A., *IX Congresso Nazionale di Chimica Analitica*, Pág. 81. **(1990)**.
28. Wang C. N., Metcalf D. L., *J. Oil Chem. Soc.* Vol. 61. Pág. 581. **(1984)**.
29. Wan H. B., Wong M. K., *J. Chromatography*. Vol. 43. Pág. 754. **(1996)**.
30. Poole C. F., Poole S. K., *Anal. Chem.* Vol. 33. Pág. 11H. **(1996)**.
31. Lou X., Janssen H., Cramers C. A., *Anal. Chem.* Vol. 69. Pág. 1598. **(1997)**.
32. Cecchin G., Marcato B., *J. Chromatography*. Vol. 83. Pág. 730. **(1996)**.
33. Vianello M., Marcato B., *22d International Symposium on Chromatography, Rome (I), 13-18 September*. **(1998)**.
34. Denisov E. T., *Polymer Degrad. Stabil.* Vol. 34. Pág. 325. **(1991)**.

35. Allen N. S., Acosta Ortiz R., Anderson G. J., *Polymer Degrad Stabil.* Vol. 48. Pág. 231. **(1995)**.
36. EEC 89/109. *Off. J. Eur. Comm.* L40, 38. **(1989)**.
37. EEC 90/128. *Off. J. Eur. Comm.* L349, 26. **(1990)**.
38. EEC 92/39. *Off. J. Eur. Comm.* L168, 21. **(1992)**.
39. Brauer B., Funke T., Schulenbergeschell H., *Dtsch Lebensm Rundsch.* Vol. 91. Pág. 381. **(1995)**.
40. Crompton T. R., *The Analysis of Plastics*, **(1984)**.
41. Fu Chang-er., Han Wei., *Journal written in Chinese.* Vol. 33(1). Pág. 22-25. **(2004)**.
42. Chemat Farid., Smadja Jacqueline., Lucchesi Marie., *Eur. Pat. Appl.* **(2004)**.
43. Lucchesi Marie E., Chemat Farid., Smadja Jacqueline., *J. of Chromatography.* Vol. 1043 (2). Pág. 323-327. **(2004)**.
44. Lu Chunqing., Liu Tiancai., *Analytical Center Guangzhou Branch,* Vol. 38(12). Pág. 597-599 **(2002)**.
45. Chee K., Wong K., Lee M. K., *J. of Chromatography A.* Vol. 42(7/8). Pág. 378-384. **(1996)**.

ÍNDICE DE APÉNDICE

A-1. Curva de calibración para la Erucamida por FT-IR.....	102
Tabla. A.1.1. Datos para la calibración de Erucamida por FT-IR.....	102
Figura. A.1.1. Curva de calibración de Erucamida por FT-IR.....	102
Tabla. A.1.2. Regresión lineal de Erucamida por FT-IR.....	103
A-2. Curva de calibración para Irganox 1076 por FT-IR.....	104
Tabla. A.2.1. Datos para la calibración de Irganox 1076 por FT-IR.....	104
Figura. A.2.1. Curva de calibración para Irganox 1076 por FT-IR.....	104
Tabla. A.2.2. Regresión lineal para el Irganox 1076 por FT-IR.....	105
A-3. Curva de calibración para la Erucamida por CG-MS.....	106
Tabla. A.3.1. Datos para la calibración de Erucamida por CG-MS.....	106
Figura. A.3.1. Curva de calibración para Erucamida por CG-MS.....	106
Tabla. A.3.2. Regresión lineal de Erucamida por CG-MS.....	107
A-4. Curva de calibración para el Irganox 1076 por CG-MS.....	108
Tabla. A.4.1. Datos para la calibración de Irganox 1076 por CG-MS..	108
Figura. A.4.1. Curva de calibración para Irganox 1076 por CG-MS.....	108
Tabla. A.4.2. Regresión lineal de Irganox 1076 por CG-MS.....	109
A-5. Curva de calibración para la cuantificación de Erucamida por CG-MS sin evaporación de los solventes del tratamiento de la muestra.....	110
Tabla. A.5.1. Datos de la calibración de Erucamida sin evaporación de solventes por CG-MS.....	110
Figura. A.5.1. Curva de calibración de Erucamida sin evaporación de solventes por CG-MS.....	110
Tabla. A.5.2. Regresión lineal de la calibración de Erucamida sin evaporación de solventes por CG-MS.....	111
A-6. Curva de calibración para el Irganox 1076 sin evaporación de solventes del tratamiento de la muestra.....	112
Tabla. A.6.1. Datos para la calibración del Irganox 1076 sin evaporación de solventes de extracción por CG-MS.....	112

Figura. A.6.1. Curva de calibración por CG-MS para el Irganox 1076 sin evaporación de solventes.....	112
Tabla. A.6.2. Regresión lineal para el Irganox 1076 cuantificado por CG-MS sin evaporación de solventes.....	113
A-7. Curva de calibración para la Erucamida cuantificada por HPLC.....	114
Tabla. A.7.1. Datos para la curva de calibración de Erucamida cuantificada por HPLC.....	114
Figura. A.7.1. Curva de calibración de Erucamida cuantificada por HPLC.....	114
Tabla. A.7.2. Regresión lineal para los datos de calibración de Erucamida cuantificada por HPLC.....	115
A-8. Curva de calibración para el Irganox 1076 cuantificado por HPLC.....	116
Tabla. A.8.1. Datos para la curva de calibración de Irganox 1076 cuantificada por HPLC.....	116
Figura. A.8.1. Curva de calibración de Irganox 1076 cuantificado por HPLC.....	116
Tabla. A.8.2. Regresión lineal de los datos de la cuantificación de Irganox 1076 por HPLC.....	117