

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

COMPARACIÓN DE MÉTODOS CUANTITATIVOS DESARROLLADOS POR EXTRACCIÓN Y POR PLACAS PARA LA DETERMINACIÓN DE ERUCAMIDA VÍA FTIR

Mónica Arias Jiménez^{1*}, Ignacio Penichet Recio¹, Franco Guastaferrero Preda¹, Irama Piña Saenz²

1) Investigación y Desarrollo, C. A. (INDESCA), Departamento de aplicaciones. Complejo Petroquímico Ana María Campos, Apdo. 4036. Los Puertos de Altagracia, Venezuela. Correo electrónico: marias@indesca.com

2) Departamento de Química. Facultad de Ciencias. La Universidad del Zulia (LUZ) Apdo. 526. Maracaibo, Venezuela.

RESUMEN

En este trabajo se comparan dos procedimientos alternos para el tratamiento de muestras previa determinación cuantitativa de Erucamida en muestras de polietileno, empleando espectroscopia infrarroja con transformada de *Fourier* (FTIR) como técnica de detección analítica. El primero basado en la extracción del aditivo deslizante con cloroformo utilizando un sistema semiautomático llamado *Soxtec*, similar al sistema convencional *Soxhlet*, donde el contenido de deslizante se determina con una desviación estándar relativa < 8,5%. El segundo procedimiento se basa en la elaboración de placas para su posterior determinación vía FTIR, obteniendo determinaciones de deslizante con una desviación estándar relativa < 4,5%. Con ambos procedimientos se logra, en muestras comerciales de polietileno, determinar el contenido de Erucamida presente, en un intervalo de 0,02 a 0,20% del aditivo deslizante. El procedimiento basado en la elaboración de placas de la muestra, evita la pérdida del analito por el proceso de extracción tradicional y con un tiempo de respuesta de 35 minutos, con lo cual se logra una disminución significativa del tiempo empleado para la cuantificación de este aditivo (> 20 %).

1. INTRODUCCIÓN

El estudio de aditivos empleados en formulaciones poliméricas es de suma importancia en la industria de producción y transformación de los plásticos, especialmente en el área de control de calidad y mejoramiento de las propiedades de las poliolefinas, debido a que de ello depende en gran medida sus aplicaciones [1,2].

Uno de los aditivos de mayor interés en la formulación de resinas empleadas para la

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

elaboración de películas, es el agente deslizante, este aditivo se ubica en la superficie del material reduciendo el coeficiente de fricción y contribuyendo a su vez, con el mejoramiento de las etapas de post-procesamiento de la resina [3,4]. La adición de agentes deslizantes a la matriz polimérica suministra una reserva interna de lubricante, ya que estos compuestos migran a la superficie del polímero, debido a que son incompatibles con las poliolefinas.

Entre los agentes deslizantes principalmente empleados a nivel industrial, se encuentran la Erucamida (ver Figura 1) y la Oleamida, ambos compuestos, derivados mono insaturados correspondientes al grupo amida.

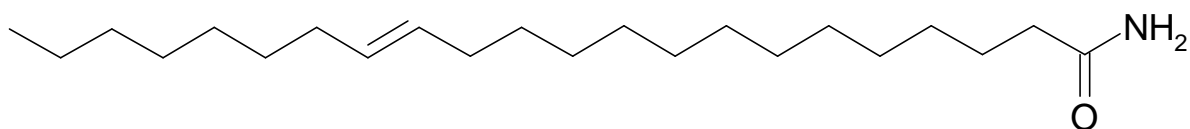


Figura 1. Estructura típica de la Erucamida (13-cis-docosenamida).

En la literatura se encuentran publicados diversos métodos empleados, para la determinación cuantitativa de este tipo de agente deslizante. Generalmente, los métodos utilizados consisten en la extracción del aditivo de la resina polimérica, a través de procedimientos sencillos tales como extracción por reflujo o *Soxhlet* [5-8], extracción con fluidos supercríticos (SFE) [9] o extracción asistida con microondas (MAE) [8,9]. Para la cuantificación de los compuestos extraídos se reporta el empleo de técnicas cromatográficas y espectroscópicas, cromatografía gaseosa (GC) [8,9], cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) [10-12]. Sin embargo, éste tipo de análisis presenta varios inconvenientes, como lo es el tiempo de respuesta, debido a que el proceso de extracción es prolongado y debe ser seguido por un proceso de filtración. Otro inconveniente es que el porcentaje de recuperación del proceso de extracción es aproximado, no es total.

El objetivo primordial de este trabajo es explorar posibles metodologías por FTIR para el análisis y determinación del agente deslizante Erucamida u homólogos, en placas elaboradas a partir de muestras de PELBD. Se presentan los resultados experimentales de un método planteado para la determinación del deslizante en placas elaboradas a partir de las muestras de polietileno lineal, disminuyendo significativamente el tratamiento previo de la muestra.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales. Polietileno en forma de granza (“*pellets*”). Erucamida. Cloroformo. Balanza. Molino y mezclador industrial. Extrusor piloto y cámara de mezclado. Prensa hidráulica con plancha de calentamiento. Sistema de extracción *Soxtec*. Dedales de celulosa. Espectrofotómetro FTIR (*Perkin Elmer*, modelo 1750).

2.2. Procedimiento. Método de placas. Para la elaboración de las muestras de referencia empleadas en la construcción de la curva de calibración, se pesa $100 \pm 0,001$ g del polímero sin aditivo previamente molido, se lleva al equipo de mezclado para agregarle la cantidad en peso de Erucamida y 150 mL de diclorometano, luego se deja en agitación constante durante 35 minutos. Las mezclas resultantes se secan en una estufa a 60°C y luego se funden en la cámara de mezclado para asegurar la homogeneidad de las mismas.

Para la elaboración de las placas, las mezclas fundidas se colocan en un molde metálico con cuatro orificios, este molde se sitúa dentro de una prensa a la temperatura de 150°C , luego se le suministra presión, con temperatura; se retira la temperatura. Se elaboran cuatro placas de cada una de las muestras a analizar y se toman los espectros correspondientes. A cada una de las placas se le toman tres espectros, en la parte superior, centro e inferior de cada placa. Se determinan las alturas corregidas en absorbancias a las siguientes longitudes de ondas, 1650 cm^{-1} para la banda carbonilo de la amida y 2.019 cm^{-1} para una banda de referencia del polietileno (ver Figura 2); utilizado las siguientes líneas bases: $1.780 - 660\text{ cm}^{-1}$ (para la banda de la amida), y $2107 - 1982\text{ cm}^{-1}$ (para la banda de polietileno).

Se determina la relación entre la absorbancia del grupo carbonilo y la banda de referencia del polietileno, empleando la siguiente ecuación:

$$\text{CO} = \frac{A_{\text{CO}}}{A_{\text{PE}}}$$

donde A_{CO} es la absorbancia en altura corregida para la banda carbonilo (1650 cm^{-1}) y A_{PE} es la absorbancia en altura corregida de la banda de referencia del polietileno.

Para la determinación en las muestras comerciales se elaboran las placas, luego se toman los espectros correspondientes y se cuantifican las bandas de absorción de la amida y el polietileno, de igual forma que para la elaboración de las muestras de referencia.

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

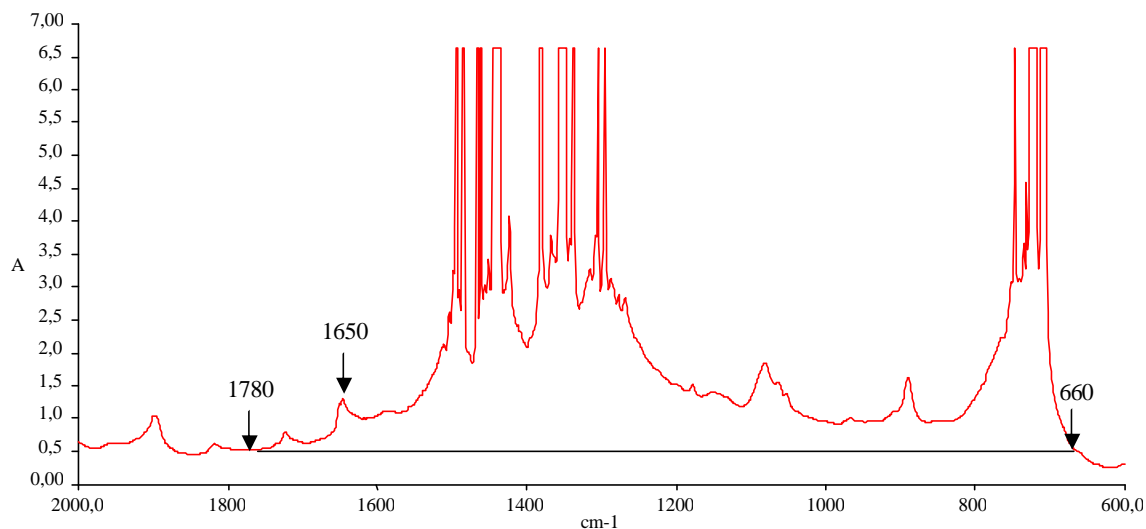


Figura 2. Espectro del FTIR de una muestra de referencia de PE con Erucamida, señalando la línea base y la banda del carbonilo a 1650 cm^{-1} .

2.3. Procedimiento. Método de extracción. Para la construcción de la curva de calibración, se prepara una solución madre de 1000 ppm con la Erucamida de referencia en cloroformo. A partir de ella, se preparan patrones de 30, 60, 120, 210 y 240 ppm, respectivamente. A cada una de las soluciones resultantes se les toma el espectro FTIR característico. Se mide la absorción de la banda característica del carbonilo del grupo amida en 1.682 cm^{-1} de cada uno de los espectros y se representa la absorbancia en función de la concentración.

La determinación de Erucamida en las muestras comerciales se lleva a cabo empleando un sistema de extracción *Soxhlet* semiautomático (*Soxtec*), para ello se pesan $20 \pm 0,01\text{ g}$ de muestra (por triplicado), con precisión de 0,1 mg, en un dedal de celulosa previamente tarado, se agregan 100 mL de cloroformo en las tazas del equipo y luego se instalan los dedales y las tazas en el sistema de extracción. La extracción se lleva a cabo por 2 horas. Finalizado este tiempo se desmontan las tazas, se vierte su contenido en un balón de 100 mL y se dejan enfriar (si es necesario se afora el balón con cloroformo). Se toman los espectros FTIR de cada una de los extractos de las muestras analizadas. Las determinaciones de absorbancia se realizan en la banda característica del carbonilo del grupo amida, a una longitud de onda de 1.682 cm^{-1} , (línea base de $1.770 - 1.650\text{ cm}^{-1}$). La concentración de deslizante se determina empleando la siguiente ecuación:

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

$$x = \left(\frac{y - b}{m} \right) \left(\frac{n}{p} \right)$$

donde y es la absorbancia, m la pendiente de la curva, b la ordenada en el origen, n el volumen de la solución y p los gramos de muestra.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Inicialmente se procedió con la elaboración de las muestras de referencia a utilizar en la curva de calibración del método de placas, para ello se realizaron pruebas de exactitud empleando dos muestras de polietileno con concentraciones conocidas de Erucamida (0,05 y 0,09%), ambas por duplicado y siguiendo exactamente el procedimiento de preparación de las muestras de referencia con las que se construyó la curva de calibración, a fin de evaluar la exactitud de la curva de calibración creada para la cuantificación del agente deslizante en las muestras de polietileno comerciales, los valores determinados en éste estudio se presentan en la Tabla 1, donde se observa que el porcentaje de error es menor al 7% en el peor de los casos.

Tabla 1. Estudio de exactitud.

Concentración de muestras ppm	Concentración de erucamida (ppm)		
	$X \pm DS^a$	CV^b	% DER ^c
500 (replica 1)	515,9 ± 62,3	12,1	3,1
500 (replica 2)	531,3 ± 48,4	9,1	6,2
900 (replica 1)	934,7 ± 51,9	5,5	3,8
900 (replica 2)	877,1 ± 66,1	7,5	-2,5

^a Promedio ± Desviación estándar; ^b Coeficiente de variación; ^c Desviación estándar relativa.

Para establecer comparación entre los métodos, se determinaron las concentraciones de Erucamida en muestras comerciales de polietileno lineal de baja densidad por medio de los dos métodos (*Soxtec* y placas) y luego se compararon los resultados obtenidos para la cuantificación de este aditivo, los resultados se muestran en la Tabla 2.

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

Tabla 2. Determinación en muestras comerciales.

Muestras comerciales	Concentración de Erucamida (ppm)			
	Método placas		Método Soxtec	
	X ± DS ^a	% DER ^b	X ± DS ^a	% DER ^b
PELBD – 1	759,4 ± 26,5	3,5	735,0 ± 61,0	8,3
PELBD – 2	813,6 ± 34,1	4,2	752,5 ± 57,6	7,6

^a Promedio ± Desviación estándar. ^b Desviación estándar relativa.

Las concentraciones de Erucamida determinadas en las muestras de polietileno comerciales, a través de los dos métodos evaluados son equivalentes entre sí, en todos los casos los valores determinados son estadísticamente iguales y se encuentran dentro del intervalo de concentraciones especificadas por el fabricante de las resinas, entre 700 – 900 ppm. Por otra parte, el error expresado en DER es menor (< 4,5%) al emplear el método de placas.

Con los resultados obtenidos, se puede mencionar que el método desarrollado para la determinación de Erucamida en placas, permite la determinación con un tiempo de respuesta menor (23%) con respecto al método tradicional (35 min. vs. 180 min.) y directamente sobre la matriz polimérica, sin necesidad de ejecutar procesos de extracción, los cuales presentan, normalmente, una eficiencia menor al 100%, con lo cual se reducen las etapas experimentales, las cuales aumentan la probabilidad de errores experimentales.

4. CONCLUSIONES

El método propuesto de placas resulta confiable, exacto y preciso, ya que la concentración del agente deslizante es determinada directamente en la matriz polimérica, obteniendo resultados precisos en un menor tiempo de respuesta en comparación con otros procedimientos experimentales (extracción por reflujo o *Soxhlet*) y disminuyendo significativamente el tratamiento previo de la muestra a analizar.

Agradecimientos. Especial agradecimiento a las empresas colaboradoras de este proyecto de investigación, Poliolefinas Internacionales (Polinter) e Investigación y Desarrollo C.A. (Indesca). También al personal de la Facultad Experimental de Ciencias de la Universidad del Zulia por sus aportes y contribución con la culminación de este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

1. Molt K, Ihlbrock D, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **348**, 523 (1994)
2. Mark P, *J. Vinyl Addit. Technol.*, **2 (4)**, 330 (1996)
3. Zweifel H “Plastics additives handbook”. Hanser Pub., Munich, 2001
4. Peloso C, O’Connor M, Bigger S, Scheirs J, *Polym. Degrad. Stab.*, **62**, 285 (1998)
5. Determinación del contenido de agente deslizante en muestras de polietileno. COVENIN 580, Venezuela, 2004
6. Static and kinetic coefficients of plastic film and sheeting. ASTM D1894, USA, 2004.
7. Determinación del contenido de agente deslizante en PE por espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR). Método de extracción. Método 812, INDESCA, Venezuela, 2006
8. Shuler C, Janorkar A, Hirt D, *Polym. Eng. Sci.*, **44(12)**, 2247 (2004)
9. Garrido A, Esquiú V, Tena M, *J. Chromatog. A.*, **1124**, 51 (2006)
10. Marcato B, Vianello M, *J Chromatogr A.*, **869**, 285 (2000)
11. Edwards J, *J. H. Resol. Chromatog.*, **5(3)**, 161 (2005)
12. Ashraf-Khorassani M, Levy J, *J. H. Resol. Chromatog.*, **13(11)**, 742 (2005)