

CUALIFICACION POR INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE  
FOURIER (FTIR) DEL POLIETILENO PRODUCIDO EN ECOPETROL  
S.A.

Presentado por:

Ludy Johana Duque Osorio

Cod. 33967094

Dirigido por:

QUIMICO M. Sc. NELSON CONTRERAS CORONEL

TRABAJO DE GRADO

Requisito parcial para optar al título de Química Industrial

UNIVERSIDAD TECNOLOGICA DE PEREIRA

FACULTAD DE TECNOLOGIA

ESCUELA DE QUIMICA

PEREIRA, 2010

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INDICE DE TABLAS	i
INDICE DE FIGURAS	ii
INDICE DE ANEXOS	iii
RESUMEN	iv
INTRODUCCION	1
JUSTIFICACION	3
1. ANTECEDENTES	4
1.1. Marco geográfico	4
1.1.1. Barrancabermeja	4
1.1.2. Geografía	4
1.1.2.1. Limites	4
1.1.3. Patrimonio Natural	5
1.1.4. Economía	5
1.2. Historia del polietileno	6
2. FUNDAMENTO TEORICO	15
2.1. Espectroscopia Infrarroja	15
2.2. Interpretación de Espectros	22
2.3. Estructura química y física del polietileno	24
2.4. Polietileno	26
2.5. Consideraciones Generales	27
2.6. Polietileno de baja densidad	30

2.7.	Erucamida	33
3.	OBJETIVOS	36
3.1.	Objetivos general	36
3.2.	Objetivos Específicos	36
4.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	37
4.1.	Muestras de análisis	37
4.2.	Métodos de Análisis	37
5.	RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS	40
5.1.	Identificación de las bandas	40
5.2.	Comparación de Espectros	42
5.3.	Cuantificación de Erucamida en resina 641	47
6.	CONCLUSIONES	50
7.	RECOMENDACIONES	52
8.	BIBLIOGRAFIA	53
9.	ANEXOS	55
9.1	ANEXO 1 VALIDACION DE ERUCAMIDA	56



## INTRODUCCION

La molécula de polietileno se produce por la polimerización del etileno en presencia de un iniciador de reacción el cual por efecto de alta temperatura se rompe simétricamente generando dos radicales libres que al atacar el doble enlace del etileno dan origen a una reacción en cadena.

Hay dos procesos básicos para producir polietileno cuyas condiciones de operación se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 1. Procesos básicos.

<b>CONDICION</b>	<b>PROCESO DE ALTA PRESION</b>	<b>PROCESO DE BAJA PRESION</b>
<b>TEMPERATURA °F</b>	225-550	150-350
<b>PRESION, psi</b>	15000-45000	1-50
<b>CATALIZADOR</b>	DEBIL	MUY ACTIVO

Cada proceso produce un tipo de polietileno totalmente diferente del otro. El utilizado en Barrancabermeja es de alta presión.

El proceso de alta presión produce cadenas con longitud promedio de 2000 carbonos y en ellas, en promedio, se produce una ramificación cada 50 grupos metilos.

Por otra parte el proceso de baja presión produce un polietileno cuya longitud promedio en la cadena es de 6000 grupos metilos con ramificaciones cada 1000 carbonos.

El análisis de infrarrojo se utiliza para medir cuantitativamente los aditivos que se han añadido al polietileno para mejorar sus propiedades. También sirve para caracterizar las diferentes clases de polietileno que se producen y establecer la identidad de los productos cuando por algún error de operación de planta se ha mezclado productos produciendo contaminación cruzada.

Las propiedades que se discuten en este trabajo se refieren al Polietileno en forma de película; para producir ésta, se extruye el polietileno a través de una matriz circular y al salir en estado de fusión se sopla en su interior formando una burbuja, la cual se enfría por aire para adquirir una forma tubular que dos rodillos aplanan dando origen a una cinta de ancho y espesor variables y se le da el nombre de película de polietileno.

## JUSTIFICACIÓN

La Empresa Colombiana de Petróleos (Ecopetrol) modernizo sus dos plantas de polietileno en el Complejo Industrial de Barrancabermeja (CIB), después de ponerse en funcionamiento la planta Cracking del CIB, que aumentó la producción de etanoetileno a 57.000 toneladas anuales. Antes, la factoría sólo producía 23.000 toneladas. La ingeniería de modernización la llevo acabo la firma inglesa Simon-Carves Limited.

La ampliación de la planta se da para recuperar el factor de servicio en las plantas de Polietileno I y II e incremento de la producción horaria en Polietileno II desde 9263 Libras por hora (LBH) hasta 12.000 LBH, cuyo diseño original es de 9918 LBH. Las plantas de Polietileno I y II producen polietileno de baja densidad en reactores autoclave mediante un proceso de alta presión diseñado por Dow Chemical, cuya capacidad de diseño es de 57.000 Toneladas métricas por año (TMA), con un factor de servicio de 91,3%.

La espectroscopia infrarroja es una técnica analítica en la actualidad es un método de rutina para la identificación cualitativa y cuantitativa de grupos funcionales orgánicos.

Lo que pretendió este proyecto es comprobar que la estructura química del polietileno no se vio afectada por la ampliación de la planta, por tal motivo se realizaron análisis por FTIR para mirar el espectro del polímero y realizar una comparación antes y después de la ampliación.

## **1. ANTECEDENTES**

### **1.1. MARCO GEOGRAFICO**

**1.1.1. Barrancabermeja** es un municipio colombiano ubicado en el departamento de Santander. Es sede de la refinería de petróleo más grande del país y es la capital de la provincia de Mares.[1]

Está ubicada a 136 km de Bucaramanga, a orillas del Río Magdalena, en la región del Magdalena Medio, de la cual es la ciudad más importante y segunda en todo el departamento. Fue fundada en el año 1536. [1]

### **1.1.2. Geografía**

#### **1.1.2.1. Límites**

Barrancabermeja limita al norte con el Río Sogamoso y el Municipio de Puerto Wilches, al sur con los Municipios de Puerto Parra, Simacota y Betulia, al oriente con el Municipio de San Vicente de Chucurí y Girón, y al occidente con el río Magdalena. Está sobre la ruta nacional 66, a 29 kilómetros de la Troncal del Magdalena. Etnografía: Mestizos y Blancos (96,72%), Afrocolombianos (3,15%), Amerindios (0,13%) y Gitanos (0,01%). [1]



### **1.1.3. Patrimonio Natural**

La **Ciénaga San Silvestre** es un paisaje a destacar. Es la reserva natural más importante de Barrancabermeja, las ventajas de éste centro lacustre, son muchas: se destaca el recorrido en bote.

Desde Barrancabermeja también es factible viajar a Yondó sobre el Río Magdalena o por el puente que comunica al departamento de Antioquia y conocer la Laguna del Miedo; o Sabana de Torres y disfrutar de los paseos familiares en los sitios conocidos como La Gómez y La Llana. Están ubicados por la troncal del Magdalena Medio a 30 minutos del Puerto Petrolero.[1]

### **1.1.4. Economía**

En Barrancabermeja está localizada la refinería de petróleo más grande de Colombia, perteneciente a la empresa estatal Ecopetrol. Gran parte de la economía de la ciudad gira en torno a la industria Petroquímica que se asienta en este municipio. La refinería de Barrancabermeja es la principal refinería del país, con una producción total de 250.000 barriles de combustible día. Entre otras labores económicas de la región, se destacan las industrias petroquímicas, la operación portuaria y los servicios logísticos para el transporte, la ganadería, la pesca, la agricultura y el comercio. [1]

## 1.2. HISTORIA DEL POLIETILENO

La experimentación que condujo al descubrimiento de polietileno tuvo su origen en estudios sobre los efectos de las altas presiones en las reacciones químicas, los cuales fueron conducidos por la Alkali Div. de ICI en 1932. Simultáneamente, A. Michels obtuvo resultados satisfactorios en la Universidad de Amsterdam al aplicar técnicas experimentales a presiones elevadas, incluyendo una bomba nueva capaz de alcanzar 3000 atm de presión a temperaturas cercanas a los 200°C. Este equipo permitió a los investigadores de ICI efectuar una serie de reacciones, incluyendo aquellas con etileno y benzaldehído, a 170°C y 140 MPa. La reacción resultante produjo un sólido blanco ceroso depositado sobre las paredes del recipiente de prueba. El sólido fue identificado como polímero de etileno. [2]

Se intentaron otros experimentos en diciembre de 1935 usando equipo mejorado. Se utilizó un recipiente experimental mayor de 80ml que pudiera ser abastecido con etileno desde un intensificador de gas. Después del experimento, se desarmó el recipiente y se analizaron 8g de un sólido blanco pulverizado: fundía a aproximadamente 115°C y tenía un peso molecular cercano a 3000. A comienzos de 1936, experimentos posteriores condujeron a la producción de muestras más grandes de polímero. Se encontró que tenía alta resistividad eléctrica y que se podía convertir en películas delgadas y transparentes. Se prosiguió la experimentación sobre el producto y el proceso de polimerización. Para 1937, se contaba con un laboratorio de operación continua y se había diseñado una pequeña planta piloto. [2]

Las investigaciones sobre aplicaciones del producto fueron favorecidas por la fortuna. Un miembro del equipo de asesoría técnica de ICI, quien había trabajado previamente para Telegraph Construction Maintenance Co., creyó que el nuevo material podría servir como aislante para cables. Se estableció un proyecto conjunto. Usado en un cable telefónico submarino, el cable y sus propiedades mecánicas dieron resultados prometedores. ICI presentó un proyecto para construir una planta comercial, la cual se volvió operativa a mediados de 1939.[2]

La experimentación continúa y el análisis del polietileno mostró que poseía una estructura molecular compuesta por regiones cristalinas y amorfas. El polietileno de alta presión (low density polyethylene, LDPE) obtenido por ICI tenía un peso molecular bajo, una distribución de pesos moleculares amplia y una densidad de aproximadamente 0.920 g/cm<sup>3</sup>. Hasta 1940, el polietileno se consideraba como un hidrocarburo lineal de cadena larga, pero el advenimiento de los estudios infrarrojos reveló más grupos metilo que podían ser considerados como grupos terminales. Las ramificaciones de cadenas laterales tenían que estar presentes para explicar las propiedades mecánicas del polímero. Trabajos posteriores demostraron que si las técnicas de polimerización se alteraban en favor de la reacción de ramificación de cadenas laterales, entonces las propiedades físicas del polímero reflejaban las de un material menos cristalino de más baja densidad con cadenas laterales altamente ramificadas. [2]

Durante la década de los años cincuenta, el descubrimiento de ciertos sistemas catalíticos permitió la polimerización a baja presión del etileno. En 1951, Standard Oil de Indiana patentó un proceso en el que se usaba un catalizador de óxido de molibdeno con soporte. En enero de 1953, Phillips Petroleum archivó una patente para la polimerización del etileno basada en catalizadores de trióxido de cromo con soporte. Ambas compañías construyeron instalaciones para la producción y autorizaron ampliamente sus tecnologías. Los polietilenos hechos mediante el proceso Phillips eran homopolímeros de cadena recta (high density polyethylene, HDPE) con una densidad muy alta e índices de flujo de materia fundida de 0.2 a 0.5 g/10 minutos.[2]

A finales de 1953, Karl Ziegler, en el Instituto Max Planck en Alemania, encontró que el trietilaluminio añadido al etileno formaba muy fácilmente compuestos alquílicos de aluminio superiores con bajos pesos moleculares en el intervalo de 2000 a 5000. Ziegler buscó un cocatalizador que condujera a la producción de polietilenos de peso molecular más elevado. Mediante la investigación continua, encontró que ciertos compuestos de metales de transición podían producir polietileno con alto rendimiento. Los catalizadores más efectivos encontrados fueron aquellos basados en los compuestos de titanio. Éstos podían producir polímeros con pesos moleculares del orden de  $3 \times 10^5$  y a presiones cercanas a la atmosférica. Los polímeros del polietileno de alta densidad producidos mediante el proceso Ziegler a baja presión eran más rígidos (con una densidad de 0.940 g/cm<sup>3</sup>) que el polietileno de baja densidad a alta presión del proceso ICI. [2]

Avances posteriores con catalizadores tipo Ziegler dieron como resultado la producción de muchos polímeros y copolímeros del etileno nuevos. En 1954, el profesor G. Natta del Italian Chemical Institute anunció el descubrimiento de los polímeros estereorreguladores de alfaolefinas como el propileno. La catálisis de Ziegler y la polimerización estereoespecífica de Natta estimularon mucho la investigación en la ciencia de los polímeros.[2]

Los polietilenos de alta densidad tipo Ziegler - Natta diferían de aquellos producidos por Phillips y Standard Oil de Indiana. Estos últimos tenían densidades más altas a 0.958 a 0.965 g/cm<sup>3</sup> y eran lineales con muy pocas ramificaciones laterales y un alto grado de cristalinidad. [2]

Una desventaja de los primeros procesos Phillips y Ziegler era que se requería una etapa separada de eliminación del catalizador debido a que la actividad de éste era muy baja. A mediados de la década de los años cincuenta, Phillips encontró que, a altos rendimientos, el polímero tenía la capacidad de precipitarse con disolventes específicos y que no había necesidad de eliminar el catalizador. Este descubrimiento condujo a la creación de un proceso en suspensión continuo (o proceso con partículas) efectuado en reactores anulares.[2]

Los catalizadores de Phillips, los cuales se usan en reactores continuos, generalmente proporcionan distribuciones de pesos moleculares más amplias que con los catalizadores tipo Ziegler - Natta. Rápidamente se prefirieron las resinas de alta densidad y baja presión producidas con el proceso Phillips para ser usadas en extrusión. Las resinas producidas por el proceso Ziegler

resultaron ser de gran utilidad en el moldeo por inyección. Sin embargo, los refinamientos en la tecnología de los catalizadores Ziegler han permitido producir resinas con distribuciones de pesos moleculares más amplias, con lo que se ha expandido su uso en la industria de los plásticos. [2]

Los catalizadores de Phillips se usan primariamente en reactores anulares continuos de una sola etapa. Sin embargo, en los sistemas catalizados Ziegler, también se usan reactores instalados en serie a fin de producir polímeros con distribuciones de pesos moleculares más amplias. Además, con el fin de modificar o controlar la densidad de la resina, se tiene la capacidad de introducir comonómeros de  $\delta$ -olefina en un recipiente de reacción. Éstos afectan la distribución de las ramificaciones y modifican las propiedades físicas del polímero producido. [2]

Durante los años sesenta, Union Carbide creó un proceso de polimerización a baja presión capaz de producir polietileno en fase gaseosa que no requería disolventes. En este proceso se usó un catalizador elaborado con cromo. A comienzos de la década de los años setenta había una planta comercial en operación. Se inyectaba catalizador continuamente en un reactor vertical a medida que se hacía circular etileno gaseoso por el sistema. Sólo un porcentaje pequeño del etileno se polimerizaba por paso, pero el proceso tenía una caída de presión total baja y la energía requerida para hacer circular el gas a través del sistema era pequeña. Mientras que este proceso de polimerización en fase gaseosa era simple en comparación con los otros procesos usados, no despertó mucho interés entre los productores de polietileno. El proceso en fase

gaseosa de alta densidad había limitado la versatilidad del producto, y el cambio en los grados del polímero para diversas aplicaciones era difícil. Sin embargo, el proceso en fase gaseosa y el trabajo efectuado con el mismo condujeron a la siguiente etapa importante de la evolución del polietileno: el advenimiento a fines de la década de los años setenta de las resinas de baja densidad producidas a bajas presiones y temperaturas. [2]

Las plantas de proceso (de alta densidad) a baja presión habían estado en funcionamiento durante aproximadamente 20 años y eran capaces de producir copolímeros de polietileno con densidades tan bajas como 0.935 g/cm<sup>3</sup>. No obstante, esto se consiguió con cierta dificultad debido a la aglomeración de la resina en el reactor y a la reducida eficacia del catalizador. Luego, en 1977, Union Carbide anunció la nueva tecnología, basada en el proceso en fase gaseosa de alta densidad que permitió la producción económica de polietileno de baja densidad a bajas presiones (menos de 0.69 MPa). [2]

Los productos conseguidos, utilizando 1-buteno como comonomero incorporado, tenían propiedades mecánicas superiores y tendencias a formar películas en comparación con los productos ordinarios (de baja densidad) a alta presión. Las películas de resina del nuevo proceso podían hacerse hasta un 20 a 25% más delgadas, pero podían ofrecer características de resistencia parecidas a aquellas desarrolladas por las resinas existentes a alta presión. El proceso producía gránulos (polvos) de polietileno directamente en el reactor. La Union Carbide estableció que los fabricantes podían usar las resinas sin modificar. [2]

Mientras, la Dow Chemical Co. comenzó la producción de polietileno usando un proceso patentado en disolución basado en los catalizadores tipo Ziegler - Natta. Las resinas se hacían a presiones y densidades bajas en un sistema derivado esencialmente de la tecnología de las resinas de alta densidad. Los copolímeros resultantes, basados en el comonomero de alto peso molecular 1-octeno, se introdujeron y comercializaron como polietileno lineal de baja densidad (linear low density polyethylene, LLDPE). Otra diferencia de los productos en disolución de Dow con los productos en fase gaseosa era que se producían en forma de comprimido estándar con algunos aditivos necesarios incorporados al comprimido. Por lo tanto, las resinas podían ser manejadas en forma ordinaria por los fabricantes sin la necesidad de modificar el equipo.

Union Carbide y Dow anunciaron planes de expansión para las resinas LLDPE. No obstante, Du Pont de Canadá había estado produciendo LLDPE durante más de 20 años bajo el nombre de resinas Sclair. El proceso en disolución Du Pont era capaz de producir polietileno en una amplia gama de temperaturas de fusión y densidad utilizando 1-buteno como comonomero incorporado. [2]

En resumen, el LLDPE consiste en moléculas lineales con ramificaciones de cadenas laterales cortas. La longitud de las cadenas laterales está grandemente determinada por el comonomero empleado durante la polimerización. Las cadenas pueden tener desde un grupo atómico con un carbono (con propileno como comonomero) hasta un grupo con seis carbonos con 1-octeno como comonomero incorporado. Dependiendo de la densidad requerida de la resina



para un grado particular, se emplea hasta un 10% en peso de comonomero. Todas las resinas LLDPE se caracterizan por ser copolímeros con distribuciones de pesos moleculares estrechas que ofrecen propiedades mecánicas mejoradas sobre los homopolímeros LDPE de alta presión comunes. La distribución de pesos moleculares es determinada, en gran parte, por el catalizador. Se están investigando técnicas de polimerización mejoradas que permitan la producción de grados de resina con un intervalo más amplio de distribuciones de pesos moleculares, de modo que las resinas pueden diseñarse más específicamente para que se adecuen a los requerimientos de aplicaciones particulares. Las resinas con distribuciones de pesos moleculares más amplias se requieren para su aplicación en tuberías, cables y alambres debido a los requerimientos de resistencia a la fusión, y las resinas con distribuciones de pesos moleculares más estrechas se prefieren en aplicaciones en el moldeo y la extrusión de películas. La elección de comonomeros de  $\delta$ -olefina más pesados en los LLDPE tiene una influencia importante sobre las propiedades finales del producto y de la resina. Con comonomeros de peso molecular más alto se notaron mejoras en la resistencia al impacto, resistencia al desgaste y resistencia a la ruptura por intemperización. Por lo tanto, pueden advertirse a menudo las mejoras en las propiedades físicas al incorporar 1-buteno y 1-octeno al hexeno, respectivamente. Además, la colocación de ramificaciones de cadenas cortas puede mejorar las propiedades de la resina en aplicaciones específicas. Las ramificaciones localizadas en la fracción de bajo peso molecular pueden mejorar la resistencia mecánica. Sin embargo, es

probable que trate de encontrarse una técnica para la ramificación uniforme con cadenas cortas para producir las mejores propiedades físicas globales. [2]

## 2. FUNDAMENTO TEORICO

### 2.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

#### 2.1.1. Aspectos fundamentales

La espectroscopia molecular se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas. Dependiendo de la región del espectro en la que se trabaje y por tanto de la energía de la radiación utilizada (caracterizada por su longitud o número de onda), esta interacción será de diferentes naturalezas: excitación de electrones, vibraciones moleculares y rotaciones moleculares [3]. La molécula, al absorber la radiación infrarroja, cambia su estado de energía vibracional y rotacional. Las transiciones entre dos estados rotacionales requieren muy poca energía, por lo que solo es posible observarlas específicamente en el caso de las muestras gaseosas. En el caso del estudio del espectro infrarrojo (IR) de muestras sólidas y líquidas sólo se tienen en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional [4].

Utilizando la mecánica cuántica y el modelo del oscilador anarmónico para representar los enlaces, se demuestra que las bandas en el infrarrojo se producen como consecuencia de transiciones entre niveles de energía en los que el número cuántico vibracional ( $v$ ) cambia en la unidad ( $\Delta v = \pm 1$ ), denominada banda fundamental, o en más de una unidad ( $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ ), que se denominan sobretonos [5]. Aunque teóricamente son posibles  $\Delta v$  superiores, en la práctica solo se observan estas tres transiciones. Las bandas de absorción aparecen aproximadamente (existen otros términos

despreciables) a frecuencias:  $\nu$  (la banda fundamental),  $2\nu$  y  $3\nu$  (los sobre tonos) [4]. Estos últimos tienen una menor intensidad que la banda fundamental. También se producen bandas como consecuencia de la interacción de dos vibraciones diferentes:

$$\nu_{comb} = n_1\nu_1 \pm n_2\nu_2 \pm \dots$$

Una molécula poli atómica ( $n$  átomos) tiene  $3n - 6$  modos de vibración diferentes ( $3n - 5$  si la molécula es lineal). Cada uno de estos modos de vibración viene representado por una curva de energía potencial diferente y da lugar a una banda fundamental y sus correspondientes sobre tonos en el infrarrojo. Los modos de vibración que se pueden producir incluyen: cambios en la distancia de enlace (elongaciones o *stretching*, que pueden ser simétricas o asimétricas), cambios en el ángulo de enlace, o *bending* (simétricas en el plano, asimétricas en el plano, simétricas fuera del plano y asimétricas fuera del plano) [6].

### 2.1.2. Regiones espectrales

Aunque el espectro infrarrojo se extiende desde 10 a  $14300 \text{ cm}^{-1}$ , desde un punto de vista funcional se divide en tres zonas: IR lejano, donde se producen las absorciones debidas a cambios rotacionales, el IR medio (MIR o simplemente, IR), donde tienen lugar las vibraciones fundamentales y el IR cercano (near infrared, NIR), donde se producen absorciones debidas a sobretonos y combinaciones de las bandas fundamentales.

Tabla 2. División del espectro IR, [4].

Región	Transición característica	Longitud de onda (nm)	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
Infrarrojo cercano (NIR)	Sobretonos y combinaciones	700-2500	14300-4000
Infrarrojo medio (IR)	Vibraciones fundamentales	2500 – 5 x 10 <sup>4</sup>	4000-200
Infrarrojo lejano	Rotaciones	5x10 <sup>4</sup> – 10 <sup>6</sup>	200-10

### 2.1.3. Tipos de medidas en infrarrojo

Cuando la radiación incide en la muestra (Fig. 1), ésta puede sufrir diferentes fenómenos: absorción, transmisión y reflexión. La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra ( $P_T$ ) es menor que la intensidad incidente ( $P_0$ ). Una parte de esta intensidad incidente se ha reflejado ( $P_R$ ), mientras que otra parte ha sido absorbida por la sustancia ( $P_A$ ).

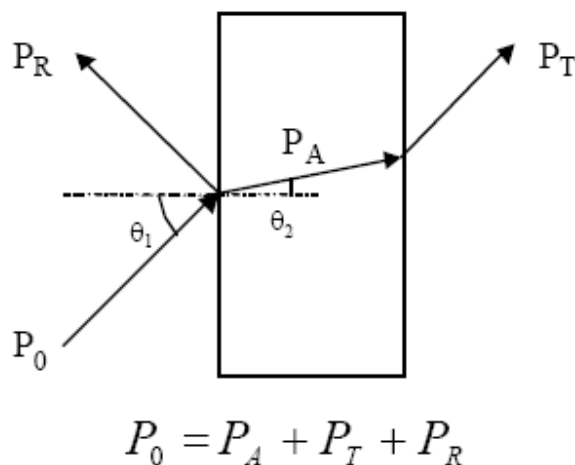


Fig. 1. Fenómenos de adsorción, trasmisión y reflexión de la radiación electromagnética al interactuar con la materia.

La medida más común en el infrarrojo es la que se basa en la absorción (o la intensidad transmitida), aunque también se han desarrollado espectroscopias basadas en el fenómeno de la reflexión como son la reflectancia total atenuada y la reflectancia difusa. A continuación se describen estas técnicas, que son las que se han utilizado en el transcurso de la presente tesis:

### **2.1.3.1. Absorción/Transmisión**

El espectro por transmisión a través de la muestra determinada  $P_A$ , ya que esta pérdida en la intensidad luminosa incidente está relacionada con la concentración de la muestra. La transmitancia,  $T$ , se calcula como la fracción de radiación ( $P_T/P_0$ ) transmitida a través de la muestra. La intensidad de absorción de la luz, absorbancia ( $A$ ) se calcula como:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P_T}$$

La representación de la transmitancia o de la absorbancia como una función de la longitud de onda,  $\lambda$ , o del número de onda,  $\bar{\nu}$ , es lo que conforma el espectro de la muestra. La relación que existe entre la concentración y la absorbancia esta descrita por la ley de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon cl$$

La absorción de la radiación por parte de la muestra es proporcional a la longitud del camino óptico (anchura de la celda,  $l$ ) [en cm], a la concentración de la solución [mol/L] y a una constante proporcional específica de cada muestra,  $\epsilon$ , denominada absorptividad molar [ $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]. Esta ley lineal se

cumple únicamente para disoluciones diluidas ( $c \leq 0.1 \text{ M}$ ), pudiéndose producir desviaciones de la linealidad a concentraciones más elevadas al variar  $\epsilon$  como consecuencia de cambios en el índice de refracción de la disolución. Otras desviaciones de la linealidad tienen su origen en la propia instrumentación: presencia de luz reflejada y dispersa, luz no estrictamente monocromática o detectores de respuesta no lineal [7].

### **2.1.3.2. Reflectancia total atenuada (ATR)**

El principio de esta medida se basa en el fenómeno de la reflexión total interna y la transmisión de la luz a través de un cristal con un elevado índice de refracción (Fig. 2.). La radiación penetra (unos  $\mu\text{m}$ ) más allá de la superficie de cristal donde se produce reflexión total, en forma de onda evanescente [6]. Si en el lado exterior del cristal se coloca un material absorbente (muestra), la luz que viaja a través del cristal se verá atenuada (de ahí el nombre de la técnica) y se puede registrar el espectro de la muestra.

El ángulo de la luz incidente y la geometría del cristal facilitan que se produzcan sucesivas reflexiones en sus caras internas. El espectro medido tiene una apariencia similar al espectro de transmisión, excepto por ciertas variaciones en la intensidad en función de la longitud de onda que se producen.

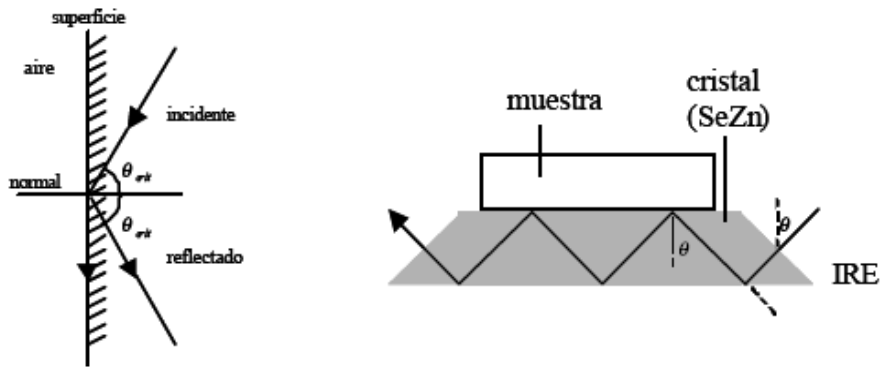


Fig. 2. Reflexión total interna y elemento de reflexión interna (IRE) utilizando el sistema ATR.[ 8].

La profundidad de la penetración, ( $d_p$ ), depende de la longitud de onda de la radiación, ( $\lambda$ ), del índice de refracción del cristal, ( $n_p$ ), del índice de refracción de la muestra, ( $n_s$ ), y del ángulo de incidencia del haz de radiación del cristal,  $\theta$ , de acuerdo con la ecuación:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_p (\text{sen}^2 \theta - n_{sp}^2)^{\frac{1}{2}}}$$

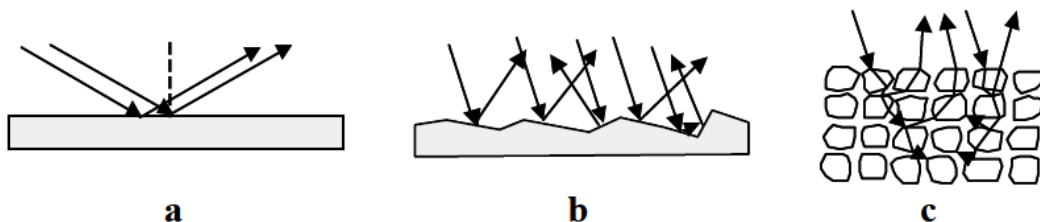
Donde  $n_{sp} = n_s/n_p$  ( $n_s < n_p$ ). El camino óptico total en la muestra se obtiene multiplicando  $d_p$  por el número de reflexiones que se haya producido a través de la muestra. Esta Técnica de muestreo es muy efectiva para el análisis de sólidos y líquidos, especialmente en las regiones del infrarrojo medio y del infrarrojo cercano. Para obtener medidas adecuadas es necesario que exista un contacto íntimo entre la muestra y el cristal del ATR, por lo que esta técnica se utiliza sobretodo en líquidos o en sólidos que se pueden compactar contra el



cristal aplicando presión. Esta técnica es especialmente útil, por ejemplo, en el caso de medir muestras viscosas utilizando caminos ópticos muy cortos: una celda de transmisión de estas características sería muy difícil de llenar y limpiar debido a la consistencia de la muestra.[8]

### 2.1.3.3 Reflectancia difusa

La reflectancia difusa tiene lugar en todas las direcciones como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión como se muestra en la figura 3, y predomina cuando los materiales de la superficie reflectante son débiles absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda.[9]



**Fig. 3.** Proceso de reflexión en un material especular.

### **2.1.3.3.1. Ventajas y desventajas del DRIFTS**

#### **2.1.3.3.1.1. Ventajas**

- Las muestras tienen un proceso de preparación mínimo antes de la lectura.
- Posibilidad de analizar materiales opacos o poco absorbentes.
- Análisis de superficies irregulares y materiales duros.
- Alta sensibilidad (pocas ppm).

#### **2.1.3.3.1.2. Desventajas**

Además de los problemas de la reflexión en la superficie nos encontramos con otros problemas:

- Está limitada principalmente a muestra en polvo.
- Si la muestra contiene agua y debido al calentamiento producido por el rayo de luz infrarrojo, ésta se puede evaporar dando lugar a vapor de agua que causa fuertes interferencias en el espectro.
- El llenado de la celda es poco reproducible sobre todo cuando se quiere trabajar en análisis cuantitativo.

## **2.2. INTERPRETACION DE ESPECTROS**

### **2.2.1. Asignación de bandas**

En el espectro infrarrojo medio, entre  $4000$  y  $1300\text{ cm}^{-1}$  (región de frecuencias de grupo) se observan una serie de bandas asignadas a vibraciones de sólo dos

átomos de molécula. En este caso la banda de absorción se asocia únicamente a un grupo funcional y a la estructura molecular completa, aunque hay influencias estructurales que provocan desplazamientos significativos en la frecuencia de la vibración. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrogeno (C-H, O-H, N-H) o grupos con dobles enlaces y triples enlaces aislados. Entre 1300 y 400  $\text{cm}^{-1}$  la asignación a grupos funcionales determinados es más difícil debido a la multiplicidad de bandas, pero es una zona de espectro muy útil para la identificación de compuestos específicos [9]. La Fig. 3 muestra un cuadro resumen de las frecuencias de absorción de los grupos funcionales mas comunes en el IR medio. En el espectro de infrarrojo cercano, predominan las bandas debidas a sobretonos y combinaciones de enlaces en los que participa el hidrogeno, en la Fig. 5. Se muestra un cuadro resumen de las absorciones más habituales en el infrarrojo cercano. [9]

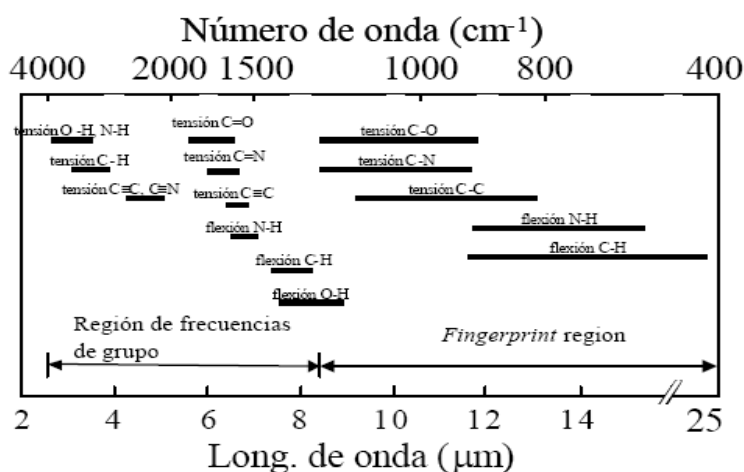


Fig. 4. Frecuencias de vibración en el infrarrojo medio.[9]

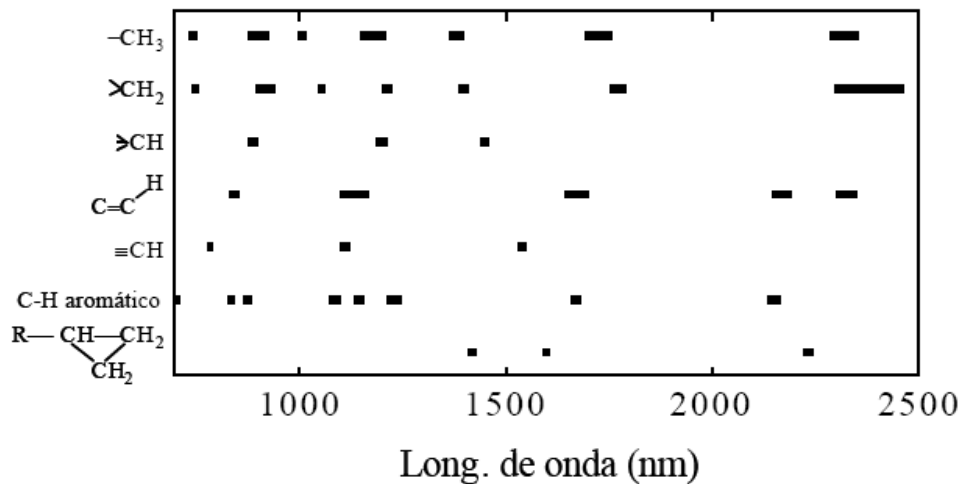


Fig. 5. Frecuencias de vibración en el infrarrojo cercano.[4].

### 2.3. Estructura química y física del polietileno

Antes de describir las propiedades del polietileno examinemos con algún detalle la estructura física del polímero.

#### 2.3.1. Estructura física del sólido

El carácter más importante de la estructura física del polietileno es la cristalinidad parcial del sólido ( 2,5). Un polietileno no ramificado es casi completamente cristalino y tiene un punto de fusión relativamente neto. Un polietileno tiene una estructura parcialmente cristalina, parcialmente amorfa, y muestra un cambio gradual, a medida que aumenta la temperatura, hasta el estado completamente amorfo fundido. El grado de cristalinidad a temperaturas ordinarias se determina fácilmente por una medida del peso

específico, y es aproximadamente 60% para un polietileno normal. Puede hacerse muestras más o menos cristalinas, y esta variación es debida a la variación en el grado de ramificación de la cadena. [10]

### 2.3.1.1. Ramificación de la cadena y cristalinidad

Ramificaciones (CH <sub>3</sub> por 100 CH <sub>2</sub> )	Densidad a 20° C	Cristalinidad (%)
0 (polimetileno)	0.99	95
1	0.96	80
2	0.94	72
3	0.92	60
4	0.91	55

Tabla 3. Ramificación de cadena y cristalinidad del polietileno

De la observación de la tabla anterior se deduce que al aumentar la ramificación de la cadena, disminuye la densidad del polietileno y su grado de cristalinidad.

Varias propiedades son directamente afectadas por la cristalinidad y, en consecuencia por el grado de ramificación. Son ejemplo la dureza, el punto de reblandecimiento y el punto de cedencia por la tracción.

Otras propiedades, como la resistencia a la tracción, la flexibilidad a temperaturas bajas y la resistencia al choque, son principalmente funciones del peso molecular medio.

El gran número de tipos de polietileno es una consecuencia de la extensa variación en el peso molecular y en el grado de ramificación, y por consiguiente en la cristalinidad, propiedades que varían según las condiciones de polimerización.

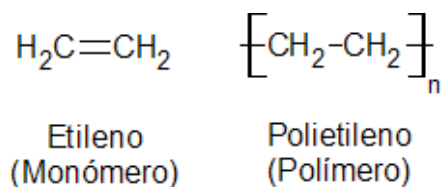
Los estudios del modo de cristalización del polietileno desde su estado fundido muestran que la cristalización empieza en puntos distribuidos al azar en la masa del material y prosiguen radialmente hacia afuera con una rapidez que depende de la temperatura a la cual se produce la cristalización.

#### **2.4. Polietileno**

El polietileno (PE) es un material termoplástico blanquecino, de transparente a translúcido, y es frecuentemente fabricado en finas láminas transparentes. Las secciones gruesas son translúcidas y tienen una apariencia de cera. Mediante el uso de colorantes pueden obtenerse una gran variedad de productos coloreados.

Por la polimerización de etileno pueden obtenerse productos con propiedades físicas muy variadas. Estos productos tienen en común la estructura química fundamental  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ , y en general tienen propiedades químicas de un alcano de peso molecular elevado. Este tipo de polímero se creó para usarlo

como aislamiento eléctrico, pero después ha encontrado muchas aplicaciones en otros campos, especialmente como película y para envases.[10]



## 2.5. Consideraciones Generales

Los termoplásticos pueden ser ablandados mediante calor repetidas veces y endurecidos mediante enfriamiento. Las resinas de polietileno son termoplásticas.

Las propiedades de las resinas de polietileno se deben principalmente, sino exclusivamente a tres propiedades moleculares básicas: densidad, peso molecular promedio y distribución del peso molecular. Estas propiedades básicas a su vez dependen del tamaño, estructura y uniformidad de la molécula de polietileno. Algunas de las propiedades que hacen del polietileno una materia prima tan conveniente para miles de artículos manufacturados son, entre otras poco peso, flexibilidad, tenacidad, alta resistencia química y propiedades eléctricas sobresalientes.

La enorme competencia en el mercado de polietileno ha traído consigo más trabajos acerca de la modificación de polietilenos con propiedades específicas para aplicaciones determinadas. Son de esperar mejoras en propiedades parejas con determinados usos, a medida que se comprenda mejor la estructura

de los diversos polímeros de polietileno y su relación con las propiedades físicas y químicas. [10]

### **2.5.1. Propiedades del polietileno**

- El polietileno de alto peso molecular es un sólido blanco y translúcido. En secciones delgadas es casi del todo transparente. A las temperaturas ordinarias es tenaz y flexible, y tiene una superficie relativamente blanda que puede rayarse con la uña. A medida que aumenta la temperatura, el sólido va haciéndose más blando y finalmente se funde a unos 110 °C, transformándose en un líquido transparente. Si se reduce la temperatura por debajo de la normal, el sólido se hace más duro y más rígido, y se alcanza una temperatura a la cual una muestra no puede doblarse sin romperse.

### **2.5.2. Polietileno líquido**

- El movimiento del polietileno líquido es no newtoniano. La velocidad disminuye a medida que aumenta la presión y con ésta la velocidad de paso. Por la sensibilidad de la viscosidad de la masa fundida al peso molecular, y en virtud de que el polietileno se maneja normalmente en estado fundido en operaciones de extrusión, moldeo o vaciado, los diferentes polímeros del comercio se caracterizan por la viscosidad del producto fundido.
- En el intervalo 20000-30000 del peso molecular, un aumento de 10% del peso molecular dobla aproximadamente la viscosidad del producto fundido.



- La viscosidad del polietileno fundido disminuye a medida que aumenta la temperatura; se reduce aproximadamente a la mitad por un aumento de 25 °C, en la temperatura.
- Otras propiedades del líquido son:

Densidad a T=120 °C	0,80.
Coeficiente de dilatación cúbica	0,0007 por °C.
Calor específico	0,70 (aprox.)

Tabla 4. Propiedades del polietileno líquido.

- Birrefringencia en corriente
- Cuando fluye por un orificio, como durante la extrusión o el moldeo, existe una orientación apreciable de las moléculas, que pasan al estado no orientado si el material se mantiene en el estado líquido, pero permanecen orientadas en el sólido si, como es normal en la fabricación, el material fundido se enfría rápidamente. El grado de esta orientación es una función de la longitud media de la cadena y del grado de ramificación.
- Los polietilenos de alto peso molecular muestran más orientación que los materiales de peso molecular bajo, y la orientación disminuye a medida que sube la temperatura.

## **2.6. Polietileno de Baja Densidad (Polifén)**

### **2.6.1. Descripción del producto.**

El polietileno de baja densidad es una resina sintética de alto peso molecular, obtenido mediante la polimerización de etileno gaseoso a altas presiones. Pertenece a la familia de los termoplásticos con estructura molecular ramificada y distribución de peso molecular amplia, características que lo ubican dentro de las resinas multipropósito. Los polietilenos según la densidad se clasifican en: polietileno de Baja Densidad cuando su densidad se encuentra entre 0.915 y 0.925 gramos/centímetro cúbico, polietileno de Media Densidad con densidad entre 0.926 y 0.940 gr/cc y polietileno de Alta Densidad con densidad entre 0.941 y 0.960 gr/cc.

Ecopetrol produce en sus plantas de Barrancabermeja los siguientes grados de polietileno de baja densidad:

- Polifén 640
- Polifén 641

### **2.6.2. Usos**

**2.6.2.1. Polifen 640:** Resina para extrusión de película y para procesos de soplado e inyección - soplado. Se utiliza para fabricación de bolsas de mediana resistencia, envases para medicinas líquidas, y películas para uso en agricultura y construcción. Posee propiedades ópticas medias y excelente resistencia a la ruptura.

**2.6.2.2. Polifen 641:** Resina para extrusión de películas de múltiple uso, diseñada para utilizarse donde se requieran buenas propiedades mecánicas y ópticas. Se emplea para bolsas de supermercados, panadería, alimentos, forros de cuadernos y otros usos. También se utiliza para fabricar bolsas semiindustriales y empaques de alimentos en procesos de sellado automático solo o en conjunto con resinas de última tecnología, dependiendo del nivel de exigencia de las empacadoras.[10]

### **2.6.3. Precauciones para el manejo**

Las resinas antes mencionadas y los aditivos utilizados en su fabricación no son tóxicos, por consiguiente, tanto ellas como los artículos fabricados con ellas pueden estar en contacto con alimentos, exceptuando los casos en que el alimento vaya a ser cocido junto con el empaque. Estos productos no requieren precauciones especiales en su manejo ya que no son peligrosos ni por contacto ni por ingestión. Se resumen las propiedades químicas más importantes:

**2.6.3.1. Actividad química:** Los polietilenos son inertes a una gran variedad de productos químicos, no deben emplearse para empacar solventes debido a que con el tiempo pueden permitir el paso de gases y ciertos líquidos.

**2.6.3.2. Combustibilidad:** Estas resinas deben almacenarse y manejarse evitando el contacto con llamas y otras fuentes de calor tales como metales al

rojo vivo puesto que con el suministro de calor y oxígeno del aire pueden hacer combustión. Al producirse la ignición se genera mucho calor y abundante humo denso y de color negro. Los medios adecuados para extinguir este fuego, son el agua como refrigerante y la espuma de sofocación. Las personas que extingan el fuego deben usar máscara con equipo de oxígeno.

**2.6.3.3. Manejo de desechos:** Debido a la baja biodegradabilidad de los plásticos, se recomienda identificarlos con su respectivo código para facilitar su reutilización o reciclado para producir otros artículos debido a su condición de termoplástico y así evitar que contaminen el entorno. Si no pueden ponerse en práctica las alternativas antes mencionadas, pueden incinerarse y aprovechar su elevado contenido calórico.

#### **2.6.3.4. Modalidad de venta**

El polietileno de baja densidad es producido y comercializado en Ecopetrol. Puede despacharse a granel y en bolsas de 25 kg.

#### 2.6.4. Especificaciones. [10]

Característica	Unidades	Método	Mínimo	Máximo
Contaminaciones		Dow OP 1		1,3-2,0-2,5
Color		ASTM D 6290	55	
Geles		ASTM D 3351		4-19-75
Densidad a 23°C	g/mL	ASTM D 792	0.9195	0.9235
Índice de Fusión	g/10 min	ASTM D 1238	1,70	2,30
Aditivo deslizante Erucamida	mg/Kg	DOW OP 32	598	808
Aditivo antibloqueo	mg/Kg	ASTM D 5630	1069	1444

Tabla 5. Especificaciones de venta resina 641.

#### 2.7. Erucamida

En la industria de producción y transformación de plásticos es importante el estudio de aditivos empleados en formulaciones poliméricas, para poder determinar las aplicaciones y mejoramiento de las propiedades de las poliolefinas.

La erucamida, 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. 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, derivado mono insaturado correspondiente al grupo amida.

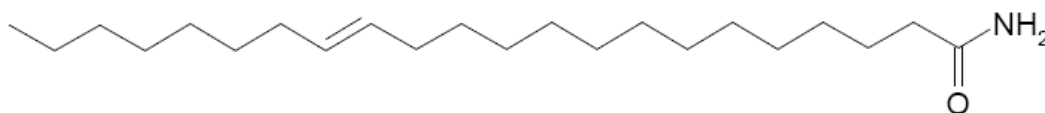


Figura 6. Estructura típica de la Erucamida (13-cis-docosenamida).

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*. Para la cuantificación de los compuestos extraídos se reporta

el empleo de técnicas cromatográficas y espectroscópicas, cromatografía gaseosa (GC) [11]. 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 películas elaboradas a partir de muestras de Pellets.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. OBJETIVO GENERAL:**

- Cualificar la resina 641 producida en la planta de Polietileno de Ecopetrol S.A. por FTIR.

#### **3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:**

- Identificar las bandas de absorción del espectro infrarrojo del polietileno.
- Comparar si existen cambios estructurales en el polímero por cambios operacionales.
- Implementar el análisis de Erucamida por extracción Soxhlet en FTIR.
- Realizar curvas de concentración vs absorbancia en FTIR para la determinación de erucamida por extracción soxhlet, por relación de absorbancias.
- Determinar Coeficiente de variación, repetibilidad, límite de cuantificación y reproducibilidad del análisis de Erucamida por extracción en FTIR.



## 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 4.1. MUESTRA DE ANÁLISIS

El polietileno utilizado es el que se produce en Ecopetrol S.A. antes de la ampliación de la planta y el producido actualmente.

### 4.2 MÉTODOS DE ANÁLISIS

#### 4.2.1. Extrucción

Tabla 6. Actividades propuestas para la extrucción

Actividad	¿Cómo?
Extrucción	EXTRUCCIÓN: La muestra en <i>pelets</i> se coloca en la tolva del extrusor, pasa por el tornillo sin fin el cual se encuentra a una temperatura superior a la de fusión del polímero, luego pasa por un dado inyectándosele aire, generando una burbuja que pasa a través de los rodillos lográndose una película con un calibre de 0.3 mm.

#### 4.2.2. Análisis Instrumental.

Tabla 7. Actividades propuestas para el análisis instrumental

Actividad	¿Cómo?
Análisis FTIR	<p>Análisis de Infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR) esta espectrometría se desarrolló con el fin de superar las limitaciones que se encontraron con los instrumentos de dispersión. La principal dificultad fue el proceso de exploración lenta. Un método para la medición de todas las frecuencias de infrarrojos de forma simultánea, más que individualmente.</p> <p>Se pasa la película extruida para obtener los espectros de cada una, para el análisis espectral del polietileno.</p> <p>Previo al análisis se realiza una extracción por reflujo Soxleth con cloroformo, terminada la extracción se afora el cloroformo a 50 mL y se procede a las lecturas para la cuantificación de la Erucamida.</p>

Las pruebas efectuadas en el laboratorio se analizaran y almacenara como base de datos.

#### 4.2.3. Análisis Estadístico:

- Para este análisis se realizaran curvas con un patrón primario de Erucamida de las siguientes concentraciones 80, 100, 150, 200 ppm de Erucamida por el Infrarrojo.

- Se validaran pasando muestras de referencia por dos analistas del laboratorio de Polietileno, para el cálculo de:
  - ❖ Repetibilidad
  - ❖ Coeficiente de variación
  - ❖ Precisión
  - ❖ Reproducibilidad
  - ❖ limite de cuanticacion.

## 5. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

### 5.1. Identificación de las bandas:

Es importante conocer las bandas presentes en el espectro con el fin de saber que grupos funcionales tenemos y como podemos cuantificarlos, esto se describe a continuación:

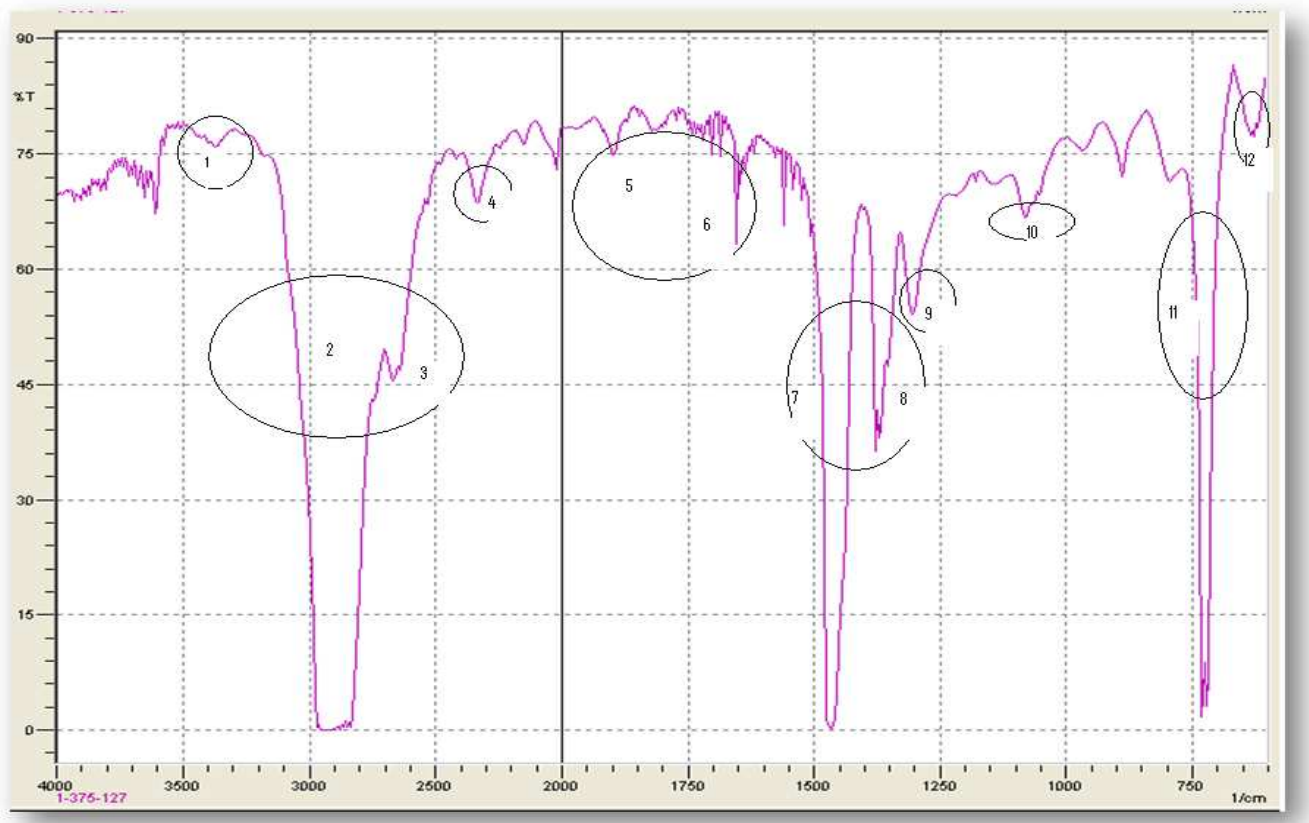


Fig. 7. Espectro resina 641.

<b>Numero de Ubicación</b>	<b>Longitud de Onda cm<sup>-1</sup></b>	<b>Tipo de Vibraciones</b>	<b>Grupo funcional</b>
<b>1</b>	3400	Alargamiento Asimétrico	N-H (NH <sub>2</sub> )
<b>2</b>	2910	Alargamiento Asimétrico	C-H (CH <sub>3</sub> )
<b>3</b>	2790	Alargamiento Asimétrico	CH-CH <sub>2</sub>
<b>4</b>	2300	Tensión	C=C
<b>5-6</b>	1910-1650	Tensión	C=O
<b>7</b>	1460	Deformación Asimétrica	CH-CH <sub>3</sub>
<b>8</b>	1360	Deformación Simétrica	CH-CH <sub>3</sub>
<b>9</b>	1310	Deformación	C-H
<b>10</b>	1160	Tensión	C-O
<b>11-12</b>	725-650	Deformación fuera del plano	=C-H (CH <sub>3</sub> )

Tabla 8. Análisis Espectral de Resina 641.

Los grupos funcionales de mayor importancia para este trabajo que aparecen en el espectro son NH<sub>2</sub> y el C=O ya que la estructura de la erucamida se puede identificar por su grupo carbonilo

## 5.2. Comparación de espectros:

Aquí observaremos dos espectros antes de la reparación y después de la reparación:

### Espectros 2009:

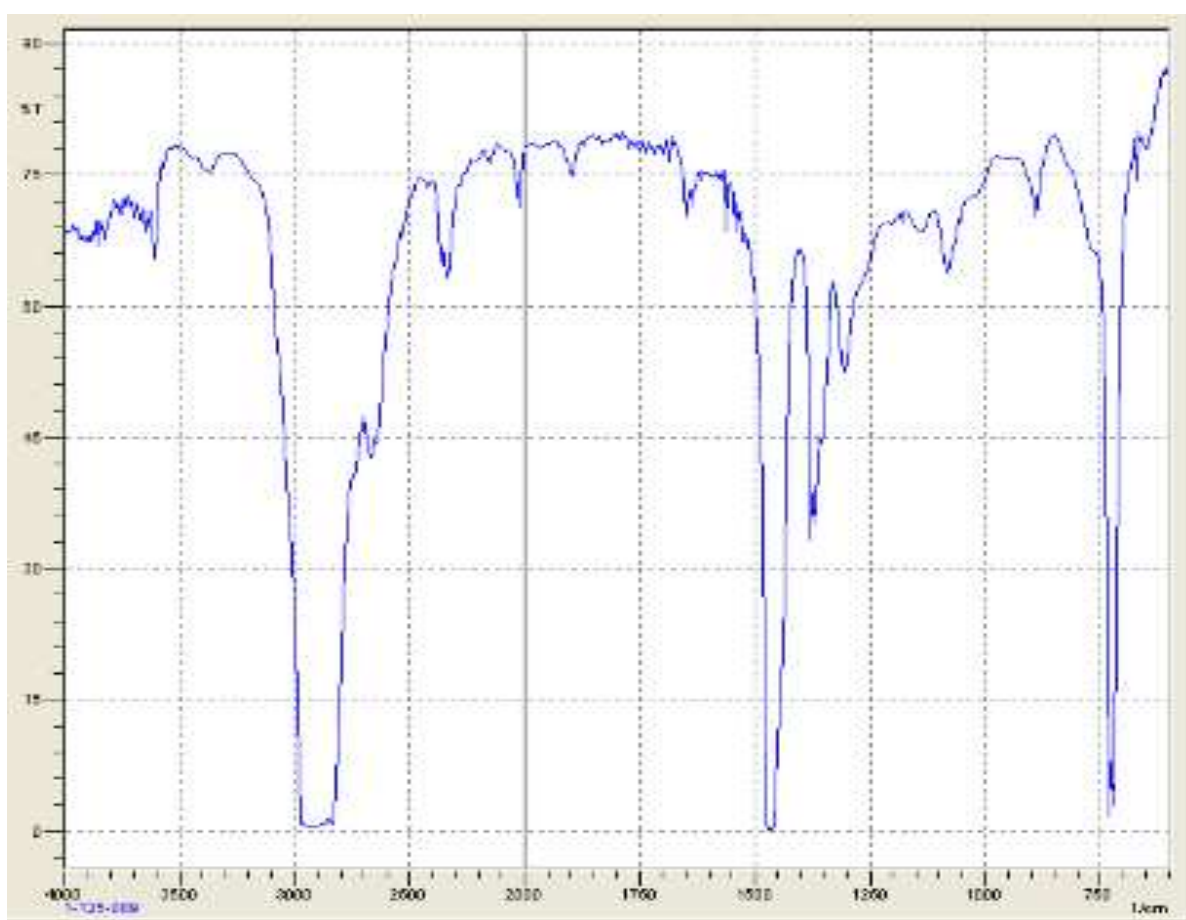


Fig8. Espectro del año 2009 resina 641 Lote: 1-125-089

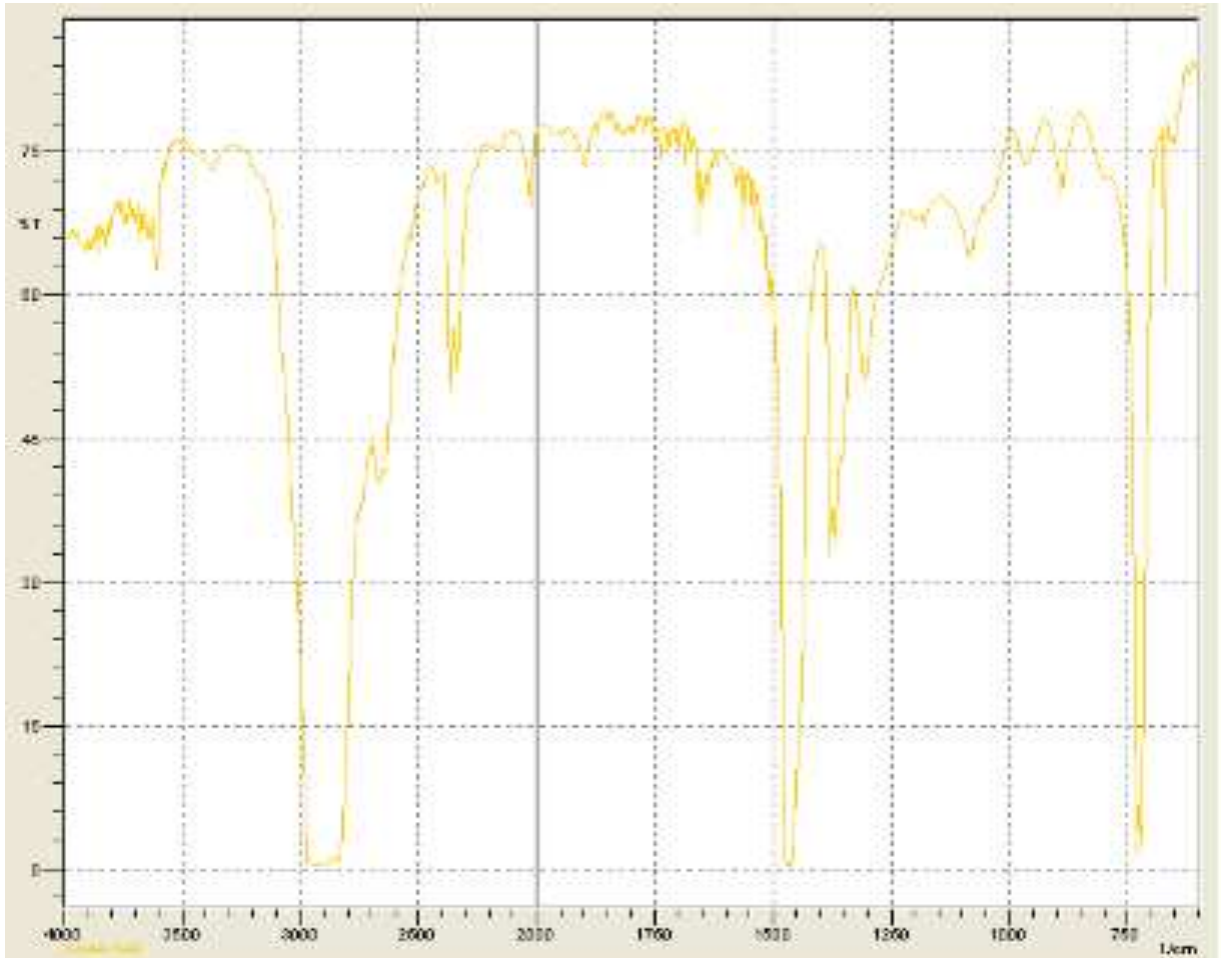


Fig9. Espectro del año 2009 resina 641 Lote: 2-049-049

**Espectro 2008:**

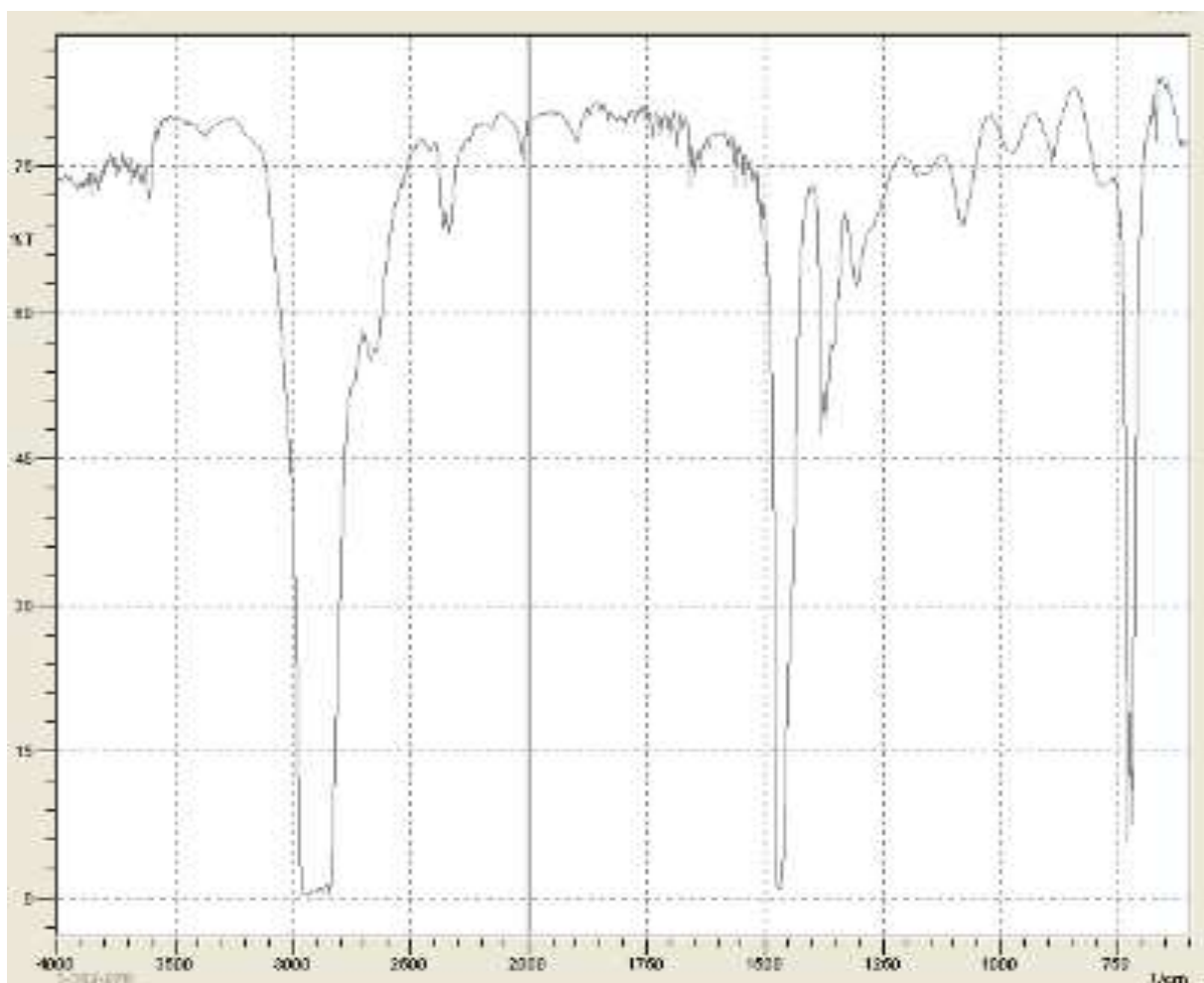


Fig10. Espectro del año 2008 resina 641 Lote: 1-182-078





Fig11. Espectro del año 2008 resina 641 Lote: 2-031-018

El análisis del polietileno (C, 85.7%; H, 14.3%) corresponde a la fórmula empírica  $(CH_2)_n$ , resultante de la polimerización por adición del etileno. La estructura de un polietileno típico difiere de la de un alcano de cadena recta en que es de cadena ramificada y contiene grupos olefínicos de tres tipos (por lo menos). Puede contener también otros grupos químicos derivados del catalizador usado en su fabricación o de impurezas en el etileno, pero éstas representan generalmente mucho menos de 0.1% en peso del polímero. La condición ramificada de la cadena del polímero influye profundamente en las propiedades físicas tanto del polietileno sólido como del polietileno fundido. En consecuencia, y según se observa en los espectros los cambios que pudo haber sufrido la resina con la ampliación de la planta se debe a propiedades físicas. Variando las condiciones en que se realiza la polimerización, es posible variar el grado de ramificación entre límites amplios por tal motivo se recomienda para estudios posteriores realizar un RMN del polímero y así mirar los cambios en el peso molecular en la posible cinética de la reacción de polimerización. Como en la mayoría de los polímeros, una muestra normal tiene una distribución amplia de pesos moleculares, y el fraccionamiento del polietileno indica que una muestra de un peso molecular medio numérico de 15000 contiene material de peso molecular inferior a 1000 y también superior a 80000. Por otra parte, el examen infrarrojo de fracciones del polietileno normal muestra que el número de ligaduras dobles por molécula es aproximadamente el mismo para fracciones de peso molecular elevado y de peso molecular bajo y que la frecuencia de las cadenas laterales a lo largo de la molécula es independiente del peso molecular de la fracción

### **5.3. Cuantificación de erucamida en la resina 641.**

**5.3.1. Materiales.** Polietileno en forma de granza (“*pellets*”). Erucamida. Cloroformo. Balanza. Molino y mezclador industrial. Extrusor piloto. Prensa hidráulica con plancha de calentamiento. Sistema de extracción *Soxleth*. Espectrofotómetro FTIR.

**5.3.2. Procedimiento. Método de extracción.** Para la construcción de la curva de calibración, se prepara una solución madre de 2000 ppm con la Erucamida de referencia en cloroformo. A partir de ella, se preparan patrones de 80, 100, 120, 150 y 200 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 1682 cm<sup>-1</sup> 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  $10 \pm 0,01$  g de muestra (por triplicado), con precisión de 0,1 mg, en un beaker previamente tarado, se agregan 40 mL de cloroformo en los balones del equipo de extracción. La extracción se lleva a cabo por 4 horas. Finalizado este tiempo se desmontan los balones, se vierte su contenido en un balón de 50 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

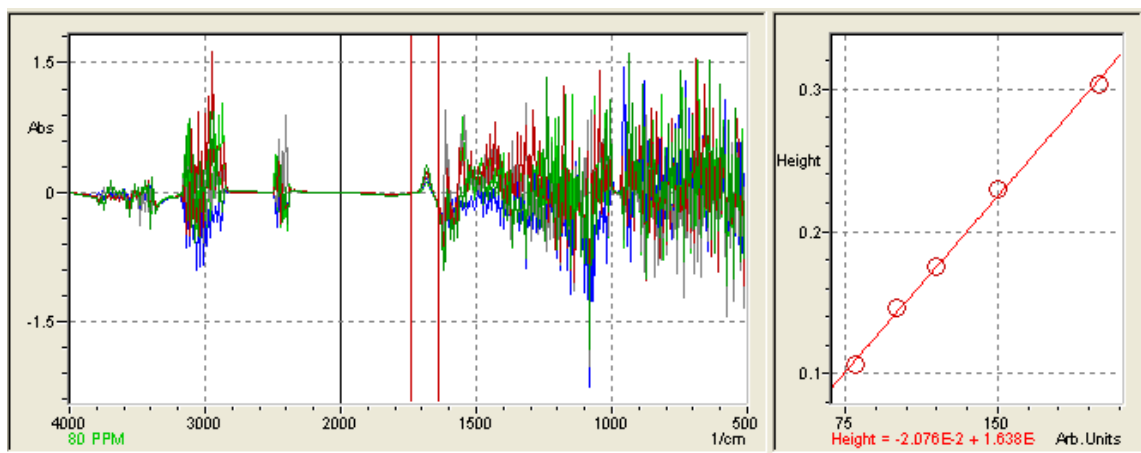
muestras analizadas. Las determinaciones de absorbancia se realizan en la banda característica del carbonilo del grupo amida, a una longitud de onda de 1682 cm<sup>-1</sup>, (línea base de 1.770 – 1.650 cm<sup>-1</sup>). La concentración de deslizante se determina empleando la siguiente ecuación:

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

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.

A continuación se muestra la curva realizada en el FTIR:

Name			ERUCAMIDA PELICULA (19-04-10)	
Unit			Unit	
	Peak height		1640.000 - 1740.000	
	Use	Spectrum	Concentration	Peak height
1	<input checked="" type="checkbox"/>	80 PPM (19-04-10)\80 PPM1	80.000	0.106
2	<input checked="" type="checkbox"/>	100 PPM (19-04-10)\100 PPM1	100.000	0.146
3	<input checked="" type="checkbox"/>	120 PPM (19-04-10)\120 PPM1	120.000	0.175
4	<input checked="" type="checkbox"/>	150 PPM (19-04-10)\150 PPM1	150.000	0.230
5	<input checked="" type="checkbox"/>	200 PPM (19-04-10)\200 PPM1	200.000	0.304
6	<input type="checkbox"/>			



Report of Multi Point Calibration	
Calibration of:	C:\Documents and Settings\Administrador\Mis documentos\CALIBRACIONES ABRIL 2010\EF
Evaluation mode:	Peak height
Order:	Linear
Origin:	Ignore
Peak:	from 1640.000 to 1740.000
Corrected value:	No
Equation:	Height = -2.076E-2 + 1.638E-3 * c^1, r = 0.998649

El informe de validación se puede observar en el anexo 1. Al cual se le realizó un tratamiento estadístico adecuado, se concluye que los parámetros de calidad como son la exactitud, la precisión, límite de detección, límite de cuantificación indican que el método cumple los requisitos mínimos de calidad; garantizando al laboratorio de polietileno la prestación de servicios óptimos, de alta calidad y reproducibles.

## 6. CONCLUSIONES

Es de suma importancia realizar estudios a priori ya que se puede determinar la dificultad de establecer el modelo de calibración para predecir la propiedad. Debe existir Una relación entre el espectro y la propiedad de interés, la espectroscopia multivariante es una técnica muy atractiva para la industria. Si tiene éxito o no dependerá de una cuidadosa planificación y evaluación de todos los aspectos involucrados en situaciones prácticas.

Los porta muestras de calibración deben tener un diseño adecuado. Todas las fuentes habituales de variación deben ser incluidas en el modelo y las muestras deben ser monitoreadas.

Los resultados e interpretación de las calibraciones IR-Medio pueden ser mejoradas si el error de predicción del modelo se expresa mediante la muestra de expresiones de error específico y no sólo un error del modelo global de predicción. Así, el modelo multivariado IR-Medio actúa más como modelos univariados que han conocido los intervalos de predicción.

A partir del análisis espectral de los espectros derivados del análisis, se puede interpretar el origen químico de las bandas. El análisis de componentes principales es un método de quimiometría que proporciona información valiosa para referirnos a las señales específicas de los analitos. Sucesivamente después de la interpretación de los componentes principales se pueden identificar las longitudes de onda adecuadas para distinguir la composición de las muestras. Se ha demostrado que con la selección de longitud de onda adecuada podemos disminuir los errores.

Este trabajo de grado permitió la creación de una biblioteca espectral del polietileno producido por Ecopetrol S.A., así mismo la cuantificación del agente antideslizante (Erucamida) por FTIR.

Se efectúan los registros de validación pertinentes, los cuales constan de un análisis estadístico, para tener un mejor control al momento de facilitar la información.

## **7. RECOMENDACIONES**

Adquirir el extrusor especial para realizar las combinaciones entre el polimero y el aditivo a nivel del laboratorio.

Realizar un RMN de las muestras antes y después de la ampliación para comprobar que el peso molecular no ha cambiado.



## 8. BIBLIOGRAFIA

[1]. Disponible en: <http://www.barrancabermeja.gov.co/> Consultado el día: 16 de septiembre de 2009.

[2]. N.G. McCrum, C.P. Buckey and C.B. Bucknall, Principles of Polymer Engineering, 2<sup>nd</sup> Ed. Oxford University Press, Oxford, 1997.

[3]. G. Schwedt, the essential guide to analytical chemistry, John Wiley and Sons, Chichester, 1997.

[4]. B.G. Osborne, T. Fearn and P.H. Hindle, Practical NIR spectroscopy with applications in food and beverage analysis. Longman Scientific and Technical, 2<sup>nd</sup> ed. Harlow, England, 1993.

[5]. J. M. Hollas, Modern Spectroscopy, John Wiley and Sons, 2en ed. Chichester, England, 1992.

[6]. R.M. Silverstein and F.X. Webster. Spectrometric Identification of Organic Compounds, 6a ed. John Wiley and Sons, New York. 1998.

[7]. C. E. Miller, NIR news 4, 1996.3.

[8]. K. A. Rubinson and J.F. Rubinson Analisis instrumental. Prentice Hall. Madrid, 2001.

[9]. R. Keller. J. M. Mermet, M. Otto and H. M. Widmer (ed). Analytical chemistry, John Wiley and Sons, New York. 1998

[10]. Disponible en: <http://www.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?catID=222&conID=37388> Consultado el día: 3 de Diciembre de 2009.

[11] D.M. Haaland, Multivariate Calibration, Methods Applied to Quantitative FT-IR Analyses, in J.R. Ferraro and K. Krishnan (Ed.). Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Academic Press, New York, 1989.

## **9. ANEXOS**

## **9.1 ANEXOS VALIDACION DE ERUCAMIDA**