

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO

FACULTAD DE FARMACIA

DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA, NUTRICION Y BROMATOLOGIA

AREA DE NUTRICION Y BROMATOLOGIA

**CONTRIBUCION AL CONTROL DE CALIDAD DE
RESINAS EPOXIDICAS DESTINADAS A ENTRAR
EN CONTACTO CON PRODUCTOS
ALIMENTICIOS**

JESUS SIMAL GANDARA

1991

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO

FACULTAD DE FARMACIA

Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología
Area de Nutrición y Bromatología

CONTRIBUCION AL CONTROL DE CALIDAD DE RESINAS EPOXIDICAS
DESTINADAS A ENTRAR EN CONTACTO CON PRODUCTOS ALIMENTICIOS

JESUS SIMAL GANDARA

1991

RAFAEL CELA TORRIJOS, DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA, NUTRICION Y BROMATOLOGIA DE LA UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

AUTORIZA a D. Jesús Simal Gándara a presentar el trabajo titulado "CONTRIBUCION AL CONTROL DE CALIDAD DE RESINAS EPOXIDICAS DESTINADAS A ENTRAR EN CONTACTO CON PRODUCTOS ALIMENTICIOS", realizado bajo la dirección del Dr. D. Jesús Simal Lozano y del Dr. D. Perfecto Miguel Paseiro Losada, en los laboratorios de Bromatología de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Santiago de Compostela.



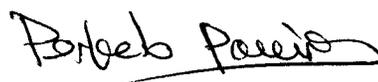
Fdo. Prof. Dr. D. Rafael Cela Torrijos

Santiago de Compostela, Junio-Mil novecientos noventa y uno

JESUS SIMAL LOZANO, CATEDRATICO DE BROMATOLOGIA, TOXICOLOGIA Y ANALISIS QUIMICO APLICADO, Y PERFECTO MIGUEL PASEIRO LOSADA, PROFESOR TITULAR DE LAS MISMAS DISCIPLINAS

CERTIFICAN que la tesis titulada "CONTRIBUCION AL CONTROL DE CALIDAD DE RESINAS EPOXIDICAS DESTINADAS A ENTRAR EN CONTACTO CON PRODUCTOS ALIMENTICIOS", presentada por el Graduado en Farmacia D. Jesús Simal Gándara, para optar al Grado de Doctor, ha sido realizada bajo su dirección en los laboratorios de Bromatología de la Universidad de Santiago de Compostela.

Y para que conste, se expide la presente en Santiago de Compostela, Junio de mil novecientos noventa y uno.



Fdo. Prof. Dr. Simal Lozano

Fdo. Prof. Dr. Paseiro Losada

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO

FACULTAD DE FARMACIA

Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología

Area de Nutrición y Bromatología

CONTRIBUCION AL CONTROL DE CALIDAD DE RESINAS EPOXIDICAS
DESTINADAS A ENTRAR EN CONTACTO CON PRODUCTOS ALIMENTICIOS

Memoria presentada por Jesús Simal Gándara en la Universidad
de Santiago de Compostela para optar al Grado de Doctor.

Santiago de Compostela, Junio-Mil novecientos noventa y uno

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a los directores de este trabajo: mi tutor, el profesor Dr. D. Perfecto Miguel Paseiro Losada, y mi padre, el profesor Dr. D. Jesús Simal Lozano.

Hago extensivo mi agradecimiento al pronto Dr. D. Senén Paz Abuín, director del Departamento de Investigación de la empresa GAIRESA, por la financiación del proyecto "ESTUDIOS DE MIGRACION DE RECUBRIMIENTOS EPOXIDICOS DESTINADOS A ENTRAR EN CONTACTO CON PRODUCTOS DE CONSUMO ALIMENTARIO" que permitió la elaboración de la presente memoria; pero, sobre todo, por su estrecha colaboración con nosotros, que derivó tanto en mi formación científica como en nuestra mutua amistad. Puedo llegar a considerarlo co-director de mi tesis. No me olvido tampoco de su esposa Dña. Mercedes Pazos Pellín, de la misma empresa, a la que agradezco todas las colaboraciones prestadas.

A la profesora Dra. Purificación López Mahía, de la Universidad de La Coruña y parte activa de este mismo proyecto, le agradezco enormemente que haya compartido conmigo las fatigas y alegrías que acompañan a toda investigación desde el primero al último momento. Al resto de profesores y compañeros del Departamento, así como a las profesoras de la Facultad de Farmacia, les agradezco su colaboración en mi formación.

Deseo agradecer al CSIC la concesión de una beca bianual de "Introducción a la Investigación" que ha contribuido a despertar en mí el interés por la investigación. Y, como no, al Ministerio de Educación y Ciencia, por la concesión de la beca de FPI del programa general durante el periodo 1990-1991, que fue ampliada en el 90 con una de estancias cortas en el extranjero (concretamente en la Universidad de Paris XI (Universidad de París Sur), donde trabajé con Mr. Mahuzier y Mr. Becue) y que será ampliada en este año con otra en la Universidad de Delaware, donde trabajaré con Mr. Brill.



INDICE

Páginas

ABREVIATURAS

INDICE DE TABLAS

INDICE DE FIGURAS

INTRODUCCION.....	1
1.- PROLOGO.....	3
2.- QUIMICA Y FABRICACION DE LAS RESINAS EPOXI.....	5
2.1.- Materias primas.....	5
2.1.1.- Síntesis de la ECH.....	6
2.1.2.- Síntesis del DPP o BPA.....	7
2.2.- Procesos de fabricación.....	7
2.2.1.- Proceso en una etapa.....	8
2.2.2.- Proceso en dos etapas.....	9
2.3.- Estudio de la estructura de una molécula.....	10
2.3.1.- Propiedades físicas y químicas de las resinas epoxi.....	12
2.4.- Reticulación.....	13
2.4.1.- Reacciones de curado de resinas epoxi..	13
2.4.2.- Agentes reticulantes.....	14

3.- SITUACION DE LOS MATERIALES DESTINADOS AL ENVASADO DE ALIMENTOS.....	18
3.1.- Perspectiva de la problemática entorno a estos materiales.....	18
3.2.- Listas positivas.....	20
3.2.1.- Principio de la lista positiva.....	20
3.2.2.- Establecimiento de la lista positiva...	21
3.3.- Los criterios toxicológicos y la exposición de los consumidores.....	24
3.4.- Complementariedad entre migración específica y migración global.....	25
3.5.- Nuevas modalidades de evaluación de monómeros y aditivos.....	27
3.6.- Ensayos de migración.....	29
3.6.1.- Cubetas.....	29
3.6.2.- Simulantes.....	31
3.6.3.- Condiciones de ensayo.....	32
3.6.4.- Límites de migración.....	33
4.- PROBLEMATICA ACTUAL ENTORNO A LAS RESINAS EPOXI DESTINADAS A ENTRAR EN CONTACTO CON ALIMENTOS.....	36
4.1.- Bisfenoles y sus diglicidil éteres.....	36
4.2.- m-Xylylenediamina.....	40
4.3.- Productos de reacción epoxi-amina.....	41
5.- EPILOGO.....	43

ANALITICA.....	45
1.- Instrumentación.....	47
2.- Reactivos.....	48
3.- Control de bisfenoles residuales en resinas epoxídicas.....	50
3.1.- Resumen.....	50
3.2.- Procedimiento.....	51
3.2.1.- Condiciones cromatográficas.....	51
3.2.2.- Rectas de calibrado.....	52
3.2.3.- Preparación de las soluciones de resinas epoxi no curadas.....	55
4.- Control de BADGE y m-XDA en sistemas epoxi-amina.....	57
4.1.- Resumen.....	57
4.2.- Procedimiento.....	58
4.2.1.- Condiciones cromatográficas.....	58
4.2.2.- Rectas de calibrado.....	59
4.2.3.- Tratamiento de los sistemas epoxi-amina.....	60
4.2.4.- Cálculos.....	61
4.2.5.- Precisión cromatográfica (se incluye la de la derivatización en el caso de la m-XDA).....	62
4.2.6.- Recuperación y precisión del método....	63
4.2.7.- Límites de detección.....	64

5.- Identificación de los productos resultantes de la derivatización de la m-XDA con fluorescamina.....	64
5.1.- Resumen.....	64
5.2.- Procedimiento.....	64
5.2.1.- Derivatización pre-columna.....	64
5.2.2.- Análisis cromatográfico.....	65
5.2.3.- Espectrometría de masas.....	65
6.- Determinación de aminas terciarias en sistemas BADGE/m-XDA de relación equivalente 1:3.....	66
6.1.- Resumen.....	66
6.2.- Confirmación del mecanismo de reacción.....	67
6.3.- Procedimiento.....	68
6.3.1.- Condiciones espectrofotométricas.....	68
6.3.2.- Recta de calibrado.....	69
6.3.3.- Precisión del método.....	69
6.3.4.- Estudio de interferencias.....	70
6.3.5.- Cinética.....	71
6.3.6.- Preparación de la muestra.....	71
7.- Determinación de aminas secundarias en sistemas BADGE/m-XDA de relación equivalente 1:3.....	72
7.1.- Resumen.....	72
7.2.- Cálculo.....	73
8.- Determinación de niveles traza de BADGE en simulantes acuosos de alimentos.....	73
8.1.- Resumen.....	73

8.2.- Procedimiento para detectar bajos ppb de	
BADGE en los simulantes acuosos.....	74
8.2.1.- Preparación de la muestra.....	74
8.2.2.- Recuperación y precisión del método....	75
8.2.3.- Límite de detección del método.....	75
9.- Control de calidad de resinas epoxídicas destinadas al	
revestimiento de tanques de productos alimenticios.....	76
9.1.- Resumen.....	76
9.2.- Cubetas utilizadas.....	76
9.3.- Migración global.....	77
9.4.- Migración específica.....	77
10.- Identificación de los productos de degradación del	
BADGE, así como de las impurezas existentes en BADGE	
comercial.....	78
10.1.- Resumen.....	78
10.2.- Caracterización de bisfenol A y su diglicidil	
éter por RP-HPLC-TSP-MS.....	78
10.3.- Impurezas del BADGE.....	80
10.4.- Productos de hidrólisis del BADGE.....	81
11.- Identificación de los productos de degradación del	
BFDGE, así como de los isómeros presentes en BFDGE	
comercial.....	82
11.1.- Resumen.....	82
11.2.- Caracterización de bisfenol F y su diglicidil	
éter por RP-HPLC-TSP-MS.....	83
11.3.- Isómeros del BFDGE.....	83

11.4.- Productos de hidrólisis del BFDGE.....	85
12.- Estudio cinético de degradación de BADGE y BFDGE en simulantes acuosos de alimentos.....	85
12.1.- Resumen.....	85
12.2.- Procedimiento.....	85
 DISCUSION.....	 89
 1.- Control de bisfenoles residuales en resinas epoxídicas.....	 91
2.- Control de BADGE y m-XDA en sistemas epoxi-amina.....	91
3.- Identificación de los productos resultantes de la derivatización de la m-XDA con fluorescamina.....	92
4.- Determinación de aminas terciarias en sistemas BADGE/m-XDA de relación equivalente 1:3.....	95
5.- Determinación de aminas secundarias en sistemas BADGE/m-XDA de relación equivalente 1:3.....	95
6.- Determinación de niveles traza de BADGE en simulantes acuoso de alimentos.....	96
7.- Control de calidad de resinas epoxídicas destinadas al revestimiento de tanques de productos alimenticios....	97
7.1.- Cubetas utilizadas.....	97
7.2.- Migración global.....	97
7.3.- Migración específica.....	98

8.- Identificación de los productos de degradación del BADGE, así como de las impurezas existentes en BADGE comercial.....	99
8.1.- Caracterización de bisfenol A y su diglicidil éter por RP-HPLC-TSP-MS.....	99
8.2.- Impurezas del BADGE.....	100
8.3.- Productos de hidrólisis del BADGE.....	102
9.- Identificación de los productos de degradación del BFDGE, así como de los isómeros presentes en BFDGE comercial.....	104
9.1.- Caracterización de bisfenol F y su diglicidil éter por RP-HPLC-TSP-MS.....	104
9.2.- Isómeros del BFDGE.....	105
9.3.- Productos de hidrólisis del BFDGE.....	107
10.- Estudio cinético de degradación de BADGE y BFDGE en simulantes acuosos de alimentos.....	108
CONCLUSIONES.....	115
REFERENCIAS.....	121
TABLAS.....	135
FIGURAS.....	157

ABREVIATURAS

ADI: Ingesta diaria admisible

AEP: Aminoetilpiperacina

BADGE: Bisfenol A diglicidil éter

BDMA: Bencildimetilamina

BFDGE: Bisfenol F diglicidil éter

BPA: Bisfenol A

CAS No.: Chemical Abstracts Subject No.

DCH: Diclorhidrina

DDS: Diaminodifenilsulfona

DDSA: Dodenil succínico

DMAE: Dimetilaminoetanol

DMP-30: Tridimetilaminoetilfenol

DPP: Difenilol propano

DSC: Calorimetría diferencial de barrido

ECH: Epiclorhidrina

EDA: Etilendiamina

EGC: Contenido en grupos epoxi

EI: Electronic impact

ETA: Etilentriamina

FT-IR: Espectrofotómetro infrarrojos de Transformada de Fourier

HHPA: Hexahidroftálico
ID: Internal diameter
IPD: Isoforonadiamina
LMS: Límite de migración específica
MA: Maleico
MDA: 4,4'-metilendianilina
MG: Límite de migración global
mn: minutos
MPD: meta-Fenilendiamina
m-XDA: meta-Xylylenediamina
nm: nanómetros
Pa: Pascales
PMDA: Pirometílico
QM: Límite de composición
RP-HPLC: Cromatografía de líquidos de fase reversa
s: segundos
SEO: Sociedad Española de Oxígeno
TDI: Ingesta Diaria Tolerable
TETA: Trietilentetramina
TMA: Trimetílico
TSP-MS: Espectrometría de masas con interface de Thermospray
UV: Ultravioleta

INDICE DE TABLAS

TABLA 1.- Valores teóricos de algunas resinas epoxi.

TABLA 2.- Valores típicos de resinas epoxi.

TABLA 3.- Reacciones del grupo epoxi.

TABLA 4.- Reacciones del grupo hidroxilo.

TABLA 5.- Cuadro sinóptico de las reglamentaciones nacionales de los Estados Miembros.

TABLA 6.- Estudios aconsejados para la incorporación de una nueva sustancia a la lista positiva (Junio de 1990).

TABLA 7.- Condiciones de prueba (duración (t) y temperatura (T)) a elegir en función de las condiciones de contacto en el uso real.

TABLA 8.- Parámetros de las rectas de calibrado ($y = a + b \cdot x$) de 4 puntos duplicados en el rango de concentraciones descrito.

TABLA 9.- Resultados de los experimentos de recuperación.

TABLA 10.- Resultados de las determinaciones de niveles residuales de BADGE y m-XDA libres en resinas epoxi curadas.

TABLA 11.- Parámetros de la recta de calibrado de N,N-dimetilbencilamina para 5 puntos en el rango descrito. Y nivel de aminas terciarias, expresadas como N,N-dimetilbencilamina, en formulaciones epoxi-amina de relación equivalente BADGE/m-XDA de 1:3.

TABLA 12.- Estudio de interferencias. Respuesta relativa a aminas terciarias. Aminas: primaria= m-XDA, secundaria= N-metilbencilamina, terciaria= N,N-dimetilbencilamina, alifática= trietilamina y aromática= dimetilanilina.

TABLA 13.- Cálculo del nitrógeno correspondiente a aminas secundarias.

TABLA 14.- Resultados de la recuperación de BADGE en los tres simulantes acuosos.

TABLA 15.- Resultados de la migración global.

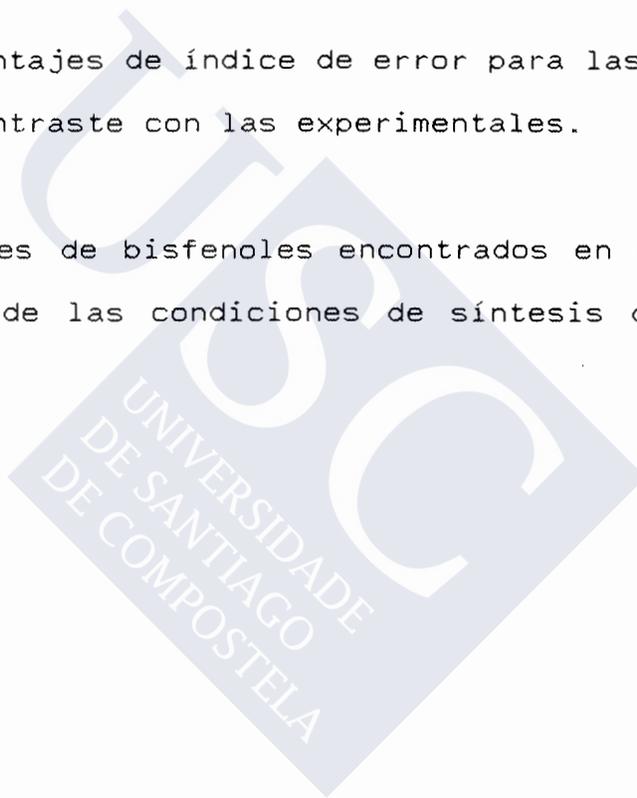
TABLA 16.- Resultados de la migración específica (2.575 dm² y 125 ml).

TABLA 17.- Vida media de los diglicidil éteres en las condiciones descritas.

TABLA 18.- Factor pre-exponencial y energía de activación para las distintas cinéticas según la ley de Arrhenius.

TABLA 19.- Porcentajes de índice de error para las cinéticas predichas por contraste con las experimentales.

TABLA 20.- Niveles de bisfenoles encontrados en el proceso de optimización de las condiciones de síntesis de resinas epoxi.



INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.- Reticulación de las resinas: Idealización de la formación de redes.

FIGURA 2.- Curado catalítico.

FIGURA 3.- Curado con anhídridos.

FIGURA 4.- Símbolo para materiales destinados a entrar en contacto con alimentos.

FIGURA 5.- Resultados de la evaluación de monómeros.

FIGURA 6.- Cubeta para ensayos de migración con alimentos líquidos de la FDA.

FIGURA 7.- Cubeta para ensayos de migración con alimentos sólidos de la FDA.

FIGURA 8.- Cubeta de ensayos de migración del proyecto PIRA.

FIGURA 9.- Eurocell.

FIGURA 10.- Soportes para piezas de plásticos en ensayos de migración.

FIGURA 11.- Célula Maturi.

FIGURA 12.- Estructuras moleculares de los bisfenoles y sus diglicidil éteres.

FIGURA 13.- Cromatograma de una mezcla estándar de, en orden de elución, bisfenol F, bisfenol A, 3 isómeros del BFDGE y BADGE.

FIGURA 14.- Rectas de calibración: (a) bisfenol F, (b) bisfenol A, (c) el conjunto de los isómeros de BFDGE y (d) BADGE.

FIGURA 15.- Rectas de calibrado en las segundas condiciones cromatográficas descritas: (a) bisfenol F y (b) bisfenol A.

FIGURA 16.- Cromatograma de la mezcla de reacción LAB 795 antes de la reacción.

FIGURA 17.- Cromatogramas de la mezcla de reacción LAB 795 curada en distintas condiciones: (a) 2 días-120 °C, (b) 20 minutos-200 °C y (c) 30 minutos-160 °C.

FIGURA 18.- Rectas de calibrado para BADGE y m-XDA.

FIGURA 19.- Cromatograma de un patrón de m-XDA derivatizado.

FIGURA 20.- Cromatograma de una muestra de m-XDA derivatizada.

FIGURA 21.- Espectro de masas de iones positivos en modo FAB de formulaciones epoxi-amina de relación equivalente BADGE/m-XDA = 1:3.

FIGURA 22.- Espectro en la región visible derivado de la reacción catalizada por la N,N-dimetilbencilamina.

FIGURA 23.- Cinética de reacción a diferentes concentraciones de N,N-dimetilbencilamina en el rango de calibración.

FIGURA 24.- Cubetas utilizadas.

FIGURA 25.- Curvas de cinética obtenidas experimentalmente y a partir del modelo propuesto.

FIGURA 26.- Representación de los residuales entre el modelo y los datos experimentales.

FIGURA 27.- Cromatograma de la mezcla de reacción m-XDA/fluorescamina.

FIGURA 28.- Espectro de masas del exceso de m-XDA.

FIGURA 29.- Estructuras moleculares de m-XDA, así como las de los productos resultantes tras su derivatización con fluorescamina.

FIGURA 30.- Espectro de masas del producto de reacción de una molécula de m-XDA con una de fluorescamina.

FIGURA 31.- Espectro de masas del producto de reacción de una molécula de m-XDA con dos de fluorescamina.

FIGURA 32.- Recta de calibración del BADGE, que incluye estudio de la linealidad de la respuesta.

FIGURA 33.- Cromatograma de una mezcla de bisfenol A y BADGE: (a) detección de iones negativos para bisfenol A y (b) de iones positivos para BADGE.

FIGURA 34.- Espectro de masas de bisfenol A (modo de detección de iones negativos).

FIGURA 35.- Espectro de masas de BADGE (modo de detección de iones positivos).

FIGURA 36.- Cromatograma de BADGE comercial.

FIGURA 37.- Espectro de masas de la primera impureza (tiempo de retención = 2:21 minutos).

FIGURA 38.- Espectro de masas de la segunda impureza (tiempo de retención = 4:44 minutos).

FIGURA 39.- Espectro de masas del monómero $n=0$ de BADGE (tiempo de retención = 9:45 minutos).

FIGURA 40.- Espectro de masas de la tercera impureza (tiempo de retención = 17:04 minutos).

FIGURA 41.- Espectro de masas de la cuarta impureza (tiempo de retención = 22:28 minutos).

FIGURA 42.- Espectro de masas del monómero $n=1$ de BADGE (tiempo de retención = 25:22 minutos).

FIGURA 43.- Espectro de masas del monómero n=2 de BADGE (tiempo de retención = 37:49 minutos).

FIGURA 44.- Cromatogramas de los productos de hidrólisis de BADGE: (a) en ácido acético al 3%(P/V), 2 horas a 60 °C; (b) en agua destilada, 3 horas a 60 °C; (c) en etanol al 15%(V/V), 4 horas a 60 °C.

FIGURA 45.- Espectros de infrarrojos antes y después de la hidrólisis completa del BADGE.

FIGURA 46.- Espectro de masas del producto de hidrólisis con los 2 anillos epoxi abiertos.

FIGURA 47.- Espectro de masas del producto de hidrólisis con sólo 1 anillo epoxi abierto.

FIGURA 48.- Cromatograma de una mezcla de bisfenol F y BFDGE: (a) detección de iones negativos para bisfenol F y (b) de iones positivos para BFDGE.

FIGURA 49.- Espectro de masas de bisfenol F (modo de detección de iones negativos).

FIGURA 50.- Espectros de masas de los 3 isómeros de BFDGE (modo de detección de iones positivos).

FIGURA 51.- Cromatograma de gases de BFDGE comercial.

FIGURA 52.- Espectros de masas (EI(+)) de los isómeros del BFDGE.

FIGURA 53.- Espectro de masas de la impureza del BFDGE, que resultó ser BADGE.

FIGURA 54.- Cromatograma de gases de BADGE de alta pureza.

FIGURA 55.- Cromatogramas de los productos de hidrólisis de BFDGE: (a) en ácido acético al 3%(P/V), 2 horas a 60 °C; (b) en agua destilada, 3 horas a 60 °C; (c) en etanol al 15%(V/V), 4 horas a 60 °C.

FIGURA 56.- Espectros de infrarrojos antes y después de la hidrólisis completa del BFDGE.

FIGURA 57.- Espectro de masas del producto de hidrólisis con los 2 anillos epoxi abiertos.

FIGURA 58.- Espectro de masas del producto de hidrólisis con sólo 1 anillo epoxi abierto.

FIGURA 59.- Cocientes entre las constantes de velocidad K_1 y K_2 para el BADGE y el BFDGE (obtenidas según la ley de Arrhenius) frente a la temperatura de hidrólisis.

FIGURA 60.- Cocientes entre las constantes de velocidad K_1 -BADGE/ K_1 -BFDGE y K_2 -BADGE/ K_2 -BFDGE frente a la temperatura de hidrólisis.

FIGURA 61.- Cromatograma de 400 ppb de BADGE y BFDGE en plena hidrólisis.



A mis padres



INTRODUCCION



1.- PROLOGO:

GAIRESA es una empresa creada en el año 1980 que se ha dedicado por entero al desarrollo de la formulación y puesta a punto de sistemas plásticos líquidos para la construcción, obras públicas, ingeniería civil, industria naval, etc. Como productos básicos utiliza las resinas epoxídicas, acrílicas y de poliuretano; fabricando impermeabilizantes, adhesivos, resinas para laminados, inyección de fisuras (en el hormigón básicamente), pavimentos industriales de altas solicitudes mecánicas y/o químicas, etc.

Las resinas epoxídicas, que son las que más ha desarrollado, constituyen un amplio capítulo de posibilidades por la gran gama de aplicaciones que de ellas derivan. GAIRESA ha trabajado activamente en la investigación y fabricación de fórmulas derivadas de ellas, llevando a cabo importantes obras de reparación en las diferentes áreas arriba mencionadas y utilizando siempre su propia tecnología. Una resina epoxídica está básicamente constituida de la propia resina y de un endurecedor (producto éste último fabricado para uso interno por GAIRESA). No existen fabricantes nacionales de resina y su suministro está controlado por las grandes compañías multinacionales: la Shell, la Ciba, Dow Chemical...

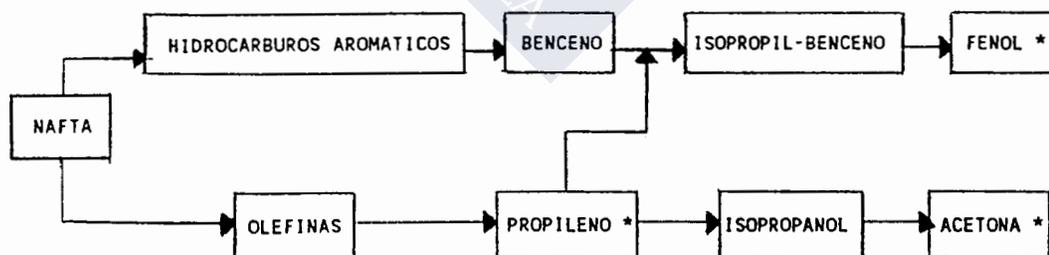
Las resinas epoxi generalmente necesitan para su completo endurecimiento, además del correspondiente

reactividad y la generación de sistemas de alta viscosidad. Es por ello que se piensa que una resina epoxídica alifática hidroxilada cumpliría perfectamente con el tandem REACTIVIDAD-COMPATIBILIDAD ECOLOGICA. Y podría ser de utilidad en la fabricación de revestimientos interiores de tanques destinados a contener alimentos y bebidas para consumo humano (bebidas alcohólicas, refrescos, vinagre, aceite...).

2.- QUIMICA Y FABRICACION DE LAS RESINAS EPOXI (comunicación personal de Senén Paz Abuín):

2.1.- Materias primas:

Las resinas epoxi más comúnmente empleadas (en un 95%) son las basadas en epiclorhidrina (ECH) y difenilol propano o bisfenol A (DPP o BPA). Ambas materias primas provienen del cracking catalítico del petróleo, que en esquema se puede sintetizar como sigue:



* = Materias primas

2.1.1.- Síntesis de la ECH:

Etapas:

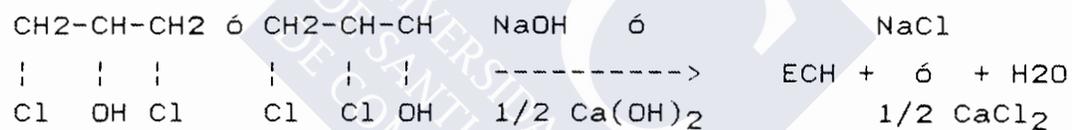
- Sustitución de un H por el Cl a temperatura elevada en el propileno:



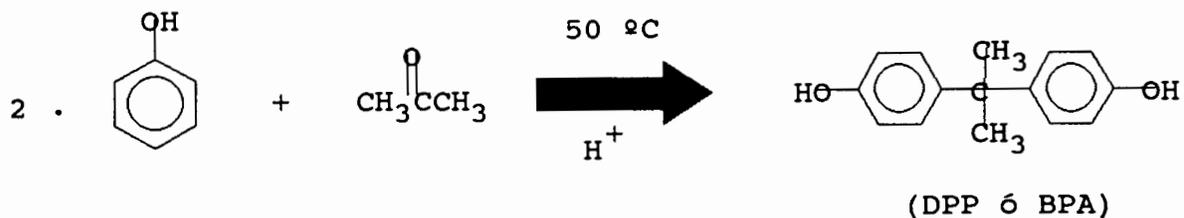
- Hidrólisis en medio de ácido HClO:



- Formación del anillo epoxi por acción del Ca(OH)₂ o de NaOH:



2.1.2.- Síntesis del DPP ó BPA:



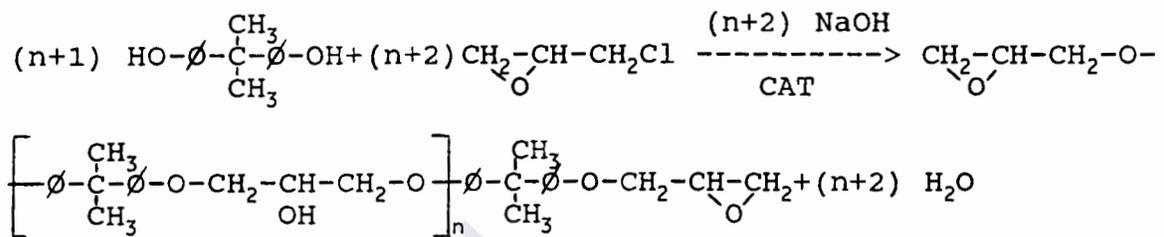
Para la fabricación de resinas epoxi se precisa un contenido en el isómero PP' superior al 96% con el fin de obtener rendimientos adecuados.

2.2.- Procesos de fabricación:

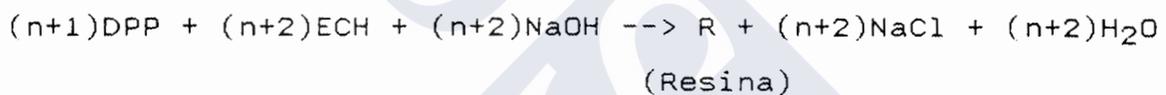
Se pueden resumir con la reacción entre DDP y ECH en medio alcalino y en proporciones variables según el grado de polimerización que se desee obtener. La ECH se emplea en exceso sobre la teórica para evitar la formación de difenoles de cadena larga y para que actúe como medio de reacción.

2.2.1.- Proceso en una etapa (Britton y Slagh, 1945; Boese, 1948; Castan, 1948):

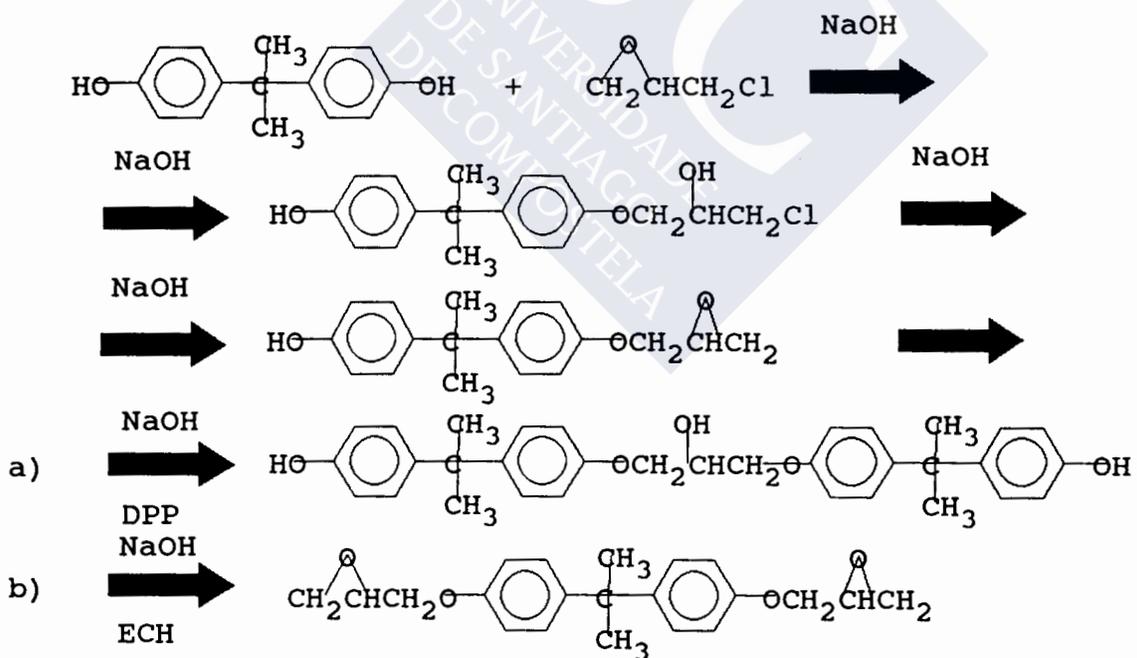
Reacción general:



que de forma esquemática se puede representar según:



Los pasos intermedios son:

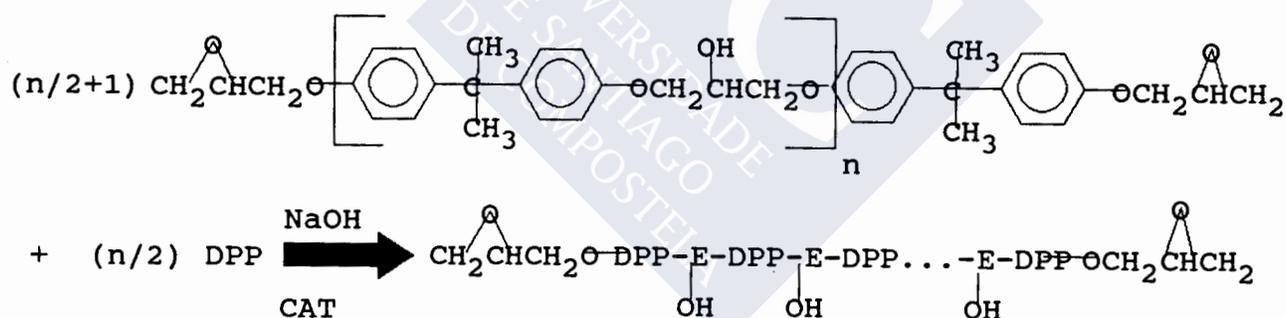


Las resinas con "n" bajos y, por tanto, bajo peso molecular son líquidos transparentes de viscosidades superiores incluso a 10 Pa·s (100 poise).

Al aumentar "n" se produce un alargamiento de la cadena, obteniéndose resinas de pesos moleculares más elevados. Estas resinas ya son sólidos transparentes de aspecto quebradizo.

2.2.2.- Proceso en dos etapas (Greenlee, 1952; Greenlee, 1952; Pezzaglin, 1958):

Se emplea para fabricar resinas de pesos moleculares más elevados. Se parte de una resina líquida (obtenida como antes comentado), la cual se hace reaccionar con DPP y NaOH según la siguiente reacción:



En el caso de las resinas producidas en una sola etapa, "n" puede tomar cualquier valor; mientras que, en las resinas producidas en dos etapas, "n" sólo puede tomar valores pares.

El peso molecular de la resina producida depende, como puede observarse, del valor de "n", es decir, de la relación molar ECH/DPP utilizada.

En la tabla 1 se muestran los valores teóricos que se obtendrían. En la práctica, los valores son algo diferentes debido a la complejidad de las reacciones ECH/DPP (tabla 2).

2.3.- Estudio de la estructura de una molécula:

Como puede deducirse de lo anteriormente expuesto, las resinas epoxi no son compuestos químicos puros, sino una mezcla de distintas moléculas con diferentes grados de polimerización. La mayoría de las moléculas poseen dos anillos epoxi terminales y una estructura normalmente lineal. No obstante, una cierta proporción de moléculas sólo tendrá un grupo epoxi terminal, con una clorhidrina en el otro extremo. También puede existir un cierto porcentaje de moléculas ramificadas. Tanto éstas como las anteriores alteran las propiedades del producto reticulado por lo que se intenta que la proporción sea mínima.

A la vista de la fórmula general de una molécula de resina, se pueden citar una serie de propiedades de estos productos:

1.- Existencia de enlaces C-C y C-O-C (éter) que son reconocidos como los más estables dentro de la química

orgánica. Esto hace esperar una gran resistencia química al agua, disolventes, álcalis...

2.- Grupos OH y epoxi, altamente reactivos, que podrán ser puntos de actividad en reacciones de polimerización tridimensional.

3.- Separación espacial entre los grupos reactivos lo que supone tenacidad y flexibilidad en el polímero reticulado.

4.- Naturaleza polar, lo cual favorecerá la adhesión.

Como se ha mencionado anteriormente, las resinas epoxi no son compuestos cuya aplicación se haga directamente. Es necesaria una reticulación de estas moléculas lineales por medio de una reacción química con productos denominados agentes de curado.

Antes de describir los mecanismos de curado, estudiaremos la estructura de una molécula sin reticular, de la cual van a depender sus propiedades físicas y químicas, la elección del agente de curado y las propiedades del producto una vez reticulado.

Dos de las características más importantes de una resina son:

- Distribución de pesos moleculares.
- Funcionalidad.

La distribución de pesos moleculares se determina hoy día por GPC (Gel Permeation Chromatography) empleando tetrahidrofurano como disolvente y fase móvil y un detector de índice de refracción.

La funcionalidad será el número de grupos reactivos que posee la molécula, de la que dependerán las propiedades físicas y químicas, tanto de la resina como del sistema final.

2.3.1.- Propiedades físicas y químicas de las resinas epoxi:

Las propiedades suministradas por los fabricantes en forma de especificaciones de venta son:

- Contenido en grupos epoxi (EGC).
- Viscosidad.
- Color.
- Cloro saponificable e hidrolizable (sólo en algunos casos).

Otras propiedades que pueden determinarse son la densidad, punto de reblandecimiento, contenido en grupos OH, punto de inflamación, materia volátil, solubilidad en diversos disolventes...

2.4.- Reticulación:

2.4.1.- Reacciones de curado de resinas epoxi (Seeger y Tomcufcik; Seeger y Tomcufcik; Paquin; Pepis y Yuska; Farbwerke Hoeschst; General Mills; McClellan; Albert; Bayer; Dynamit Nobel; Belanger; Johnson; Delmonte y Dewar):

Las resinas epoxi por sí solas no tienen aplicación práctica. Es necesario convertirlas en un polímero entrecruzado duro y tenaz. Este entrecruzamiento se lleva a cabo por medio de unos compuestos químicos denominados agentes de curado, de reticulación o endurecedores que denominaremos EPIKURES.

Debido a la estructura de las resinas, la reticulación se puede llevar a cabo de dos formas:

- A través del anillo epoxi.
- A través de los grupos OH-.

Estos grupos se pueden considerar los puntos activos de la molécula de resina y pueden reaccionar con multitud de reactivos como puede observarse en las tablas 3 y 4.

El curado o endurecimiento es provocado por una reacción irreversible, formando una red tridimensional y entrecruzada, bien a través del anillo, o bien del grupo OH.

Los agentes de curado se pueden dividir en 2 tipos:

1.- Catalíticos (Bertozzi; Geigy; Green): promueven una autopolimerización de las moléculas de resina sin participar en la reacción.

2.- Endurecedores o agentes de curado propiamente dichos (Ingberman y Walton, 1958; Bayer; Sytine-Gorkova): actúan como monómeros en la reacción de polimerización. Esta reacción puede verse en esquema en la figura 1.

2.4.2.- Agentes reticulantes:

1.- Catalíticos: Actúan abriendo el anillo epoxi, originando un ion capaz de atacar a otro anillo o grupo reactivo e iniciando la polimerización.

Ejemplos típicos lo constituyen las aminas terciarias (bases de Lewis): DMAE (dimetilamino etanol), BDMA (bencildimetilamina) y el DMP-30 (tridimetilaminoetilfenol). También se usan las aminas terciarias como acelerantes de otros agentes de curado como aminas primarias, ácidos o anhídridos (figura 2). Igualmente se emplean como catalizadores los ácidos de Lewis como el BF₃ (figura 2).

2.- Agentes de curado:

2.1.- Poliaminas (Delmonte y Dewar; Belanger): Las más empleadas son las poliaminas alifáticas del tipo NH₂-(CH₂-CH₂-NH)_n-CH₂-CH₂-NH₂, EDA, ETA o TETA.

Las aminas aromáticas son menos reactivas y es necesario el uso de temperatura para que se produzca la reacción de curado, a no ser que formen aductos. Al igual que las alifáticas, la reacción es exotérmica. Las más empleadas son la MDA (4,4'-metilendianilina), DDS (diaminodifenilsulfona) y MPD (metafenilendiamina) o mezclas de las mismas.

También se emplean aminas cicloalifáticas como el AEP (aminoetilpiperacina), o como la metanodiamina o la IPD (isoforonadiamina).

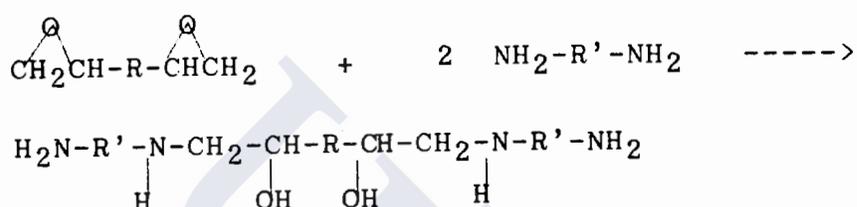
Conviene observar que las poliaminas como tales, al igual que las poliamidas, pueden presentar problemas de manipulación en forma de irritación de la piel y de los ojos. También tienden a producir efluorescencia, fenómeno que tiene lugar en la película una vez curada, que consiste en la formación de sales por reacción con el CO_2 de la atmósfera. Una forma de reducir este fenómeno es permitir que la mezcla de resina y agente de curado envejezca durante algunas horas antes de la aplicación. Un método alternativo y más adecuado consiste en emplear, en lugar de aminas, amidas, poliaminas o poliamidas, un aducto de las mismas...

Los aductos son compuestos estables formados por la reacción de dos moléculas de amina/poliamina o amida/poliamida con una molécula de resina.

Los aductos pueden ser de 2 tipos: aislados e "in situ". Los primeros se preparan adicionando la resina en

solución a una solución de amina (no al contrario), a temperatura ambiente y con agitación durante varias horas. Una vez completada la reacción, el exceso de aminas y disolventes se destila, bien sea a vacío o con aplicación de vapor.

La reacción en esquema se puede representar como sigue:



quedando el aducto en disposición de reaccionar con otras moléculas de resina a través de los H amínicos o bien a través de los grupos OH.

Los aductos aislados son generalmente sólidos. Para mezclarlos con las resinas se disuelven previamente.

Los aductos "in situ" se preparan de forma similar. En este caso es necesario el cálculo exacto de las proporciones, ya que no se evacúa el exceso de amina. Una vez finalizada la reacción, sólo debe quedar en solución un ligero exceso de amina.

En el caso de emplearse poliamidas o aductos de las mismas, la tendencia a la eflorescencia es menor que con las

aminas, lo cual hace innecesaria la técnica de envejecimiento. La relación de mezcla resina/amida o aducto es menos crítica que con las aminas o sus aductos, pudiendo variarse dentro de ciertos límites.

2.2.- Poliamidas (Sytine-Gorkova; Feltzin et al., 1964; Burge y Brown, 1962; Anderson, 1960): El H de las amidas es débilmente reactivo frente al anillo epoxi. Más que las poliamidas se emplean las poliaminoamidas, es decir, el producto de reacción entre un ácido y una poliamina, siendo el grupo amino el que proporciona la reactividad.

Las películas curadas con amidas, poliamidas o aductos de las mismas tienen mayor tiempo de vida útil que en el caso de las aminas. Proporcionan mayor flexibilidad y resistencia al agua, así como una resistencia química algo inferior. Presentan buenas propiedades de humectación, siendo en ocasiones preferible dispersar el pigmento en el aducto más que en la misma resina.

2.3.- Ácidos/Anhídridos (Karpman; Thiokol Chemical Co.; Kiselev et al., 1962; Medvedeva et al., 1965): Los ácidos inorgánicos sobre todo el fosfórico reaccionan con las resinas a temperatura ambiente con gran rapidez. Suelen emplearse como catalizadores en reacciones de resinas epoxi con resinas fenólicas. En el caso de ácidos orgánicos, la reacción transcurre a través de la apertura del anillo epoxi, creándose un hidroxilo que reacciona con otro anillo epoxi.

En el caso de los anhídridos, la reacción es más compleja, dependiendo de la temperatura, cantidad de anhídrido, de ácido libre, grupos OH... En ausencia de acelerador, el anhídrido (figura 3) reacciona con el grupo OH, abriéndose y generando un éster y un ácido que reacciona con el anillo. Los acelerantes ácidos favorecen la esterificación y los básicos la esterificación.

Los anhídridos más empleados son los acíclicos (DDSA, dodecilo succínico; MA, maleico; HHPA, hexahidroftálico; MTHPA, metil tetra hidroftálico; TMA, trimetílico; PMDA, pirometílico...) y las mezclas de los mismos.

3.- SITUACION DE LOS MATERIALES DESTINADOS AL ENVASE DE ALIMENTOS:

3.1.- Perspectiva de la problemática entorno a estos materiales:

Una de las principales razones para el uso de material destinado al envase de alimentos es la prevención de la contaminación biótica de los alimentos, así como de su polución por metales pesados en el caso de recubrimientos de recipientes metálicos (aumentando la inercia de las interacciones envase-alimento). Sin embargo, este material puede ser a su vez fuente de contaminación abiótica debido a la migración de sustancias químicas desde éste a dichos

alimentos. La extensión y la naturaleza de esta migración dependen de muchos factores, entre los que se encuentran incluidos: el tipo de alimento, el tipo de envase, el tiempo de contacto, la temperatura de almacenamiento y, probablemente también, el grado de penetración del producto alimenticio en el revestimiento que lo protege. El número de polucionantes que pueden aparecer de esta forma es enorme. Es importante, por lo tanto, tener en perspectiva esta potencial causa de polución (Bell, 1982). Para controlar este tipo de materiales, la Directiva de la Comisión de la Comunidades Europeas de 9 de Junio de 1980 (80/590/CEE) les asigna ya un símbolo que debe acompañar a todo tipo de objetos destinados a entrar en contacto con productos alimenticios (figura 4).

La tabla 5 muestra la diversidad de exigencias de las distintas reglamentaciones nacionales dentro de la CEE en materia de envasado alimentario. Esta gran diversidad de exigencias nacionales es el primer obstáculo a la aplicación del Tratado de Roma, cuyo artículo 30 afirma el principio de libre circulación de mercancías. El trabajo de armonización europea, que se ha puesto en marcha hace una quincena de años (concretamente en 1976), debe pues englobar todos los puntos particulares de cada una de las reglamentaciones nacionales cuando sea posible. Allá donde hubiese divergencias, es necesario definir reglas y criterios de trabajo científicos indiscutibles, a los cuales los expertos

científicos de los Estados Miembros puedan sumarse. La supra-reglamentación europea debe pues ser más precisa y detallada que la de cada uno de los Estados Miembros. Así se llegó a establecer listas positivas para las sustancias migrantes (Feigenbaum y Rossi, 1991).

3.2.- Listas positivas:

3.2.1.- Principio de la lista positiva:

Toda sustancia inscrita en la lista positiva está autorizada; eventualmente con restricciones de empleo. Estas restricciones tratan de garantizar la salud de los consumidores, limitando esencialmente el nivel de migración de los constituyentes del envase al alimento contenido. Esta migración tiene siempre lugar, cualquiera que sea la naturaleza del material. El objetivo de la reglamentación es definir límites de migración en los casos siguientes:

- cuando las sustancias susceptibles de migrar a los alimentos sean tóxicas en las condiciones de utilización de los materiales de envasado (es decir, en muy pequeñas concentraciones), la reglamentación impone un límite de migración específica (LMS) para cada una de ellas;

- cuando los polucionantes potenciales no sean tóxicos en las condiciones de uso de estos materiales, una Directiva fija en 60 mg/Kg de alimento la cantidad máxima de

sustancias que un material puede ceder. Este límite, conocido como límite de migración global (MG), corresponde a la suma de migraciones específicas de todos los constituyentes del envase. Esta disposición se define en la Directiva 90/128/CEE.

- En ciertos casos, se fijan concentraciones máximas de sustancias tóxicas en el material: son los límites de composición (QM).

La lista positiva contiene así un cierto número de sustancias que pueden ser provisionalmente utilizadas a nivel nacional. Esto se justifica por el hecho de que para estas sustancias las informaciones de que se disponen son todavía incompletas. De aquí a algunos años, los expedientes sobre su comportamiento se completarán y, o bien serán definitivamente inscritas, o bien eliminadas.

3.2.2.- Establecimiento de la lista positiva:

Varias etapas sucesivas son necesarias:

1.- Inventario de las sustancias utilizadas en la industria: Este inventario es realizado a partir de dos fuentes que son las autoridades de los Estados Miembros y las federaciones industriales europeas.

Hace algunos años, los industriales eran más reticentes a transmitir tales informaciones. Este espíritu ha en gran medida revertido en numerosos sectores por varias razones:

- los industriales se han dado cuenta de que la ausencia de reglamentación era sinónimo de jungla donde todos los abusos proteccionistas estaban permitidos;

- los industriales agroalimentarios comienzan a ejercer presiones sobre los fabricantes de material de envasado para obtener garantías de calidad de sus productos. La conformidad de estos materiales a la reglamentación europea se ha convertido hoy en criterio de calidad;

- el tercer factor está ligado a la estructura de la industria. Aunque el temor de divulgar información sobre el saber-hacer de una sociedad ha podido molestar a los industriales; hoy, en la mayoría de los casos, los productores de materiales se han habituado a ver sus productos en listas con otros. Quienes producen aditivos para venderlos a los fabricantes de materiales de envasado son los más inclinados a comunicar información sobre sus sustancias, pues su inscripción en listas positivas es para ellos un criterio comercial.

La lista de monómeros de plásticos contaba con 540 sustancias, la de aditivos con 800, en Diciembre de 1989. En el futuro, estas cifras evolucionarán al alza y, además, cada lista corresponderá a un cierto número de sustancias específicas. Los criterios científicos no son evidentemente los mismos según se trate de monómeros, aditivos

tecnológicos, o para las futuras listas: de siliconas, de barnices, de resinas epoxi...

2.- Inscripción en la lista positiva: La CEE, que recibe los informes, consulta al Comité Científico de la Alimentación Humana, que encarga el trabajo a un pequeño comité de expertos científicos que se reúne en Bilthoven, en los Países Bajos, en un centro nacional de estudios para la protección de la salud pública, el RIVM. Una sustancia es evaluada cuando este comité de expertos ha podido emitir una opinión científica sobre la incidencia de su utilización en la salud de los consumidores. La figura 5 presenta los resultados de estas evaluaciones hasta la fecha de Diciembre de 1989, para los monómeros (directiva adoptada) y para los aditivos (proyecto de directiva). Un gran número de sustancias no ha todavía sido evaluado. En la casi totalidad de los casos, esta no-evaluación se debe al retraso de la industria, que no ha completado aún los expedientes de sus sustancias. Los criterios que permiten la evaluación de una sustancia han sido ya completados (decisión del Comité Científico de la Alimentación Humana del 19 de Mayo de 1990).

3.3.- Los criterios toxicológicos y la exposición de los consumidores:

Hasta este año 1991, los criterios eran prácticamente de orden exclusivamente toxicológico. El comité de expertos internacional, al cual se sometía el dossier, apreciaba ante todo el impacto sobre la salud humana derivado de la ingestión de esa sustancia por el hombre, independientemente de su comportamiento en los materiales de envasado. Un informe toxicológico permitía establecer una Ingesta Diaria Admisible (ADI), o más exactamente, en el caso de los envases, de una Ingesta Diaria Tolerable (TDI) para diferenciar la ingestión accidental de componentes del envase de la ingestión normal de aditivos del alimento.

Esta TDI se expresa en mg/Kg de peso corporal. La relación entre este dato toxicológico y la migración se establece enseguida como norma general de la manera siguiente: se toma por referencia un consumidor de 60 Kg y se admite que consume cada día el equivalente a 1 Kg de alimento envasado en el material en que se encuentra la sustancia en cuestión. La cantidad máxima que puede ingerir sin peligro es entonces $TDI \times 60$ (60 Kg), que se corresponde con la migración máxima que se puede tolerar por kilogramo de alimento. Y como, por término medio, se puede estimar que 1 Kg de alimento es envasado en 6 dm^2 de material (1 cubo de 1 dm de arista), la migración máxima que se puede tolerar,

es decir el límite de migración específica (LMS), viene dada por la fórmula:

$$\text{LMS} = \frac{\text{TDI} \times 60}{6} = \text{TDI} \times 10 \quad (\text{en mg/dm}^2 \text{ de material})$$

3.4.- Complementariedad entre migración específica y migración global:

Como acabamos de comentar, el límite de migración específica está estrechamente ligado a las propiedades toxicológicas de la sustancia. En cuanto al valor de la migración global, ésta constituye más bien un criterio indirecto: si en un material con una nueva sustancia, la migración global permanece por debajo de su límite, se puede esperar que su empleo no entrañará un aumento excesivo de otras migraciones.

La complementariedad de estos dos criterios puede ilustrarse con el ejemplo siguiente: imaginemos el caso de un aditivo utilizado en muy pequeña cantidad y con solo una ligera tendencia a migrar, pero cuyo empleo conduzca a una importante modificación de las propiedades físico-químicas del material, como es la porosidad. Una gran porosidad podría acrecentar la migración de otros constituyentes del material de envasado. La nueva sustancia, aún teniendo una débil migración específica, puede conducir a una migración

global inaceptable. Los dos criterios son pues necesarios y complementarios.

Para resumir, se puede decir que la migración específica representa el impacto directo de esa sustancia sobre la salud pública, mientras que la migración global representa:

- la adulteración de los alimentos;
- la incidencia de una sustancia sobre la migración de otras sustancias, eventualmente tóxicas, del material; es pues un criterio indirecto de apreciación del efecto de una sustancia sobre la salud de los consumidores;
- una imagen del comportamiento del material en las condiciones del contacto con alimentos.

Los inconvenientes de este parámetro (Van Battum y Van Lierop, 1988) son:

- su inespecificidad;
- su susceptibilidad a interferencias, en especial frente a simulantes oleosos;
- la no consideración de migrantes volátiles en el caso de simulantes de naturaleza acuosa;
- el consumo de tiempo;
- la imposibilidad de automatización.

3.5.- Nuevas modalidades de evaluación de monómeros y aditivos:

En Enero de 1993, todos los monómeros y aditivos deben adquirir un status definitivo: su inscripción en la lista positiva o su desaparición de la misma. Esta situación ha llevado al Comité Científico de la Alimentación Humana a codificar de forma precisa toda la información que resulta necesaria para proceder a su evaluación. Al mismo tiempo, la filosofía de evaluación de estas sustancias ha evolucionado hacia una mayor simplicidad de expedientes.

La idea básica del Comité Científico es que, si se establece que la migración es extremadamente pequeña incluso en las peores condiciones que simulan su exposición al consumidor, su inscripción en la lista positiva podrá realizarse a condición de que no presente un cierto número de características tóxicas (mutagenicidad, bioacumulación, etc.), descritas en la tabla 6. El dossier toxicológico completo no se exigirá más que a sustancias capaces de migrar a los alimentos en elevada proporción. Esta evaluación toxicológica reducida no puede considerarse, si no es incluyendo nuevos criterios tales como el comportamiento químico de dicha sustancia durante distintos procesos (es el caso de la conservación), así como del material en cuestión.

Puesto que es el nivel de migración el que determina la envergadura de las informaciones toxicológicas, los estudios de migración deben realizarse en las condiciones en que sea máxima, de tal manera que se consideren todas las aplicaciones del material. Se trata de apreciar la exposición máxima del consumidor en las peores condiciones imaginables, efectuando los ensayos de migración en las condiciones más desfavorables:

- el material se utilizará con su mayor espesor;
- la cantidad de la sustancia a estudiar debe ser la mayor de las posibles en la práctica;
- si la sustancia es susceptible de ser utilizada en diferentes polímeros, con tasas de migración dispares, un muestreo representativo del conjunto de tales materiales debe estudiarse.

Esta nueva andadura puede a veces ser favorable a los industriales en la medida en que pueden ahorrarse un estudio toxicológico completo. Pero, al mismo tiempo, sociedades con antiguos legajos deberán rehacerlos. Estos son los avatares de los periodos transitorios. En contrapartida, se evoluciona hacia una mayor claridad del fundamento de las listas positivas y hacia una mayor protección de la salud pública.

3.6.- Ensayos de migración:

3.6.1.- Cubetas:

La FDA (Food and Drug Administration) propone dos tipos de cubetas para ensayos de migración según que el polímero entre en contacto con productos alimenticios líquidos o sólidos. En el caso de que sean líquidos (Snyder y Breder, 1985; Hollifield et al., 1988), se utilizan viales de vidrio de 40 ml de capacidad y de cierre hermético. El material polimérico se corta en círculos que son agujereados en su centro, de forma que puedan ser ensartados en un cable de acero y separados por pequeñas perlas de vidrio igualmente agujereadas; tendiéndose así a reducir la superficie del espécimen no expuesta al líquido simulador. Tanto las cubetas como los fluidos simuladores han de ser atemperados separadamente en una etapa previa a la realización del test, que se lleva a cabo a temperatura constante en un baño de agua bajo una suave agitación (figura 6). Para alimentos sólidos y semisólidos (Till et al., 1987), se hace uso de un tubo de vidrio que tiene como base una pieza plástica transparente de naturaleza acrílica. El material a ensayar se sitúa sobre esta base entre piezas anulares de teflón y, a continuación, se coloca encima la muestra de alimento bajo

la presión de un pistón asimismo de teflón; consiguiéndose de este modo un correcto contacto polímero-alimento (figura 7).

Como una gran proporción de material de envasado está compuesto de distintas láminas, es esencial realizar el ensayo de migración a partir de la cara del material directamente expuesta al alimento. Lo mejor es utilizar entonces una cubeta de migración diseñada para exponer al simulante solamente la cara del material en contacto real con el alimento. Una de las más utilizadas es la especificada en la norma ASTM F-34-68. El proyecto PIRA (Tice, 1988), que se ocupa de estudiar los ensayos de migración, propone a su vez una nueva cubeta circular, de cierre hermético proporcionado por una barra abrazadera que ejerce una presión uniforme y que facilita, además, su mecanismo de cierre y apertura (figura 8). En el informe EUR 8286 EN de la Comisión de las Comunidades Europeas se propone a su vez una nueva cubeta que se llegó a denominar "Eurocell" (figura 9).

En el caso de simuladores de naturaleza oleosa, Rossi (1981) recomienda dos tipos de soportes (figura 10) según el tamaño de las piezas de polímero que vayan a ser ensayadas. Estos soportes se sumergen, ya con el material polimérico, en recipientes de vidrio de fondo plano y cuello cónico, llenos de aceite de oliva rectificado a la temperatura de ensayo. Todo el conjunto se lleva entonces a la estufa.

En el Proyecto de Norma Española PNE 53-330 se señala que para estos ensayos de migración ha de utilizarse lo que se conoce con el nombre de célula Maturi o un dispositivo similar (figura 11). La célula Maturi está formada por un núcleo en forma de U, fabricado con plancha de acero inoxidable de 10 mm de espesor. Consta además de 2 flancos fabricados del mismo material, pero con un espesor de 3 mm. Entre el núcleo y cada una de las placas se coloca el polímero a ensayar. Todo el conjunto se fija mediante 8 tornillos, formando así un depósito en el que se introduce el líquido simulante. Las medidas de este depósito serán de 100 x 100 x 10 mm. La estanqueidad del sistema se logra mediante una junta apropiada, normalmente de teflón, que se aplica a las 2 caras del centro. El núcleo va rebajado en toda sus superficie (ambos lados) hasta una distancia de 6.5 mm de los bordes.

3.6.2.- Simulantes:

En la Directiva del Consejo de las Comunidades Europeas de 19 de Diciembre de 1985 (85/572/CEE) se indican los simulantes que se deberán utilizar en las pruebas de migración con respecto a distintos productos alimenticios. Estos son:

- agua destilada o agua de calidad equivalente,
- ácido acético al 3%(P/V) en solución acuosa,

- etanol al 15%(V/V) en solución acuosa,
- aceite de oliva rectificado. Cuando por razones técnicas ligadas al método de análisis fuere necesario utilizar otros simulantes, el aceite de oliva deberá sustituirse por una mezcla de triglicéridos sintéticos o por aceite de girasol. Todos han de reunir unas características determinadas.

Dado el mayor poder de extracción del simulante de los alimentos grasos con relación a determinados tipos de productos alimenticios ha de tenerse en cuenta el llamado coeficiente de reducción, por el que ha de dividirse la migración al simulante para referirla al alimento en cuestión.

3.6.3.- Condiciones de ensayo:

Las condiciones de las pruebas de migración se encuentran reflejadas en la tabla 7, recogidas de la Directiva del Consejo de las Comunidades Europeas del 18 Octubre de 1982 (82/711/CEE). Asimismo en la presente Directiva se indica que si, en el uso real, el material u objeto de naturaleza plástica pudiera ser utilizado bajo cualquier condición de duración de contacto y temperatura, las pruebas a efectuarse han de ser únicamente la de 10 días a 40 °C y de 2 horas a 70 °C que convencionalmente se consideran las más duras. Cuando se utilice el simulador de

aceite de oliva rectificado o sus sustitutos, sólo se efectuará la prueba de 10 días a 40 °C.

Si se comprobara que el desarrollo de las pruebas en las condiciones previstas provoca en los materiales u objetos de naturaleza plástica modificaciones físicas u otras que no se produzcan en las condiciones normales o previsibles de uso del material u objeto, las pruebas de migración deberán efectuarse en las condiciones más apropiadas a cada caso concreto.

3.6.4.- Límites de migración:

La Directiva de la Comisión de las Comunidades Europeas de 23 de Febrero de 1990 (90/128/CEE) considera que el límite de migración global constituye una medida de la inercia del material y evita una modificación inaceptable en la composición de los productos alimenticios y, por otra parte, reduce la necesidad de un mayor número de límite específicos de migración o de otras restricciones y proporciona, por tanto, un control eficaz.

Esta Directiva indica, en su artículo 2, que los materiales y objetos plásticos no deberán ceder sus componentes a los productos alimenticios en cantidades que excedan 10 mg/dm² de superficie de material (límite de migración global). No obstante, dicho límite será de 60 mg/Kg de producto alimenticio en los siguientes casos:

- envases o similares de una capacidad no inferior a 500 ml y no superior a 10 L;
- objetos rellenables de superficie en contacto imposible de calcular;
- dispositivos de cierre.

En su artículo 3, señala que sólo los monómeros y otras sustancias de partida enumeradas en las secciones A y B de su Anexo II podrán ser usadas para la fabricación de materiales plásticos, con las restricciones allí especificadas. A partir de su fecha de notificación, la lista de la sección A podrá ser modificada:

- incluyendo sustancias de la sección B según los criterios del Anexo II de la Directiva 89/109/CEE,
- o incluyendo otras nuevas conforme a los criterios del artículo 3 de la Directiva 89/109/CEE.

A partir de Enero de 1993, sólo las sustancias en la sección A podrán ser utilizadas. No obstante, antes del 1 de Enero de 1992, puede decidirse posponer este plazo. De todas formas, estas listas no incluyen todavía las sustancias usadas en la fabricación de, entre otros, resinas epoxídicas.

Los límites de migración específica, según su artículo 4, están expresados en mg/Kg en su Anexo II. No obstante, se expresan en mg/dm² en los mismos casos que en la

migración global, siendo entonces divididos por un factor convencional de 6.

En su Anexo I, señala que cuando se comparen los resultados de las pruebas de migración especificadas en la Directiva 82/711/CEE, deberá aceptarse que el peso específico de todos los simulantes es 1. Posteriormente, habrá que corregir a condiciones reales de uso estos resultados:

$$M = \frac{m \times a_2}{a_1 \times q} \times 1000, \text{ donde:}$$

M: migración en mg/Kg,

m: mg de migrante en las condiciones del test,

a_1 : dm^2 del material en el test,

a_2 : dm^2 del material en condiciones reales de uso,

q: g de alimento en contacto en condiciones de uso.

En el caso de materiales compuestos por varias capas, sólo ha de ponerse en contacto con el simulante la que se expone al alimento durante su aplicación real. Y cuando un material esté destinado a entrar en contacto repetidas veces con productos alimenticios, las pruebas de migración habrán de realizarse 3 veces usando diferentes muestras de un mismo simulante. La conformidad del material se controlará de acuerdo con el nivel de migración de la tercera prueba, si las anteriores no resultan concluyentes.

Si se usan los simulantes acuosos de las Directivas 82/711/CEE y 85/572/CEE, la migración global se lleva a cabo por evaporación del simulante y pesada del residuo. Si se utiliza un simulante oleoso, la migración global se determina por la diferencia de peso del material antes y después del test, teniendo en cuenta que ha de restarse el aceite absorbido por dicho material.

Un material de conformidad con la Directiva 90/128/CEE es aquel que, aunque supere el límite de migración global, lo hace en cantidades no superiores a las siguientes tolerancias analíticas:

- 20 mg/Kg o 3 mg/dm² en el caso de simulantes oleosos,
- 6 mg/Kg o 1 mg/dm² en el caso de los acuosos.

4.- PROBLEMATICA ACTUAL ENTORNO A LAS RESINAS EPOXI DESTINADAS A ENTRAR EN CONTACTO CON ALIMENTOS:

4.1.- Bisfenoles y sus diglicidil éteres:

Bisfenol A (CAS No. 80-05-7) y bisfenol F (CAS No. 620-92-8) son materias primas, junto con la epiclorhidrina (CAS No. 106-89-8), en la síntesis de bisfenol A diglicidil éter (BADGE; CAS No. 1675-54-3) y bisfenol F diglicidil éter (BFDGE; CAS No. 2095-03-6) respectivamente, constituyendo los oligómeros n=0 de las resinas epoxi, donde "n" es el grado de condensación (Henry y Neville, 1982; Kroschwitz,

1987). Las estructuras moleculares de estos compuestos se incluyen en la figura 12.

El grado de toxicidad de los compuestos epoxi depende principalmente de la fracción de grupos epoxi que no ha reaccionado. Los compuestos epoxi son agentes alquilantes y ejercen acciones citotóxicas específicas en tejidos con altos grados de división celular (May, 1988).

Las resinas epoxi tienen una gran cantidad de aplicaciones: acabados de albañilería, marina, aviación...; recubrimientos de tanques, oleoductos, tuberías...; protección de suelos de hormigón, barnices, tintas...; cirugía, prótesis, estomatología...; aditivos de otros productos plásticos derivados del vinilo, acrílico, de gomas naturales y/o sintéticas (Henry y Neville, 1982)...

Nuestro interés se centra ahora en su utilización como revestimiento de latas y tanques donde se almacenan alimentos (Tice y McGuinness, 1987; Tice, 1988). A causa de su toxicidad es necesario controlar los componentes que no hayan reaccionado con el fin de evitar su migración a los alimentos.

El BADGE se encuentra en la lista 7 del informe no. 19 del SCF (Scientific Committee for Food), que incluye sustancias para las cuales existen algunos datos toxicológicos, pero para las cuales una ADI (Admissible Daily Ingest) o TDI (Tolerable Daily Ingest) no pudo ser establecida. Los otros derivados de los bisfenoles,

incluyendo además sus productos de hidrólisis, pueden considerarse contenidos dentro del grupo de fenoles y bisfenoles alcoxilados o hidrogenados de la lista 9, que agrupa sustancias no evaluadas por falta de especificidad. Los grupos deberían ser reemplazados por sustancias individuales de uso real en la actualidad.

El Comité hace notar que, por razones toxicológicas así como de higiene alimentaria, la migración de tales sustancias del envase al alimento debe ser limitada. Por consiguiente, recomienda que el producto final contenga el nivel más bajo posible de monómero libre residual (evitando así, además, que un material bloquee la utilización de un aditivo en otro, donde puede ser tecnológicamente necesario, porque el primero ya agota las posibilidades de su TDI). Reconoce a su vez que deben establecerse prioridades debido al gran número de sustancias a ensayar. Prioridades como: disponibilidad de métodos analíticos, datos de exposición (usos, migración...), datos de hidrólisis...

De estudios de estabilidad del BADGE en simulantes de alimentos, se desprende que se hidroliza fácilmente a 40 °C con una vida-media menor de 2 días (Tice y McGuinness, 1987; Tice, 1988). Es necesario entonces establecer métodos para detectarlo a niveles lo más bajos posibles, pues las condiciones habituales de los ensayos de migración son de 10 días a 40 °C.

La Directiva de la Comisión de las Comunidades Europeas del 23 de Febrero de 1990 establece como límite de migración específica para el BADGE un valor de 0.02 mg/Kg, permitiendo una máxima concentración residual de esta sustancia en el material de 1 mg/Kg.

La ASTM (American Society for Testing and Materials) incluye métodos para la determinación cuantitativa del contenido epoxi de resinas epoxi (D 1652-88). Sin embargo, la GPC (Gel Permeation Chromatography) permite ya una grosera separación de los distintos oligómeros epoxídicos (Heitz, 1970; Eggers y Humphrey, 1971; Kirkland y Antle, 1977; Vivilecchia et al., 1977; Russel, 1988), aunque mejor resolución se alcanza con técnicas de partición en fase reversa (Dark et al., 1974; Van der Maeden et al., 1978; Mestan y Morris, 1984; Noël et al., 1986; Noël et al., 1988). La detección ultravioleta en RP-HPLC es la mejor solución para el control de calidad de las resinas epoxi a causa de su baja selectividad. Crathorne et al. (1986) publicaron un método para la determinación de residuos de BADGE y BFDGE en agua. En este caso, las resinas epoxi se utilizaron para la remodelación de las tuberías de agua del Reino Unido y aparecieron trazas de estos compuestos debido a su incompleta polimerización. Nosotros los determinaremos por RP-HPLC-Fluorescencia por su mayor sensibilidad.

4.2.- m-Xylylenediamina:

Una resina epoxi líquida de bajo peso molecular tiene una estructura derivada de 2 moléculas de epiclorhidrina y 1 molécula de bisfenol A ó F. Pesos moleculares más elevados aumentan la viscosidad de la resina, de tal modo que se obtienen productos sólidos. Sin embargo, estos productos son solubles, fusibles y sin notables propiedades químicas y mecánicas. Para convertirlos en productos insolubles y termoestables, se necesita hacerlos reaccionar con otros intermediarios químicos, denominados agentes de curado. Los compuestos aminados son los más comunes (Kroschwitz, 1987).

Los endurecedores probablemente jueguen un mayor papel en la toxicidad del producto final que la propia resina de base. La m-Xylylenediamina o 1,3-bencenodimetanamina (m-XDA; CAS No. 1477-55-0) es tóxica por inhalación y en contacto con la piel y mucosas. Muchas aminas producen efectos tóxicos en sistemas animales como, por ejemplo, el hígado, los riñones y la médula ósea (May, 1988).

La m-XDA está incluida en la lista 8 del informe 19 del SCF, junto con sustancias para las cuales ninguno o sólo escasos e inadecuados datos están disponibles. La Directiva de la Comisión de las Comunidades Europeas del 23 de Febrero de 1990 establece para ella un límite de migración específica de 0.05 mg/Kg.

Se han escrito muchos artículos (Shepherd, 1982; Bell, 1982; Bieber et al., 1984; Rossi, 1987) sobre el tema de las migraciones envase-alimento. Se aprobaron las condiciones para los ensayos de migración (habitualmente de 10 días a 40 °C), pero es mucho más rápido determinar los niveles residuales de monómero libre en el producto final, como veremos en la parte experimental.

Las técnicas para cuantificar m-XDA a bajos niveles se basan en la detección electroquímica y fluorescente (Baumann y Marek, 1980). Usaremos la última por su mayor simplicidad.

4.3.- Productos de reacción epoxi-amina:

Shechter et al. (1956) estudiaron los diferentes mecanismos de las reacciones epoxi-amina y observaron que siguen 2 pasos:



Hay entonces dos posibilidades. Si se controla la reacción para que transcurra sólo el paso (1), la estructura polimérica es lineal y soluble en solventes orgánicos puesto que no hay formación de aminas terciarias, origen de puntos de entrecruzamiento. Esto ocurre sobre relaciones equivalentes BADGE/m-XDA de al menos 1:2.97. Esta es la relación crítica, determinada por solubilidad en diferentes solventes. Bajo esta relación, el paso (2) tiene lugar para dar estructuras altamente entrecruzadas e insolubles derivadas de las aminas terciarias de alto peso molecular formadas.

Conociendo que las aminas terciarias de alto peso molecular producidas en el paso (2) son infusibles e insolubles y que la formulación epoxi-amina de relación equivalente BADGE/m-XDA de 1:3 da lugar a un material totalmente soluble en tetrahidrofurano, se estudiará la posibilidad de formación de aminas terciarias, aún incluso de bajo peso molecular, en el mecanismo de reacción de esta clase de formulaciones, próximas a la relación crítica BADGE/m-XDA.

La mayoría de las técnicas para determinar aminas terciarias en presencia de primarias y secundarias son en medios acuosos (Blackburn, 1989) o son de baja sensibilidad

para cuantificar aminas terciarias de peso equivalente elevado, como es el caso de la valoración potenciométrica de aminas terciarias en mezclas de aminas con ácido perclórico en fases orgánicas (Gyenes, 1967). Dos métodos más específicos incluyen la condensación catalizada por aminas terciarias de ácido cítrico y anhídrido acético para formar un producto coloreado (Kudoh et al., 1983) y de ácido malónico y anhídrido acético para formar un aducto fluorescente (Thomas, 1975). Esta última reacción se adaptó para la determinación colorimétrica de aminas terciarias en presencia de primarias y secundarias en formulaciones epoxi-amina de relación equivalente BADGE/m-XDA 1:3 disueltas en tetrahidrofurano. Se señalan algunas ventajas.

5.- EPILOGO:

De lo anteriormente expuesto, se puede observar que el problema de la migración de polucionantes del material de envasado a los alimentos es un dominio donde confluyen muchos intereses. Intereses de:

- Empresas fabricantes de estos materiales; que, si son responsables, requerirán estudios tanto de migración como de carácter toxicológico de los materiales que producen previo lanzamiento al mercado. La empresa GAIRESA lo es, de ahí su interés por la financiación de este estudio, que ha ido más allá del mero soporte económico dadas las cualidades del

industrial Sr. D. Senén Paz Abuín que disfruta de la investigación tanto o más que de la pesca. Los resultados ahí están: una óptima colaboración científica Industria-Universidad y la ampliación de la formación del becario que ahora escribe.

- Organismos relacionados con el Ministerio de Sanidad; que pueden financiar la puesta a punto de métodos analíticos sensibles para el control de calidad de los productos del mercado que afectan directamente a la salud del consumidor.

- Consumidores; que ven protegidos sus derechos con una legislación de conformidad con los estudios previos acerca de los productos que consumen.

- Centros de investigación, como las Universidades, que desarrollan infraestructura para abordar temas cada vez más especializados y de coste parejo.

Sería pues interesante una colaboración entre todos para una mejor calidad de vida en éste como en otros aspectos.

ANALITICA



1.- Instrumentación:

- Espectrofotómetro de infrarrojos de transformada de Fourier Perkin-Elmer FT-IR 1720/X
- Calorímetro Diferencial de Barrido Perkin-Elmer DSC/7
- Bomba ternaria de HPLC Spectra Physics SP8700 XR
- Mezclador Spectra-Physics SP8750
- Inyector Rheodine con bucle de 50 μ l
- Detector de fluorescencia Perkin-Elmer PE LS 40
- Integrador de Spectra-Physics SP4290 y software SP WINNER V. 4.00
- Bomba ternaria de HPLC Waters 600 (Waters, división de Millipore, Trappes, Francia)
- Inyector Waters U6K con bucle de 50 μ l
- Interface thermospray de Vestec (Vestec Inc., Houston, Texas, USA)
- Espectrómetro de masas cuadrupolar Nermag R 10-10 L (Delsi-Nermag, Argenteuil, Francia)
- Cromatógrafo de gases Girdel modelo 32
- Espectrofotómetro UV-Visible Hitachi modelo 100-60
- Registrador Hitachi modelo 561
- Cubetas de cuarzo de 1 cm QS-281
- Espectrómetro de masas Kratos MS9/50TC
- Agitador de tubos de Bioblock Scientific. Ref. 94323
- Baño de ultrasonidos Sonorex TK 30

- pHmetro 2002 de Crison
- Calentador Agimatic de Selecta. Ref. 243
- Material de vidrio de Afora

2.- Reactivos:

- Helio N-48 de la SEO (Sociedad Española de Oxígeno) para desgasificar las fases móviles en HPLC
- Helio N-52 de la SEO como fase móvil en el sistema de cromatografía de gases-espectrometría de masas
- Nitrógeno N-48 de la SEO para concentrar a sequedad
- Agua desmineralizada de calidad Milli-Q (Corporación Millipore)
- Acetonitrilo, grado gradiente, de LiChrosolv (MERCK). Ref. 30
- Metanol, grado gradiente, de LiChrosolv (MERCK). Ref. 6007
- Tetrahidrofurano RS para HPLC de Analyticals (CARLO ERBA). Cód. 412452
- Tampón fosfato (1/15 M y pH 8) preparado como sigue:
 - Solución A: 0.9073 g KH_2PO_4 (MERCK, Art. 4873) en 100 ml de agua de calidad Milli-Q
 - Solución B: 11.87 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MERCK, Art. 6580) en 1 L de agua Milli-Q
 - 37 ml de la solución A se mezclan con 963 ml de la solución B, se filtra a través de 0.4 μm (membrana

Poliéster de 47 mm x 0.4 µm de la Corporación Nucleopore) y se ajusta a pH 8 con la solución A

- Cloroformo de LiChrosolv (MERCK). Ref. 2444
- Acetato amónico RP Normapur de Prolabo. Ref. 21-200297

- Carbowax 1000, Alltech. Ref. 5059
- Adenosina (>99%), Fluka AG, Buchs SG. Ref. 01890
- Acetona (99%) de Normasolv (SCHARLAU). Ref. Nv-011
- Trietilamina (>99%), Merck. Ref. 808352
- Acido malónico (99%). Aldrich. Cat. No. M129-6
- Anhídrido acético (>99%). Aldrich. Cat. No. 11.004-3
- N,N-dimetilbencilamina (>99%). Aldrich. Cat. No. 18,558-2. El resto de las aminas fueron obtenidas de Aldrich en calidad de grado analítico.

- Filtro de papel Whatman. Ref. 42
- 2-hidroxietil disulfuro (95%). Aldrich. Cat. No. 17,806-3

- Dietilenglicol. Merck. Art. 803131
- Minicolumnas Sep-Pak C18 de Waters. Part No. 51910
- Etanol absoluto. Merck. Ref. 983
- Acido acético. Merck. Art. 63
- m-Xylylenediamina (99%) de Aldrich. Ref. X120-2
- Fluorescamina de Analyticals (CARLO ERBA). Cód. 452791

- Bisfenol F (98%) de Aldrich. Ref. B4.700-6
- Bisfenol A (>99%) de Aldrich. Ref. 23,965-8

- Bisfenol F diglicidil éter. Araldit XPY-306 de Ciba-Geigy

- Bisfenol A diglicidil éter:

- comercial: Epikote 828 de SPE Shell.

- purificado: Esta resina la purifico la Shell como favor especial para la industria GAIRESA. Un producto de similar pureza puede ser obtenido según el procedimiento de Paz et al. (1990).

3.- Control de bisfenoles residuales en resinas epoxídicas:

3.1- Resumen:

Se propone un método para la determinación de niveles residuales de bisfenoles F y A en resinas epoxídicas no curadas. Se basa en la cromatografía de líquidos de fase reversa con detección de fluorescencia, obteniéndose tanto bajos niveles de detección como grandes rangos lineales de concentraciones. El primordial objetivo es optimizar las condiciones de síntesis de estas resinas epoxídicas del tipo de los bisfenoles diglicidil éteres, para garantizar la legislación en materia de migración de estos monómeros a los alimentos y puedan ser aplicadas como materiales de revestimiento alimentario.

3.2.- Procedimiento:

3.2.1.- Condiciones cromatográficas:

- Columna: Acero inoxidable de 15 cm x 5 mm ID
- Fase estacionaria: Pecosphere CRT C18 RC de 5 μ m de tamaño de partícula. Se usaron pre-columnas (C18) con el fin de proteger el empaquetamiento de las columnas analíticas
- Inyección: Se efectuó llenándose el bucle de 50 μ l con una jeringa Hamilton
- Flujo: 1.5 ml/mn
- Gradiente de elución: durante 10 mn se mantiene una proporción de acetonitrilo-agua de 35:65, en 5 mn más se alcanza un porcentaje de acetonitrilo del 50% en el que se mantiene por 5 mn, se pasa después a un 60% de acetonitrilo en 5 mn, manteniéndose ahí otros 5 mn para finalmente alcanzar el 100% de acetonitrilo en 5 mn y esperar 10 mn más
- Detección:
 - Factor de atenuación (incluido autocero): 16 hasta el minuto 10-15 y 128 hasta el final
 - Respuesta: 4 (tiempo de respuesta equivalente RC (98% FS) de 2.8 s)
 - Longitud de onda de excitación: 275 nm
 - Longitud de onda de emisión: 300 nm
 - Voltaje del fotomultiplicador: 750 V
- Atenuación del integrador: 4

Un ejemplo de cromatograma obtenido es el de la figura 13, que representa una mezcla estándar de bisfenoles F y A, BFDGE y BADGE.

Para determinar bajos niveles de ppb de bisfenoles F y A, las condiciones cromatográficas se mantuvieron en modo isocrático a acetonitrilo-agua (35:65) durante 10 mn, con un factor de atenuación para la detección de 2 (con autocero también incluido) y de 8 en el caso de la atenuación del integrador. Después, las condiciones cromatográficas para las muestras siguen siendo las mismas.

3.2.2.- Rectas de calibrado:

Se pesan exactamente alrededor de 157 mg de bisfenoles F y A y se disuelven en 100 ml de metanol. Se diluyen 2 ml a 50 ml con metanol. Y se repite esta última operación para obtener una concentración de 2.5 $\mu\text{g/ml}$. Por otra parte, se pesan exactamente alrededor de 188 mg de bisfenoles F y A diglicidil éteres y se disuelven en 100 de metanol. Se diluyen 2 ml a 100 ml con metanol para obtener una concentración de 37.5 $\mu\text{g/ml}$.

Se toman 1, 2, 4 y 10 ml de la solución de bisfenoles y se llevan a diferentes matraces aforados de 50 ml, a los que se añaden respectivamente 1, 2, 3 y 4 ml de la solución de bisfenoles diglicidil éteres y se enrasa con metanol; obteniéndose concentraciones de 100, 200, 400 y 1000 ppb

para los bisfenoles y de 1500, 3000, 4500 y 6000 ppb para sus diglicidil éteres. Estas 4 soluciones se usaron para construir las rectas de calibrado (figura 14).

Para determinar bajos niveles de ppb de bisfenoles F y A, se prepara una solución de 100 ppb solamente de bisfenoles y se diluyen 7, 4 y 1 ml a 10 ml con metanol. Estas 4 soluciones (de 100, 70, 40 y 10 ppb) se utilizan ahora para obtener 2 nuevas rectas de calibrado (figura 15).

En la tabla 8, se pueden observar los parámetros de las rectas de calibrado para los bisfenoles y sus diglicidil éteres. Los intervalos de confianza, a un nivel de probabilidad del 95%, de las ordenadas y pendientes se calcularon para 6 grados de libertad. El coeficiente de determinación (r^2) \times 100 explica qué % de la variación de los datos en "y" es justificado por los datos en "x", es decir, qué % en la variación de los datos se explica por la recta de regresión. Las hipérbolas en las líneas de regresión no-ponderadas de las figuras 14 y 15 representan sus límites de confianza a un 95% de probabilidad, de tal manera que los errores de predicción aumentan en los extremos del rango lineal. De las diferencias entre los y-experimentales y los y-obtenidos por regresión (y-

residuales), se calcula el índice de error según la fórmula:

$$\text{Índice de error (\%)} = \frac{\sum_i |y_i - y^*_i|}{\sum_i y^*_i} \times 100, \text{ donde:}$$

- y_i = y-experimentales
- y^*_i = y-obtenidos por regresión

De estos valores, es también posible calcular los límites de detección del método tras hacer las siguientes consideraciones:

1.- definición de límite de detección (ACS, 1980):

$$y = y_B + 3 \cdot s_B, \text{ donde:}$$

- y = señal del límite de detección
- y_B = promedio de la señal del blanco
- s_B = promedio de la desviación estándar de la señal del blanco

2.- según Miller y Miller (1988):

- $y_B = a$ = ordenada en el origen de la línea de regresión

- $s_B = s_{y/x}$, ya que una suposición fundamental del método de mínimos cuadrados no-ponderado es que cada punto en la recta (incluyendo el que representa el blanco o interferencia de fondo) tiene una variación normalmente

distribuida (sólo en la dirección de "y") con una desviación estándar estimada por $s_{y/x}$, que se define como:

$$s_{y/x} = \left(\frac{\sum_i (y_i - y^*_i)^2}{n-2} \right)^{1/2}, \text{ donde } (n-2) \text{ son los grados}$$

de libertad.

3.- de la señal del límite de detección "y", junto con la ecuación de regresión, se pueden calcular los límites de detección, que han sido posteriormente experimentalmente comprobados.

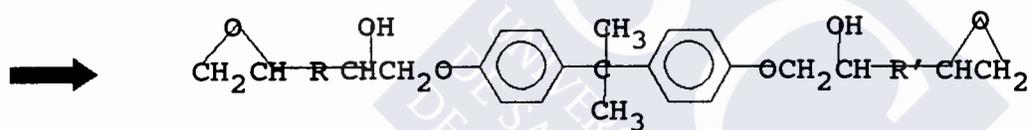
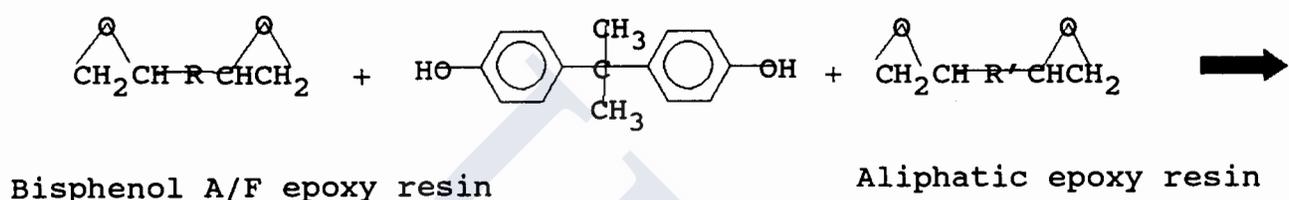
3.2.3.- Preparación de las soluciones de resinas epoxi no-curadas:

Se realizó un estudio previo con la ayuda del DSC para conocer algunos parámetros cinéticos tales como la energía de activación, el orden de reacción y el factor pre-exponencial por aplicación de la muy bien conocida ecuación cinética:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot (1-\alpha)^n$$

Esta ecuación se cumple cuando los productos finales no presentan gelificación (Acitelli et al., 1971). Posterior optimización se realizó por HPLC.

Se realizó este estudio sobre una resina epoxi fabricada en GAIRESA (de código interno LAB 795). LAB 795 es el producto de reacción de una resina epoxi líquida del tipo de bisfenol A/bisfenol F y un diglicidil éter de tipo alifático con bisfenol A como co-reactante de acuerdo con la siguiente reacción química:



Se pesan entonces exactamente alrededor de 250 mg de resinas epoxi no-curadas y se disuelven en 25 ml de metanol. Y se diluye por 2 veces 25 veces con metanol para obtener una concentración final de 16 ppm.

Se ha operado así con diferentes clases de resinas, obteniéndose los cromatogramas de las figuras 16 y 17. La

figura 16 se corresponde con la mezcla de reacción de la resina LAB 795, pero sin que la reacción haya tenido lugar. La figura 17 presenta 3 cromatogramas de la mezcla de reacción de la resina LAB 795, que se corresponden con diferentes condiciones de reacción de tiempo y temperatura: 2 días-120 °C, 20 mn-200 °C y 30 mn-160 °C, en orden descendente.

4.- Control de BADGE y m-XDA en sistemas epoxi-amina (aceptada para publicación en el Journal of Chromatography):

4.1.- Resumen:

Se ha desarrollado un método para la extracción simultánea de niveles residuales de BADGE y m-XDA libres en productos finales de resinas epoxi curadas con diferentes relaciones equivalentes de dichas materias primas. La extracción se basa en someter a reflujo las formulaciones epoxi-amina en una mezcla cloroformo-metanol (25:75) durante 10 horas. La cuantificación se realiza por cromatografía líquida de fase reversa con detección de fluorescencia, directamente para el BADGE y previa derivatización pre-columna con fluorescamina para la m-XDA.

La precisión relativa para la cromatografía del BADGE a un nivel de 200 µg/L fue de 3.4%, mientras que para la derivatización-cromatografía de m-XDA fue de 5.7%. El límite de detección fue 5 µg/L para el BADGE y 20 µg/L para la m-

XDA. La recuperación (%) \pm RSD (%) de seis sobrecargas de 200 $\mu\text{g/L}$ fue de 98.9 ± 6.5 para el BADGE y de 89.3 ± 6.0 para la m-XDA.

4.2.- Procedimiento:

4.2.1.- Condiciones cromatográficas:

Para el BADGE ya se han descrito en el apartado anterior de control de bisfenoles residuales de resinas epoxídicas, mientras que para la m-XDA son las que a continuación se detallan:

- Columna: Acero inoxidable de 15 cm x 5 mm ID
- Fase estacionaria: Pecosphere CRT C18 RC de 5 μm de tamaño de partícula. Se usaron pre-columnas (C18) con el fin de proteger el empaquetamiento de las columnas analíticas
- Inyección: El bucle de 50 μl del inyector Rheodyne se llenó con una jeringa Hamilton
- Flujo: 1 ml/mn
- Elución isocrática para la m-XDA ya derivatizada: tampón fosfato (1/15 M, pH 8), agua Milli-Q y metanol (16:34:50)
- Detección:
 - Factor de atenuación: 16 (autocero incluido)
 - Respuesta: 4 (tiempo de respuesta equivalente RC (98% FS) de 2.8 s)

- Longitud de onda de excitación: 395 nm
- Longitud de onda de emisión: 480 nm
- Voltaje del fotomultiplicador: 750 V
- Atenuación del integrador: 4

4.2.2.- Rectas de calibrado:

Se prepararon soluciones stock de BADGE (500 mg en 100 ml de tetrahidrofurano) y m-XDA (500 mg en 100 ml de agua; operando en cámara seca bajo una atmósfera de nitrógeno con silica gel como desecante para evitar su carbonatación). Una vez preparadas, se almacenan en la oscuridad en el interior de un frigorífico.

Las soluciones de trabajo de 1000 µg/L se preparan por dilución consecutiva de estas soluciones stock: primero se diluyen 50 veces y después 100, con metanol o agua respectivamente, según se trate de BADGE o m-XDA.

Alícuotas de la solución de trabajo de BADGE de 1, 2.5, 5, 10, 20 y 40 ml se llevan con metanol hasta 50 ml para dar concentraciones de 20 µg/L (límite de cuantificación de la recta de calibrado) a 800 µg/L (a causa de que a niveles superiores la señal del detector se satura en las condiciones cromatográficas mencionadas). Estas 6 nuevas soluciones se utilizan para la calibración del BADGE (figura 18).

Alícuotas de la solución de trabajo de m-XDA de 2.5, 5, 10, 15 y 25 ml se llevan con agua hasta 50 ml. Estas 5 soluciones y una muestra de la solución de trabajo se derivatizan como sigue: sobre 2 ml de la solución de la amina se añaden 0.4 ml de tampón fosfato (1/15 M, pH 8) y 20 μ l de una solución de fluorescamina en acetona (2 mg/ml), se agita durante 1 mn y se deja en reposo 10 mn. Posteriormente se inyectan para obtener la recta de calibrado de la m-XDA (figura 18). En la figura 19, se muestra un cromatograma de un patron de m-XDA derivatizada.

4.2.3.- Tratamiento de los sistemas epoxi-amina:

Antes de comenzar la extracción, la información sobre condiciones de curado es muy importante:

Las formulaciones epoxi-amina que no hayan curado completamente contienen una gran cantidad de compuestos solubles. Es necesario, por ello, pre-determinar las óptimas condiciones de curado, es decir, tiempo y temperatura de curado para cada relación equivalente epoxi-amina. Las condiciones de curado para la relación equivalente 1:1 fueron ya establecidas (Paz et al., 1990) a 10 mn y 110 $^{\circ}$ C. Siguiendo la misma técnica con el DSC y FTIR, se encontró que 16 mn a 80 $^{\circ}$ C para relaciones 1:2 y 90 mn a 50 $^{\circ}$ C para 1:3 producen resinas completamente curadas.

Una muestra de alrededor de 200 mg de la formulación epoxi-amina se trata como sigue:

La muestra se transfiere a un matraz de fondo cónico de 100 ml de capacidad y se añaden 20 ml de una mezcla cloroformo-metanol (25:75). Se ajusta una columna de reflujo y la muestra se mantiene en ebullición durante 10 horas. La mezcla, así como el metanol de enjuage, se filtra sobre un matraz aforado de 50 ml y se enrasa con metanol.

Para formulaciones con relaciones BADGE/m-XDA de 1:2 y 1:3, el BADGE libre se cuantifica directamente de esta solución. Si la relación es 1:1, se necesita diluir 25 veces antes del análisis cromatográfico.

Para la determinación de m-XDA libre, en el caso de relaciones BADGE/m-XDA de 1:1, se diluye 25 veces con agua la solución obtenida tras el reflujo, se derivatiza y se inyecta. Para relaciones de 1:2 y 1:3, se necesita diluir con agua aún más la solución anterior: 10 y 100 veces respectivamente. Un cromatograma así obtenido se puede ver reflejado en la figura 20.

4.2.4.- Cálculos:

El contenido en BADGE libre en la resina epoxi curada se calcula de la fórmula:

$$R = \frac{C \times F}{W \times 200}, \text{ donde:}$$

R = % de BADGE libre en la resina curada

C = concentración de BADGE ($\mu\text{g/L}$) según la recta de calibrado

F = factor de 25 (para BADGE/m-XDA = 1:1) o de 1 (para relaciones = 1:2 o 1:3)

W = mg de resina epoxi curada utilizados

El contenido de m-XDA libre se calcula de la misma fórmula. Ahora R es el % de m-XDA y F es un factor de 25 (para relaciones equivalentes BADGE/m-XDA = 1:1), 250 (para 1:2) o de 2500 (para 1:3).

4.2.5.- Precisión cromatográfica (se incluye la de la derivatización en el caso de la m-XDA):

Una solución con una concentración de 200 ppb (200 $\mu\text{g/L}$) de BADGE en metanol se analizó 6 veces, obteniéndose una desviación estándar relativa de $\pm 3.4\%$ (n=6). Por otro lado, para una concentración de m-XDA en agua de 200 ppb se obtuvo una desviación estándar relativa de $\pm 5.7\%$ (n=6).

4.2.6.- Recuperación y precisión del método:

Se ha realizado como a continuación se detalla:

Se diluye 100 veces con metanol la solución stock de BADGE en tetrahidrofurano. Y 200 veces con metanol, la solución stock de m-XDA en agua. Se pipetea entonces respectivamente 5 y 10 ml de ambas soluciones (con 250 µg de BADGE o m-XDA) y se mezclan con 5 ml de cloroformo en un matraz de fondo cónico de 100 ml de capacidad. Se actúa como en el tratamiento de la muestra y, a continuación, la solución metanólica obtenida tras el reflujo se diluye 25 veces con:

- metanol para determinar BADGE
- agua para cuantificar m-XDA.

La concentración final de ambas soluciones es de 200 ppb. Los resultados se muestran en la tabla 9. En la tabla 10, se encuentran los resultados del análisis de BADGE y m-XDA libres en dos diferentes clases de formulaciones epoxi-amina con relaciones equivalentes BADGE/m-XDA de 1:1, 1:2 y 1:3.

4.2.7.- Límites de detección:

La menor concentración de BADGE observable para una relación señal/ruido de 3 fue 5 µg/L, mientras que para la m-XDA fue 20 µg/L. Se comprobó experimentalmente.

5.- Identificación de los productos resultantes de la derivatización de la m-XDA con fluorescamina:

5.1.- Resumen:

A causa de la toxicidad de las aminas como la m-Xylylenediamina usada como endurecedor en revestimientos epoxídicos, es necesario detectarlas a muy bajos niveles, haciendo uso habitualmente de la detección por fluorescencia previa derivatización. Como la derivatización de la m-XDA con fluorescamina da lugar a dos picos en HPLC, se tratará de identificarlos con la ayuda de TSP-MS.

5.2.- Procedimiento:

5.2.1.- Derivatización pre-columna:

A causa de la baja sensibilidad del detector de masas con relación al de fluorescencia, se ha tenido que elevar la concentración de m-XDA, llegando incluso a encontrarse ésta

por encima de la del reactivo. Se tomaron entonces 2 ml de una solución de m-XDA en agua de 1 mg/ml y se les añadieron 0.5 ml de tampón de acetato amónico (0.1 M, a pH=8 con trietilamina), así como 200 µl de una solución de fluorescamina en acetona de 5 mg/ml. La mezcla se agita durante 1 mn y se deja reposar 10 mn antes de ser filtrada y analizada.

5.2.2.- Análisis cromatográfico:

La fase móvil (acetonitrilo-acetato amónico 0.1 M a pH=8 con trietilamina (30:70, V/V)), desgasificada antes de uso y mantenida durante el mismo bajo una corriente de helio, se ajustó a un flujo de 1.00 ± 0.01 ml/mn a través de una columna de acero (10 cm x 4.6 mm ID) con fase Spherisorb C18 de 5 µm (Brownlee Labs, USA) mantenida a una temperatura de 25 °C. 20 µl de la solución de m-XDA derivatizada se inyectaron con una jeringa Hamilton.

5.2.3.- Espectrometría de masas:

Las condiciones de uso de la interface thermospray, optimizadas a partir de una inyección directa de m-Xylylenediamina (20 µl de una solución de m-XDA en agua de 1 mg/ml) sin pasar por la columna cromatográfica, son las que siguen:

- Temperatura Control: 115 °C
- Temperatura del Vaporizador: 200 °C
- Temperatura de la Fuente: 202 °C
- Voltaje del Repulsor: + 139 V
- Modo de Ionización: descarga

Los espectros de masas se barrieron de la $m/z= 105$ amu a la $m/z= 800$ amu y se promediaron 2.

6.- Determinación de aminas terciarias en sistemas BADGE/m-XDA de relación equivalente 1:3:

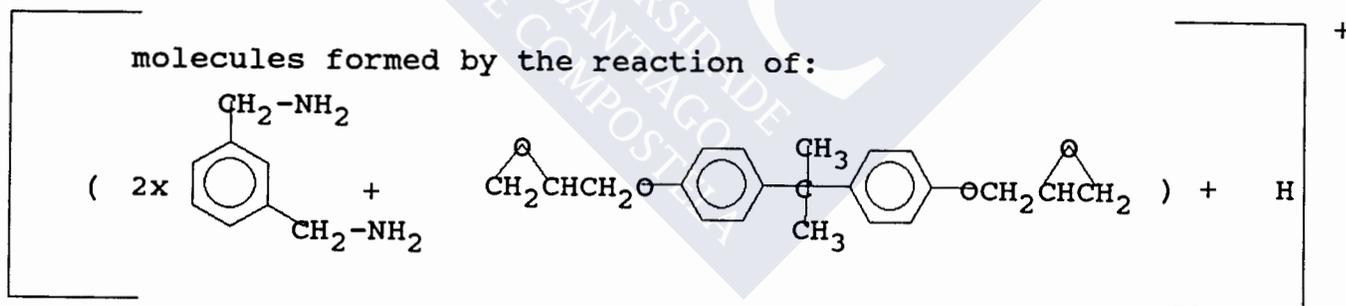
6.1.- Resumen:

Encarando la posibilidad de formación de aminas terciarias en el mecanismo de reacción de formulaciones epoxi-amina de relaciones equivalentes 1:3 para sistemas BADGE/m-XDA (Bisfenol A diglicidil éter/m-Xylylenediamina), se han corroborado, por espectrometría de masas en modo FAB, los diferentes mecanismos de reacciones epoxi-amina apuntados por Shechter et al. (1956). Se ha adaptado, a su vez, una reacción que conduce a la formación de aductos fluorescentes con aminas terciarias para su determinación colorimétrica en presencia de primarias y secundarias, aportando varias ventajas sobre el método anterior.

6.2.- Confirmación del mecanismo de reacción:

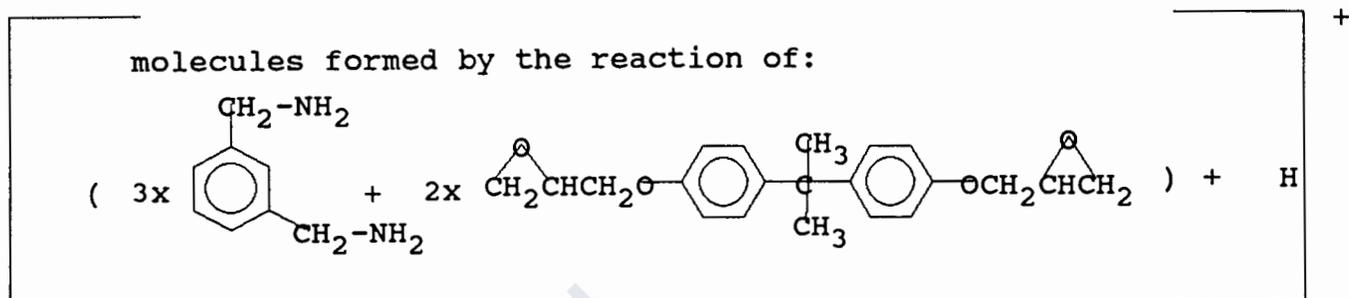
Para esta confirmación (Eagles y Edwards, 1988), se obtienen espectros de masas detectando iones positivos en modo FAB con un KRATOS MS/50TC usando un bombardeo rápido de átomos de xenon a 5-8 KeV. El espectro obtenido tras concentrar casi a sequedad 2 ml de la solución en tetrahidrofurano de la formulación de BADGE/m-XDA de relación equivalente 1:3 y después de añadir 2 µl de la misma a 2 µl de 2-hidroxietil disulfuro en la sonda de cobre del FAB se puede observar en la figura 21. En este espectro, se observan dos importantes masas de 613 y 1089 amu, que pertenecen a las siguientes especies químicas protonadas:

m/z 613 amu =



que probablemente corresponde a una distribución de probabilidad normal de aminas primarias y secundarias.

m/z 1089 amu =



que probablemente corresponde a una distribución de probabilidad normal de aminas primarias, secundarias y terciarias, debido a la igual reactividad de todos los hidrógenos del grupo amino (Paz et al., 1990).

6.3.- Procedimiento:

6.3.1.- Condiciones espectrofotométricas:

La absorbancia del color amarillo se midió a 390 nm, con un ancho de banda de 2 nm, dentro del rango de las milésimas de unidades de absorbancia. Un ejemplo de espectro visible se encuentra en la figura 22.

6.3.2.- Recta de calibrado:

Se preparó una solución stock de N,N-dimetilbencilamina pesando exactamente alrededor de 175 mg de la amina y disolviéndola en 50 ml de tetrahidrofurano. Se diluyó 10 veces con tetrahidrofurano. Se construyó entonces la recta de calibrado llevando 5, 7, 10, 13 y 15 ml de esta solución a 50 ml con tetrahidrofurano y 10 ml de cada una de ellas a 25 ml con el reactivo de color, resultando una escala de 14 a 42 $\mu\text{g/ml}$. El reactivo de color se preparó cada día: 8 g de ácido malónico, previamente desecados a 110 $^{\circ}\text{C}$, se disuelven en 200 ml de anhídrido acético con ayuda de la agitación proporcionada por un baño ultrasónico. El blanco se obtuvo llevando 10 ml de tetrahidrofurano a 25 ml con el reactivo de color. La medida del color se llevó a cabo tras 30 mn de espera a temperatura ambiente. En la tabla 11, se pueden observar los parámetros de la línea de calibración para N,N-dimetilbencilamina en las condiciones descritas.

6.3.3.- Precisión del método:

Se aplicó 10 veces el procedimiento completo para una concentración de N,N-dimetilbencilamina de 28 $\mu\text{g/ml}$ en tetrahidrofurano (punto medio de la línea de calibración), obteniéndose una desviación estándar relativa (%) para la reacción coloreada de ± 1.8 ($n=10$).

6.3.4.- Estudio de interferencias (ver ejemplos en tabla 12):

Como Whiteside et al. (1987 y 1988), se estudiaron las posibles interferencias en esta reacción. Se han ensayado las siguientes aminas primarias: m-xilylenediamina, etilamina y anilina; secundarias: dietilamina, metilanilina y N-metilbencilamina; y terciarias: trietilamina, piridina, dimetilaminilina y N,N-dimetilbencilamina. Se verificó que las aminas primarias y secundarias no interfieren ya que forman amidas N-sustituidas y N,N-disustituidas con el anhídrido acético. Se probó también que las aminas terciarias alifáticas dan lugar a una mayor sensibilidad que las aromáticas. Su menor sensibilidad puede relacionarse con su menor alcalinidad y/o su mayor impedimento estérico. Este problema puede solventarse incrementando la velocidad de reacción con más temperatura.

El bisfenol A diglicidil éter (BADGE) constituye una estructura molecular que se repite periódicamente en las aminas terciarias originadas por la reacción de BADGE y m-XDA. Se demostró que la estructura del BADGE no cataliza la ciclación (Groth y Wallerberg, 1966) entre los dos átomos de carbono finales del anhídrido condensado mixto de ácido malónico y anhídrido acético para producir un ácido floroglucinol carboxílico completamente acetilado.

Solventes más polares que tetrahidrofurano tales como metanol y dietilenglicol tienden a inhibir esta reacción de cuantificación. Por ello, estos solventes polares se puede usar para parar la reacción al diluir con ellos la solución de medida antes de la lectura.

6.3.5.- Cinética:

La cinética de la reacción se estudió a diferentes concentraciones de N,N-dimetilbencilamina a lo largo del rango lineal de la recta de calibrado (14, 28 y 42 $\mu\text{g/ml}$), obteniéndose la gráfica de la figura 23. No hay sólo un mecanismo catalítico para esta reacción como Groth y Wallerberg (1966) sugieren. Los diferentes componentes coloreados tienen que ser formados a través de posteriores condensaciones con el derivado de floroglucinol, junto con deacetilación. Esto podría explicar por qué las aminas se unen a los productos de reacción coloreados.

6.3.6.- Preparación de la muestra:

Se pesaron 500 mg, previamente pulverizados, de formulación epoxi-amina de relación equivalente BADGE/m-XDA 1:3 y se disolvieron en 30 ml de tetrahidrofurano, calentando unos pocos minutos a 40 $^{\circ}\text{C}$ si fuese necesario. Tras enfriar, se filtra a través de papel de filtro

(previamente lavado con tetrahidrofurano), se enjuaga con tetrahidrofurano y finalmente se enrasa a 50 ml con el mismo disolvente. Se toman sucesivamente 15 ml a 50 ml de tetrahidrofurano y 10 ml a 50 ml con más THF. La solución de medida se obtiene llevando 10 ml a 25 ml con el reactivo de color. La tabla 11 nos indica que hay formación de aminas terciarias poliméricas de relativamente bajo peso molecular en las formulaciones BADGE/m-XDA de relación equivalente 1:3 a los niveles de $7.0 \pm 0.3\%$ ($n=3$) expresadas como N,N-dimetilbencilamina (amina comercial de estructura molecular similar a las aminas terciarias formadas en la reacción de BADGE y m-XDA).

7.- Determinación de aminas secundarias en sistemas BADGE/m-XDA de relación equivalente 1:3:

7.1.- Resumen:

Habiéndose determinado el contenido de m-XDA libre en relaciones equivalentes BADGE/m-XDA de 1:3 según el método puesto a punto para su control en sistemas epoxi-amina y, habiéndose determinado por el método anteriormente expuesto los niveles de aminas terciarias expresados como N,N-dimetilbencilamina en los sistemas de relación equivalente 1:3; sólo resta conocer cuál sería su contenido en aminas secundarias.

7.2.- Cálculo:

Para alcanzar este objetivo, se optó por la utilización de un método clásico muy preciso como es el método de Kjeldahl para determinar el nitrógeno total en dichos sistemas 1:3, de tal forma que por diferencia con el ya conocido nitrógeno debido a aminas primarias y terciarias, se pueda llegar a conocer el que tiene su origen en las aminas secundarias. Por similitud con el caso de las aminas terciarias, este nitrógeno secundario se va a expresar en una amina secundaria de parecido estructural a las que se originan, de acuerdo con el mecanismo de Shechter et al. (1956). Esta podría ser la N-metilbencilamina. En la tabla 13, se presentan los resultados obtenidos.

8.- Determinación de niveles traza de BADGE en simulantes acuosos de alimentos (aceptada para publicación en el Journal of AOAC):

8.1.- Resumen:

Se describe un método para la determinación de residuos de BADGE en tres simulantes acuosos de alimentos (ácido acético 3%(P/V), agua destilada y etanol 15%(V/V)). El BADGE se extrae con el uso de minicolumnas Sep-Pak C18 y se

concentra bajo una corriente de nitrógeno. Su cuantificación se realiza por HPLC-Fluorescencia.

La precisión relativa de la cromatografía a niveles de 200 µg/L fue de 3.4%, el límite de detección del método de 0.1 µg/L y la recuperación de concentraciones de BADGE en el rango 1-8 µg/L no fue significativamente distinta del 100%, con desviaciones estándar relativas que varían de 3.5% a 5.9% dependiendo del simulante considerado.

8.2.- Procedimiento para detectar bajos ppb de BADGE en los simulantes:

8.2.1.- Preparación de la muestra:

Sólo se usaron minicolumnas nuevas. Las minicolumnas Sep-Pak C18 se prepararon para su uso tras eluir con metanol (5 ml) y agua doblemente destilada y desionizada (5 ml). Se eluyen a continuación 50 ml del simulante acuoso (ácido acético 3%(P/V), agua destilada o etanol 15%(V/V)) a través de una minicolumna limpia, usando una jeringa de vidrio de 50 ml de capacidad y a un flujo de aproximadamente 3 ml/mn. La minicolumna se invierte y se eluye entonces con metanol (3 ml) a un flujo de aproximadamente 1 ml/mn. El eluato se concentra a sequedad bajo una corriente de nitrógeno y el residuo se disuelve en metanol (1 ml) y se analiza por HPLC.

El contenido en BADGE se calcula de la fórmula:

$R = 0.02 \times C$, donde R es el contenido en BADGE de la muestra en $\mu\text{g/L}$; 0.02 es el factor de concentración del procedimiento Sep-Pak (1 ml/50 ml = 0.02); y C es la concentración ($\mu\text{g/L}$) que resulta de la recta de calibrado.

8.2.2.- Recuperación y precisión del método:

Se prepararon sobrecargas de BADGE en los diferentes simulantes acuosos a los niveles de 1, 4 y 8 $\mu\text{g/L}$ diluyendo 50 veces con el simulante apropiado unas soluciones estándar de 50, 200 y 400 $\mu\text{g/L}$. Estos ensayos se repitieron dos veces y los resultados de estos experimentos aparecen recogidos en la tabla . La exactitud del método no es significativamente diferente de 100 y la desviación estándar relativa del método (%) varía de $\pm 3.5\%$ a $\pm 5.9\%$ dependiendo del simulante sobrecargado.

8.2.3.- Límite de detección del método (concepto distinto al de límite de detección de la calibración):

Si se considera el factor de concentración del procedimiento Sep-Pak (50 ml de simulante se concentran a 1 ml de metanol), el límite de detección del método es 0.1 $\mu\text{g/L}$ (cincuenta veces menor que el límite de detección de la calibración, que recordemos es de 5 $\mu\text{g/L}$). Esto se ha

comprobado experimentalmente sobrecargando un blanco a estos niveles. De acuerdo también con este factor, el límite de cuantificación del método es de 0.4 µg/L.

9.- Control de calidad de resinas epoxídicas destinadas al revestimiento de tanques de productos alimenticios:

9.1.- Resumen:

Con los métodos propuestos y siguiendo la normativa comunitaria, se pretenden conocer los niveles de migración global y específica (para BADGE, BFDGE y m-XDA) a que darían lugar alguno de los tipos de resinas epoxídicas.

9.2.- Cubetas utilizadas:

Se diseñaron para estos ensayos 2 cubetas de vidrio que permitiesen estudiar la migración de pinturas epoxídicas de acuerdo con la legislación vigente en la CEE. La primera se construyó adaptando un reactor al que se le fijaron unos topes de vidrio en su base (4) y en sus laterales (otros 4) de modo que sostuviesen, con la mínima superficie de contacto, 2 círculos de vidrio de las siguientes dimensiones: 8.8 cm x 0.2 cm (el inferior) y 9.3 cm x 0.2 cm (el superior). La superficie de resina expuesta a 125 ml de simulante fue entonces de 2.575 dm², relación similar a la

de 100 ml y 2 dm² que marca la legislación. Asimismo la superficie lateral de los círculos de vidrio no excedió el 5% de la superficie total. La segunda cubeta (más económica, pero de igualmente buenos resultados) es básicamente un pesafiltros modificado, con unos topes de vidrio que sostienen unos cristales de diámetro algo mayor: 9.0 y 9.5 cm respectivamente. El volumen de simulante que los cubre es también de 125 ml. Dichas cubetas se pueden observar en la figura 24.

9.3.- Migración global:

Se ha llevado a cabo según los cánones de las Directivas de la CEE ya mencionadas, de tal forma que se han encontrado los resultados de la tabla 15.

9.4.- Migración específica:

Se han determinado BADGE, BFDGE y m-XDA. Los 2 primeros se han cuantificado en base a los productos resultantes de su degradación encontrados al cabo del ensayo, ya que como tales no aparecen ni trazas. Sin embargo, se ha utilizado la calibración de los diglicidil éteres para expresarlos en BADGE o en BFDGE, puesto que de ellos provienen. La amina fue determinada por el método ya expuesto en el apartado de

control de m-XDA en sistemas epoxi-amina. Todos los resultados se encuentran en la tabla 16.

10.- Identificación de los productos de degradación del BADGE, así como de las impurezas existentes en BADGE comercial:

10.1.- Resumen:

A causa de la toxicidad de los componentes que forman parte de las resinas epoxi del tipo de los bisfenoles diglicidil éteres, se ha intentado conocerlos profundamente (concretamente el BADGE) en materia de reactividad, problemas analíticos, impurezas, productos de hidrólisis... Para ello, se ha acudido principalmente a la técnica de RP-HPLC-TSP-MS, con la información adicional de los espectros obtenidos por FTIR.

10.2.- Caracterización de bisfenol A y su diglicidil éter por RP-HPLC-TSP-MS:

Preparación de soluciones:

Se disuelven por separado 280 mg de bisfenol A y su diglicidil éter en 100 ml de acetonitrilo. Y se mezclan

tomando 1 ml de cada solución y llevándolos a 25 ml con acetonitrilo.

Análisis de HPLC:

La fase móvil (acetonitrilo-acetato amónico 0.1 M, 50:50 V/V), desgasificada antes del uso y mantenida bajo una corriente de helio durante el mismo, se ajustó a un flujo de 1.00 ± 0.01 ml/mn a través de una columna de acero (10 cm x 4.6 mm ID) con fase estacionaria Spherisorb C18 de 5 μ m (Brownlee Labs, USA), mantenida a una temperatura de 25 $^{\circ}$ C. Se inyectaron 20 μ l de la solución mezcla con una jeringa Hamilton.

Espectrometría de masas:

Se optimizaron las condiciones de la interface thermospray inyectando de forma directa 10 μ l de la solución stock de bisfenol A:

- Temperatura Control: 118 $^{\circ}$ C
- Temperatura del Vaporizador: 212 $^{\circ}$ C
- Temperatura de la Fuente: 226 $^{\circ}$ C
- Voltaje del Repulsor: - 257 V
- Modo de Ionización: descarga

Los espectros de masas se registraron desde la $m/z= 160$ amu a la $m/z= 600$ amu, promediándose 2.

Al contrario que el bisfenol A, que se detecta mejor en el modo de iones negativos, el BADGE sólo se detecta en el de iones positivos. Las mejores condiciones resultantes de la inyección directa de 10 μ l de su solución stock son:

- Temperatura de Control: 108 $^{\circ}$ C
- Temperatura del Vaporizador: 196 $^{\circ}$ C
- Temperatura de la Fuente: 230 $^{\circ}$ C
- Voltaje del Repulsor: + 145 V
- Modo de ionización: descarga

Los espectros de masas se registraron como para el bisfenol A.

10.3.- Impurezas del BADGE:

Solución stock:

240 mg de BADGE comercial en 25 ml de acetonitrilo.

Análisis de HPLC:

Elución en gradiente: las condiciones iniciales de acetonitrilo-acetato amónico (50:50, V/V) se mantuvieron durante 10 mn. En 20 mn se alcanzó un 90% de acetonitrilo,

donde permaneció por 10 mn, para posteriormente retornar a las condiciones iniciales en 5 mn. Se inyectaron 20 µl de la solución stock de BADGE comercial.

Espectrometría de masas:

Se mantienen las mismas condiciones del thermospray que para el BADGE puro; pero ahora, dado que la temperatura óptima en la salida del vaporizador del thermospray está fuertemente relacionada con el calor específico del solvente que lo atraviesa, se ha compensado de forma automática la señal proporcionada.

Los espectros se obtuvieron desde la $m/z = 160$ amu hasta la $m/z = 1000$ amu, de modo que se promediaron 2.

10.4.- Productos de hidrólisis de BADGE:

Condiciones de hidrólisis:

Se diluyó 10 veces la solución stock de BADGE con cada uno de los simulantes de naturaleza acuosa: ácido acético al 3%(P/V), agua destilada y etanol al 15%(V/V). Estas soluciones se mantuvieron a 60 °C durante respectivamente 2, 3 y 4 horas antes del análisis cromatográfico.

Análisis de HPLC:

Son las mismas condiciones isocráticas que para el BADGE puro, pero ahora el bucle se llena totalmente (50 µl) con las soluciones sometidas a la hidrólisis.

Espectrometría de masas:

Se siguen las mismas condiciones que para BADGE puro.

11.- Identificación de los productos de degradación del BFDGE, así como de los isómeros presentes en BFDGE comercial:

11.1.- Resumen:

A causa de la toxicidad de los componentes que forman parte de las resinas epoxi del tipo de los bisfenoles diglicidil éteres, se ha intentado conocerlos profundamente (concretamente el BFDGE) en materia de reactividad, problemas analíticos, isomería, productos de hidrólisis... Para ello, se ha acudido principalmente a la técnica de RP-HPLC-TSP-MS, con la información adicional de otras como FTIR, GC-MS y HPLC-Fluorescencia.

11.2.- Caracterización de bisfenol F y su diglicidil éter por RP-HPLC-TSP-MS:

Preparación de soluciones:

Se disuelven 240 mg de bisfenol F en 100 ml de acetonitrilo y 270 mg de su diglicidil éter en 100 ml de acetonitrilo-tetrahidrofurano (50:50, V/V). Se mezclan tomando 1 ml de cada solución y llevándolos a 25 ml con acetonitrilo.

Análisis de HPLC y espectrometría de masas:

Dada la similitud de estas moléculas con aquellas derivadas del bisfenol A, se optó por seguir la metodología analítica del apartado anterior.

11.3.- Isómeros del BFDGE:

Caracterización por HPLC-TSP-MS:

Condiciones isocráticas iguales que para el BADGE.

Caracterización por GC-MS:

Condiciones de la GC:

Se inyectaron 2 μ l de la solución stock de BFDGE en las siguientes condiciones:

- Fase móvil: He N-52
- Presión de cabeza: 0.4 bar
- Columna: sílica fundida
- Fase estacionaria: OV-1
- Dimensiones: 25 m \times 0.32 μ m ID
- Split: 20:1
- Temperatura de inyección: 280 $^{\circ}$ C
- Temperatura de la columna: isoterma a 250 $^{\circ}$ C

Condiciones del MS:

- Temperatura de la línea de transferencia: 280 $^{\circ}$ C
- Temperatura de la fuente: 200 $^{\circ}$ C
- Modo de ionización: impacto electrónico a 70 eV
- Intensidad del filamento: 150 mA
- Rango espectral: 50 amu a 500 amu (2 barridos promediados)

Caracterización por RP-HPLC-Fluorescencia:

Como se ha descrito en el apartado de control de bisfenoles residuales de resinas epoxídicas.

11.4.- Productos de hidrólisis de BFDGE:

Condiciones de hidrólisis, de HPLC y de espectrometría de masas:

Son las mismas que para el estudio de los productos de hidrólisis del BADGE.

12.- Estudio cinético de degradación de BADGE y BFDGE en simulantes acuosos de alimentos:

12.1.- Resumen:

Puesto que los mencionados diglicidil éteres se degradan en las condiciones de los ensayos de migración a que se someten las resinas epoxídicas para comprobar su utilidad práctica como revestimiento de envases alimentarios, se ha visto necesario conocer los parámetros cinéticos del mecanismo por el cual se degradan.

12.2.- Procedimiento:

Se pesaron exactamente 100 mg de BADGE y BFDGE y se llevaron por separado a 50 ml con tetrahidrofurano. Por separado también, estas disoluciones se diluyeron 50 veces

con tetrahidrofurano primero y 50 veces con el simulante acuoso después, resultando una concentración en el mismo de 800 ppb. Los simulantes acuosos utilizados fueron: ácido acético al 3%(P/V), agua destilada y etanol al 15%(V/V). Fueron calentados a la temperatura de la prueba antes de que se diese por comenzada. De las probetas de la estufa se fueron retirando fracciones en el tiempo para su análisis cromatográfico: durante 5 mn se mantiene una proporción de acetonitrilo-agua de 25:75, en 10 mn más se alcanza un porcentaje de acetonitrilo del 50% en el que se mantiene por 5 mn, se pasa después a un 60% de acetonitrilo en 5 mn, manteniéndose ahí otros 5 mn para finalmente alcanzar el 100% de acetonitrilo en 5 mn y esperar 5 mn más (condiciones modificadas, con respecto a las de control de bisfenoles, para alcanzar una mayor resolución en cuanto a la separación de los productos de degradación).

Los datos obtenidos se sometieron a análisis de regresión no-lineal con el paquete estadístico SPSS/PC V. 3.0, tratando de ajustar las curvas obtenidas a las siguientes ecuaciones de orden 1:

$$A = A_0 \cdot \text{EXP}(-K_1 \cdot t)$$

$$B = A_0 \cdot (K_1/(K_2-K_1)) \cdot (\text{EXP}(-K_1 \cdot t) - \text{EXP}(-K_2 \cdot t))$$

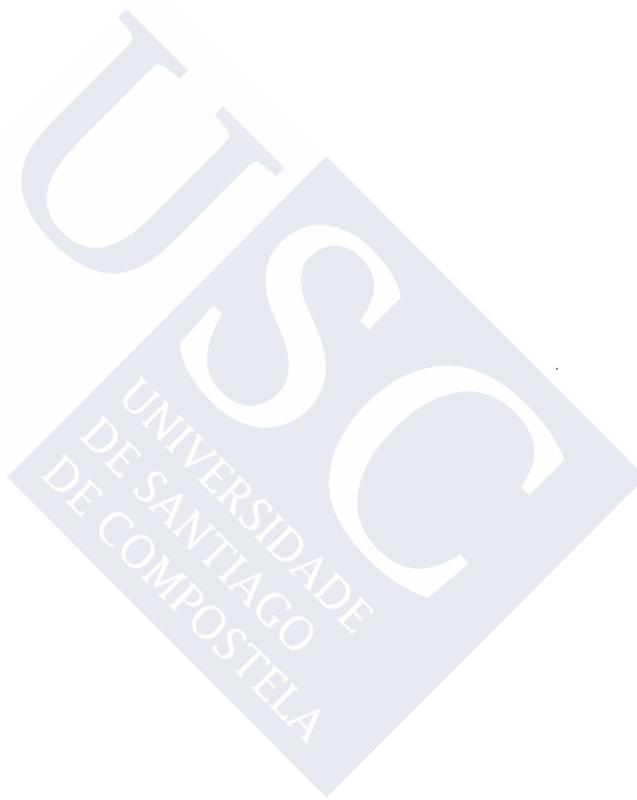
$$C = A_0 \cdot (1 - (K_2/(K_2-K_1)) \cdot \text{EXP}(-K_1 \cdot t) + (K_1/(K_2-K_1)) \cdot \text{EXP}(-K_2 \cdot t))$$

siendo A, B y C respectivamente los % encontrados de BADGE, del primer producto de su degradación y del segundo, al tiempo considerado; A_0 , el 100% de BADGE (% de BADGE a tiempo cero); y K_1 y K_2 , las constantes de velocidad de los procesos de apertura del primero y del segundo de los anillos oxirano. Lo mismo sucede en el caso del BFDGE, pero considerando la suma de isómeros para cada producto.

Las cinéticas de degradación en los distintos simulantes se han estudiado a diferentes temperaturas: 40, 50 y 60 °C. De estos datos, se ha calculado la vida-media de los bisfenoles diglicidil éteres en las diferentes condiciones (tabla 17). Aplicando la ley de Arrhenius, se calcularon tanto los factores pre-exponenciales como las energías de activación para los distintos sistemas (tabla 18).

Con el modelo propuesto, se predijeron las constantes de velocidad a la temperatura de 70 °C en los distintos simulantes. Las curvas obtenidas con éstas se cotejaron con los datos experimentales a dicha temperatura a lo largo del tiempo (expresado en minutos). En las figuras 25 y 26, se puede observar la bondad del ajuste de 2 formas distintas pero relacionadas: comparando las curvas predichas con las experimentales y/u observando las tendencias de los residuales entre ambas. En la tabla 19, aparecen recogidos los índices de error para cada ajuste.

DISCUSION



1.- Control de bisfenoles residuales en resinas epoxídicas:

Para alcanzar bajos niveles de detección, se puede reducir el factor de atenuación del detector de fluorescencia, aunque con ello también disminuya el rango lineal de la calibración. El límite inferior para esta reducción viene condicionado por la fluorescencia residual de la fase móvil en las condiciones cromatográficas: la señal no debe saturarse, de modo que admita un autocero con una relación señal/ruido aceptable.

En la tabla 20, se presentan datos de niveles residuales de bisfenoles de resinas epoxi no-curadas. Permite observar cómo se optimizan las condiciones de síntesis tendentes a minimizar sus concentraciones en la resina.

2.- Control de BADGE y m-XDA en sistemas epoxi-amina:

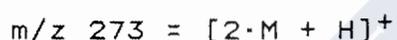
Se hizo uso de una mezcla cloroformo-metanol de 25:75 para extraer BADGE y m-XDA de resinas epoxídicas curadas. Fue Kwei (1963) quien eligió el cloroformo, basándose en estudios de adsorción de vapores, para conseguir un mayor hinchamiento de redes de estructuras fuertemente entrecruzadas. Sin embargo, se hizo necesaria una mayor proporción de metanol para evitar la alta reactividad a la humedad y la tendencia a formar carbonatos de la m-XDA.

3.- Identificación de los productos de derivatización de la m-XDA con fluorescamina:

El interés fundamental radica en la identificación del producto menos polar que surge de la derivatización de m-XDA con fluorescamina. En la figura 27, se muestra el cromatograma obtenido tras la inyección de la mezcla de reacción.

Identificación de los picos:

Primero: exceso de m-XDA. La figura 28 muestra su espectro. Interpretación:



Segundo: se corresponde al producto de reacción de una molécula de m-XDA con una de fluorescamina (figura 29). La figura 30 muestra su espectro. Interpretación:

$m/z\ 137$ = es probablemente la estructura de la m-XDA protonada, a causa de su alta concentración en la derivatización y de la proximidad de tiempos de retención.

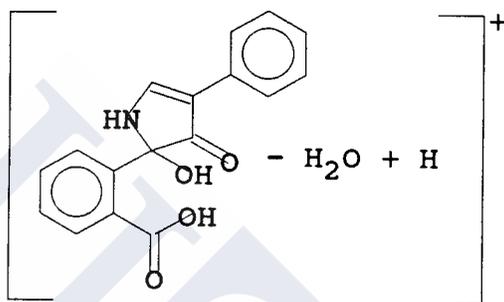


$m/z\ 498 = [M - H_2O + (C_2H_5)_3NH]^+$, ya que la afinidad protónica de la trietilamina es mayor que la del amoníaco.

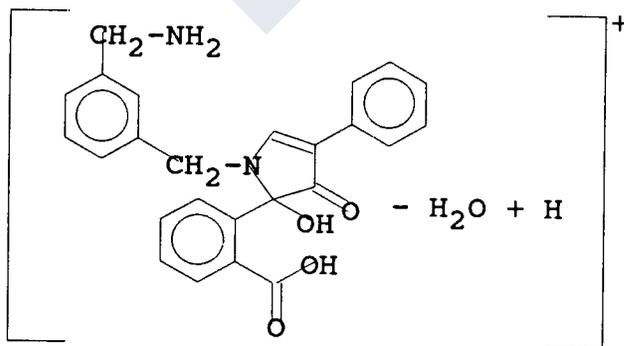
Tercero: se corresponde al producto de reacción de una molécula de m-XDA con dos de fluorescamina (figura 29). La figura 31 muestra su espectro. Interpretación:

m/z 137 = es probablemente la estructura de la m-XDA protonada, a causa de su alta concentración en la derivatización y de la proximidad de tiempos de retención.

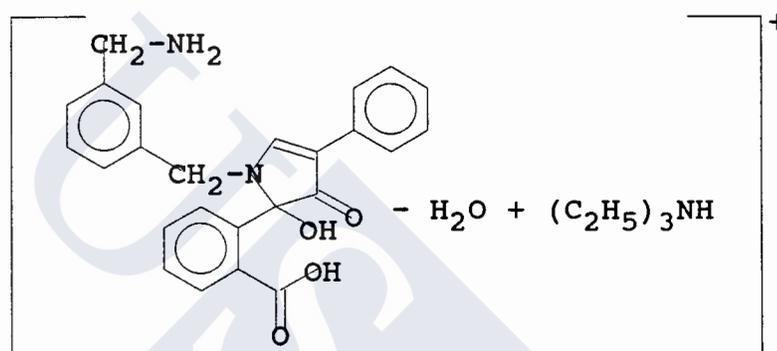
m/z 278 =



m/z 397 =



m/z 498 =



m/z 657 = $[\text{M} - 2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}]^+$

m/z 758 = $[\text{M} - 2 \cdot \text{H}_2\text{O} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]^+$

4.- Determinación de aminas terciarias en sistemas BADGE/m-XDA de relación equivalente 1:3:

La determinación colorimétrica tiene ventajas sobre la fluorimétrica. Aunque la estabilidad del reactivo se mejora con la desecación del ácido malónico a 110 °C, continúa siendo inestable por autociclación del anhídrido condensado mixto, lo que se detecta antes con técnicas tan sensibles como la espectrofluorimétrica. De otra parte, aunque tanto las aminas primarias como secundarias no reaccionan con el reactivo de ácido malónico y anhídrido acético para formar un aducto fluorescente, su presencia inhibe la señal de fluorescencia que resulta de las aminas terciarias (Whiteside et al., 1987). Esto indica que las aminas primarias y secundarias pueden causar una interferencia negativa (no detectada por colorimetría) y que, para mezclas complejas, la reacción de fluorescencia debería precederse de la separación por cromatografía líquida de fase normal.

5.- Determinación de aminas secundarias en sistemas BADGE/m-XDA de relación equivalente 1:3:

Los resultados (tabla 13) indican que, del 4.34% de nitrógeno total existente en formulaciones epoxi-amina de relación equivalente 1:3, su distribución según provenga de

aminas primarias, secundarias y terciarias es de 1.70:1.91:0.73 o de 39:44:17 en porcentajes relativos al total.

6.- Determinación de niveles traza de BADGE en simulantes acuosos de alimentos:

Crathorne et al. (1986) usan volúmenes de agua de 500 ml. Esto resulta lento, además de engorroso. Por otro lado, en los ensayos de migración en el laboratorio se manejan menores volúmenes. Además, el detector de fluorescencia, por su mayor sensibilidad que el ultravioleta, es el apropiado para detectar bajos niveles de BADGE. Es interesante resaltar que el límite de cuantificación alcanzado en la calibración (figura 32) viene a coincidir con el límite de detección del método requerido por la Directiva Comunitaria (90/128/CEE), teniendo en cuenta que el límite de detección de la calibración es todavía 4 veces menor. Estos límites de detección y cuantificación de la calibración se reducen por un factor de 50 si se utiliza el procedimiento de concentración con minicolumnas C18, que es de un 100% de exactitud como se deduce del test "t" de dos vías de la tabla 14, que compara el porcentaje de recuperación obtenido con el valor del 100% sin tener en cuenta el signo de la diferencia entre ambos. En la bibliografía revisada, no se

ha encontrado ningún intento de determinación del BADGE mediante RP-HPLC-Fluorescencia en simulantes acuosos de alimentos tras su migración a partir de resinas epoxídicas.

7.- Control de calidad de resinas epoxídicas destinadas al revestimiento de tanques de productos alimenticios:

7.1.- Cubetas utilizadas:

Las ventajas de las cubetas diseñadas radican principalmente en el bajo coste de los cristales a pintar con el material a ensayar (no sería rentable por ejemplo la célula Maturi) o en que pueden utilizarse con todos los simulantes legislados por estar fabricadas a base de vidrio (algunas de aluminio no pueden utilizarse con soluciones de ácido acético).

7.2.- Migración global:

Dado que en principio estos materiales epoxídicos serían destinados a revestir tanques de gran capacidad (> 10 L), la expresión de resultados en cuanto a la migración global ha de hacerse en mg/dm^2 , siendo el máximo permitido de $10 \text{ mg}/\text{dm}^2$. De los resultados expuestos (tabla 15) puede comprobarse que dichos productos están dentro de la legalidad.

7.3.- Migración específica:

También debe expresarse en mg/dm^2 si el envase tiene una capacidad superior a 10 L según la Directiva 90/128/CEE, teniendo que dividir por 6 los límites de migración específica en mg/Kg del Anexo II. El BADGE y la m-XDA se encuentran en la sección A de tal Anexo con las siguientes restricciones: $0.020/6 \text{ mg}/\text{dm}^2$ y $0.050/6 \text{ mg}/\text{dm}^2$ respectivamente. El BFDGE puede considerarse dentro de la sección B en un grupo poco definido que incluye polioles derivados de fenoles y bisfenoles hidrogenados y/o condensados con los epoxialcanos y/o arilepoxialcanos eventualmente halogenados, alcoxilados y ariloxilados, para el que no existe de momento restricción alguna pues no hay estudios toxicológicos al respecto. En este grupo podrían incluirse también los productos derivados de la degradación del BADGE y BFDGE.

De acuerdo con los datos obtenidos (tabla 16), sería la m-XDA la que daría lugar a la restricción en cuanto a la capacidad del tanque cuya superficie podría ser revestida con esta pintura epoxídica. Esta vendría a ser de 1000000 de litros por lo que en principio no sería viable su utilización; pero (¡pero!), de acuerdo de nuevo con la Directiva 90/128/CEE, se pueden dar hasta 2 oportunidades más a la resina (repitiendo los ensayos con la misma muestra

de resina, pero con nuevas muestras de simulante) para contemplar la posibilidad de su conformidad con la legislación vigente. Es de suponer que en el caso de que en ensayos de laboratorio posteriores fuese viable su utilización, una vez aplicada sobre los tanques en condiciones reales de uso, estos deberían soportar un largo periodo de lavado con el simulante apropiado antes de ser destinados a la misión que les corresponde.

8.- Identificación de los productos de degradación del BADGE, así como de las impurezas que acompañan al BADGE comercial:

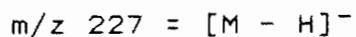
8.1.- Caracterización de bisfenol A y su diglicidil éter por RP-HPLC-TSP-MS:

En la figura 33, se observa el cromatograma obtenido de una mezcla de bisfenol A y su diglicidil éter. Se divide en 2 partes: en la primera, hasta el barrido no. 150, se detectaron los iones negativos (aparece el bisfenol A); mientras que en la segunda, del barrido no. 150 en adelante, se detectaron los positivos (aparece entonces el BADGE).

Interpretación de espectros:

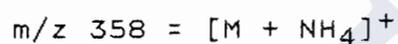
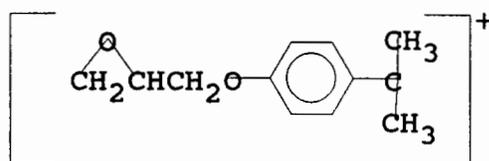
Primero (bisfenol A): su espectro aparece en la figura

34, en el que:



Segundo (BADGE): espectro en la figura 35:

$m/z\ 191 =$



La mayor respuesta obtenida para el bisfenol A en la detección de iones negativos se puede explicar por sus características ácidas ya que la carga negativa del fenolato se estabiliza en gran medida por resonancia.

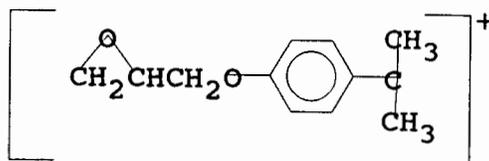
8.2.- Impurezas del BADGE:

En la figura 36, se puede observar el cromatograma de HPLC-TSP-MS obtenido por la inyección de BADGE comercial.

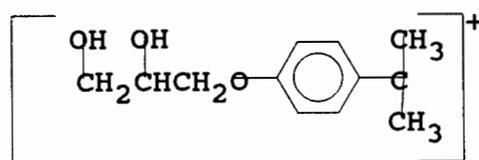
Interpretación de espectros:

Primero (figura 37):

$m/z\ 191 =$



m/z 209 =



m/z 358 = $[M - H_2O + NH_4]^+$

m/z 376 = $[M + NH_4]^+$

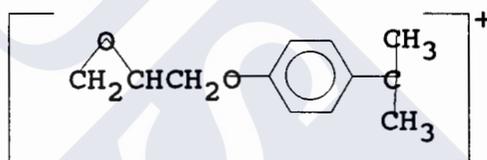
Segundo (figura 38):

m/z 432 = $[M + NH_4]^+$

Tercero (figura 39), que representa al auténtico BADGE

(n=0):

m/z 191 =



m/z 358 = $[M + NH_4]^+$

Cuarto (figura 40):

m/z 432 = $[M - H_2O + NH_4]^+$

m/z 450 = $[M + NH_4]^+$

Quinto (figura 41):

m/z 548 = $[M + NH_4]^+$ y m/z 550 = $[M + 2 + NH_4]^+$

(probablemente debida a un átomo de cloro).

Sexto (figura 42), que se corresponde con el monómero n=1 del BADGE:

m/z 642 = $[M + NH_4]^+$

Séptimo (figura 43), que se corresponde con el $n=2$:
 m/z 926 = $[M + NH_4]^+$, debido a que la afinidad protónica del amoníaco es mayor que la del agua.

Los picos agudos que aparecen tras otros más anchos son artefactos que se deben a las perturbaciones originadas en la regulación de la vaporización en el thermospray. Sus espectros de masas son exactamente iguales a los del pico ancho anterior.

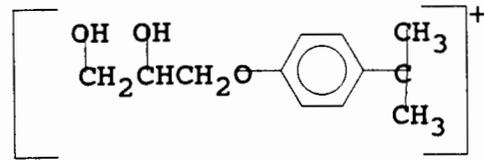
8.3.- Productos de hidrólisis del BADGE:

En la figura 44, se observan los cromatogramas de BADGE obtenidos tras su hidrólisis en ácido acético al 3%(P/V), agua destilada y etanol al 15%(V/V). En los 3 aparecen los mismos productos de hidrólisis: en orden de elución, el más polar corresponde a la apertura de sus dos anillos epoxídicos con la consiguiente formación de dos alfa-glicoles (a tiempos largos de degradación es el único que aparece y, como se observa de su espectro de infrarrojos (figura 45), han desaparecido totalmente las bandas indicativas de grupos epoxi); mientras que el siguiente en polaridad corresponde a la apertura de sólo uno de los anillos epoxídicos para formar también un alfa-glicol.

Interpretación de espectros:

Primero (figura 46), producido por apertura de ambos anillos epoxi:

m/z 209 =

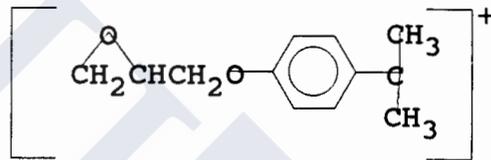


m/z 376 = [M - H₂O + NH₄]⁺

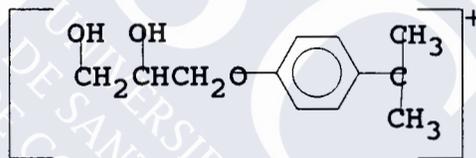
m/z 394 = [M + NH₄]⁺

Segundo (figura 47), por apertura de sólo un anillo:

m/z 191 =



m/z 209 =



m/z 358 = [M - H₂O + NH₄]⁺

m/z 376 = [M + NH₄]⁺

9.- Identificación de los productos de degradación del BFDGE, así como de los isómeros existentes en el BFDGE comercial:

9.1.- Caracterización de bisfenol F y su diglicidil éter por RP-HPLC-TSP-MS:

En la figura 48, se observa el cromatograma obtenido de una mezcla de bisfenol F y su diglicidil éter. Se divide en 2 partes: en la primera, hasta el barrido no. 150, se detectaron los iones negativos (aparece el bisfenol F); mientras que en la segunda, del barrido no. 150 en adelante, se detectaron los positivos (aparece entonces el BFDGE).

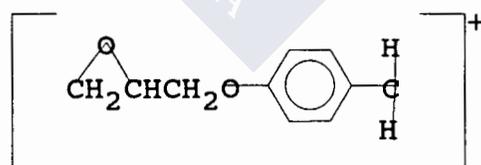
Interpretación de espectros:

Primero (bisfenol F): su espectro aparece en la figura 49, en el que:



Segundo (BFDGE): espectros en la figura 50:

$m/z\ 163 =$



$m/z\ 330 = [M + NH_4]^+$

La mayor respuesta obtenida para el bisfenol F en la detección de iones negativos se puede explicar por sus características ácidas ya que la carga negativa del fenolato se estabiliza en gran medida por resonancia.

9.2.- Isómeros del BFDGE:

Caracterización por RP-HPLC/TSP-MS:

De la figura 50, sólo se puede deducir que los 3 isómeros tienen el mismo peso molecular (312 amu). Los isómeros pueden ser posicionales o quirales (debido a la presencia de 2 carbonos asimétricos en la molécula de BFDGE y que provienen de la epiclorhidrina). Esta última posibilidad fue rechazada, puesto que sólo 2 picos aparecerían entonces, ya que la mezcla racémica de enantiómeros no puede ser cromatográficamente resuelta sin fases estacionarias ópticamente activas puesto que tienen las mismas propiedades físico-químicas. De otro lado, los enantiómeros RS y SR representan la misma molécula dada la simetría del BFDGE. Es la llamada forma meso, que ya puede separarse de la mezcla racémica por sus diferentes propiedades físico-químicas.

Caracterización por GC/MS:

Del cromatograma de gases en la figura 51 y de los espectros de sus correspondientes picos (figuras 52 y 53), se puede corroborar la presencia de los 3 isómeros posicionales del BFDGE, así como la presencia de una pequeña impureza que resultó ser BADGE, como se demuestra del cromatograma de gases de BADGE de alta pureza (figura 54).

Caracterización por RP-HPLC-Fluorescencia:

El promedio de relación de áreas obtenidas por HPLC-Fluorescencia para los 3 isómeros es de 3:5:2. Esto está de acuerdo con la relación de isómeros OO:OP:PP, asumiendo para ello un rendimiento O:P de aproximadamente 60:40 en la sustitución aromática electrofílica de formaldehído en el fenol para obtener bisfenol F; ya que, aunque hay 2 posiciones orto por cada 1 para en cada molécula de fenol, las primeras están más impedidas estéricamente. El primer pico en eluir sería el isómero OO; el segundo, el OP; el tercero, el PP. Esta afirmación se ve corroborada porque la polaridad desciende en esta serie, al igual que desciende la de los compuestos que eluyen de una columna C18. Además, el aumento en la estabilidad del ion molecular (312 amu) a lo largo de la serie de isómeros podría explicarse por la disminución progresiva de la tensión espacial.

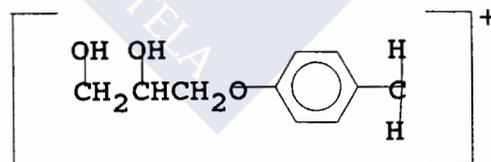
9.3.- Productos de hidrólisis del BFDGE:

En la figura 55, se observan los cromatogramas de BFDGE obtenidos tras su hidrólisis en ácido acético al 3%(P/V), agua destilada y etanol al 15%(V/V). En los 3 aparecen los mismos productos de hidrólisis: en orden de elución, el más polar corresponde a la apertura de sus dos anillos epoxídicos con la consiguiente formación de dos alfa-glicoles (a tiempos largos de degradación es el único que aparece y, como se observa de su espectro de infrarrojos (figura 56), han desaparecido totalmente las bandas indicativas de grupos epoxi); mientras que el siguiente en polaridad corresponde a la apertura de sólo uno de los anillos epoxídicos para formar también un alfa-glicol.

Interpretación de espectros:

Primero (figura 57), producido por apertura de ambos anillos epoxi:

m/z 181 =

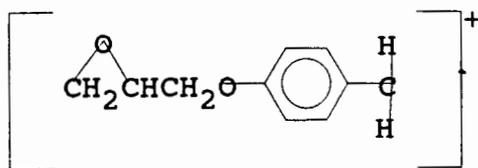


m/z 348 = [M - H₂O + NH₄]⁺

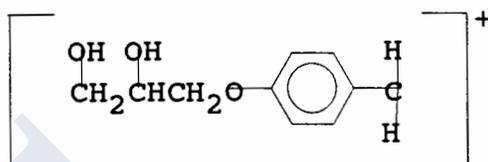
m/z 366 = [M + NH₄]⁺

Segundo (figura 58), por apertura de sólo un anillo:

m/z 163 =



m/z 181 =



m/z 330 = [M - H₂O + NH₄]⁺

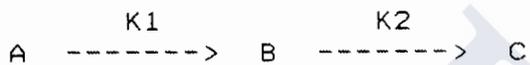
m/z 348 = [M + NH₄]⁺

10.- Estudio de degradación de BADGE y BFDGE en simuladores acuosos de alimentos:

De la tabla 17, donde se encuentran los datos de vida media de los bisfenoles diglicidil éteres, se puede deducir que el BADGE se degrada más rápidamente que el BFDGE; aunque, en el simulante a base de ácido acético, sus vidas medias son más parecidas e incluso llega a ser mayor la del BADGE a la temperatura de 40 °C. Como lo que se haya legislado es el nivel de estos bisfenoles diglicidil éteres y no el de estos productos de degradación (si estos, como parece, son menos tóxicos dado que la toxicidad de este tipo

de productos está en buena medida relacionada con la reactividad del anillo epoxídico), resultaría lógico utilizar en la formulación aquel que se degrade más rápidamente en cada simulante.

En el caso que nos ocupa, las reacciones de degradación de los diglicidil éteres transcurren a través de un intermediario, al igual que en el par de reacciones consecutivas de primer orden siguiente:



Las características de este tipo de reacciones se recaban estableciendo las ecuaciones de velocidad para la formación y descomposición de las tres especies. A se desintegra a una velocidad $K1 \cdot A$:

$$dA/dt = -K1 \cdot A$$

El intermediario B aumenta gracias a la desintegración de A, pero también disminuye al desintegrarse en el producto C:

$$dB/dt = K1 \cdot A - K2 \cdot B$$

Finalmente, C se forma por desintegración de B:

$$dC/dt = K_2 \cdot B$$

Se supone que al principio sólo hay A y que su concentración es entonces A_0 .

La primera de las tres ecuaciones de velocidad corresponde a una desintegración exponencial y, por tanto, la concentración de A sigue

$$A = A_0 \cdot \text{EXP}(-K_1 \cdot t)$$

Si se inserta este resultado en la ecuación B y se impone la condición $B_0=0$, se llega a

$$B = A_0 \cdot (K_1 / (K_2 - K_1)) \cdot (\text{EXP}(-K_1 \cdot t) - \text{EXP}(-K_2 \cdot t))$$

La figura 25 muestra que la concentración del intermediario se eleva desde cero hasta un máximo y luego vuelve a cero a medida que A se agota y C domina en la mezcla. La concentración de C puede obtenerse insertando la solución para B en su ecuación diferencial. Aunque ésta es una vía bastante directa, existe una ruta más simple que se

encuentra reconociendo que las concentraciones están relacionadas permanentemente por

$$A+B+C = A_0$$

Se deduce que C puede obtenerse directamente de las soluciones para A y B:

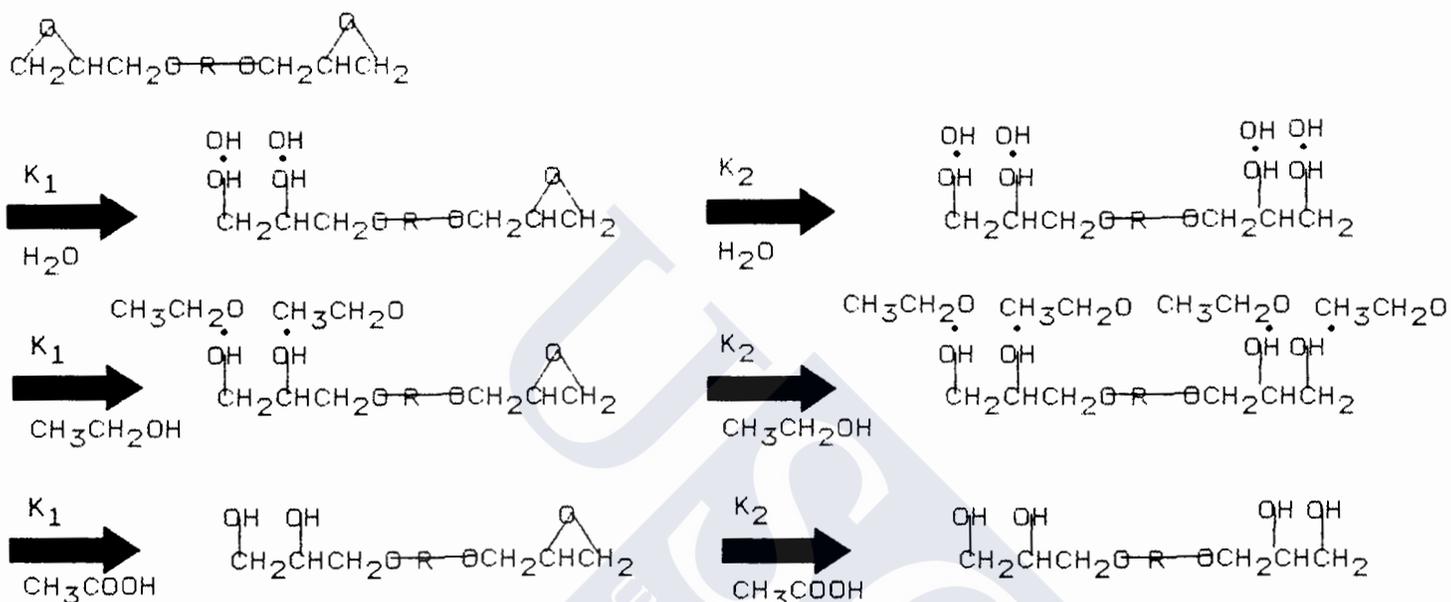
$$C = A_0 \cdot (1 - (K_2 / (K_2 - K_1)) \cdot \text{EXP}(-K_1 \cdot t) + (K_1 / (K_2 - K_1)) \cdot \text{EXP}(-K_2 \cdot t))$$

En la figura 25, se ve cómo la concentración de producto crece hasta alcanzar su valor final A_0 , cuando todo A se ha convertido en C.

Los cocientes de constantes de velocidad para los procesos de apertura de los anillos epoxídicos, K_1/K_2 (figura 59), tienen una gran importancia práctica y ponen de manifiesto el diferente comportamiento del BADGE y BFDGE. Así, mientras a bajas temperaturas (313 K) de ensayo, la relación K_1/K_2 (próxima a 1.5) es prácticamente independiente del reactivo usado y de la naturaleza química de los dos glicidil éteres; sin embargo, con el aumento de la temperatura ambos productos siguen caminos diferentes. Mientras que para el BADGE, en medio acético, la relación de constantes disminuye tendiendo a 1, en presencia de agua y solución alcohólica el cociente de constantes aumenta.

Inversamente el BFDGE presenta una disminución de la relación K_1/K_2 para los 3 simulantes.

De acuerdo con la estructura química de un diglicidil éter, las estructuras derivadas se corresponden con:



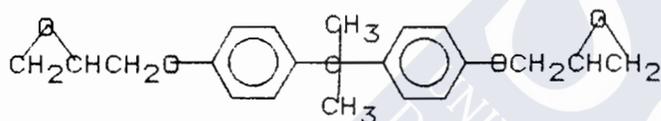
Las constantes de acidez de ácido acético, etanol y agua ($K_{\text{acético}} > K_{\text{etanol}} > K_{\text{agua}}$) relacionan la posibilidad de la apertura del anillo en medio acético a través de hidrógenos activos. En el caso del agua y del etanol, la formación de aductos ácido/base (Natta, 1945; Natta y Simonetta, 1945; Natta y Mantica, 1952; Gold, 1952; Weibull y Nycander, 1954; Gee et al., 1959; Gee et al., 1959; Gee et al., 1961) explicaría la disminución de la constante del segundo proceso K_2 frente a K_1 , básicamente por

consideraciones estéricas, aunque naturalmente es el compromiso ácido-impedimento estérico el determinante. Así el proceso epoxi-agua es en el cual K2 pierde su mayor significado.

En el caso del BFDGE, el comportamiento en medio acético es similar al caso anterior, mientras que con los otros reactivos el mecanismo es el contrario.

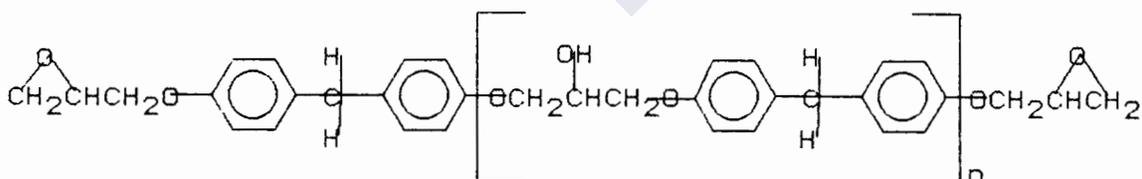
Además, de las consideraciones acidez-reactividad anteriormente tratadas, sin duda relaciones $K1/K2 < 1$ no tienen significado físico. Su justificación vendría dada por la diferencia de simetría molecular.

En el BADGE:



ambos anillos epoxídicos son simétricos con respecto al carbono cuaternario.

Mientras que en el BFDGE:

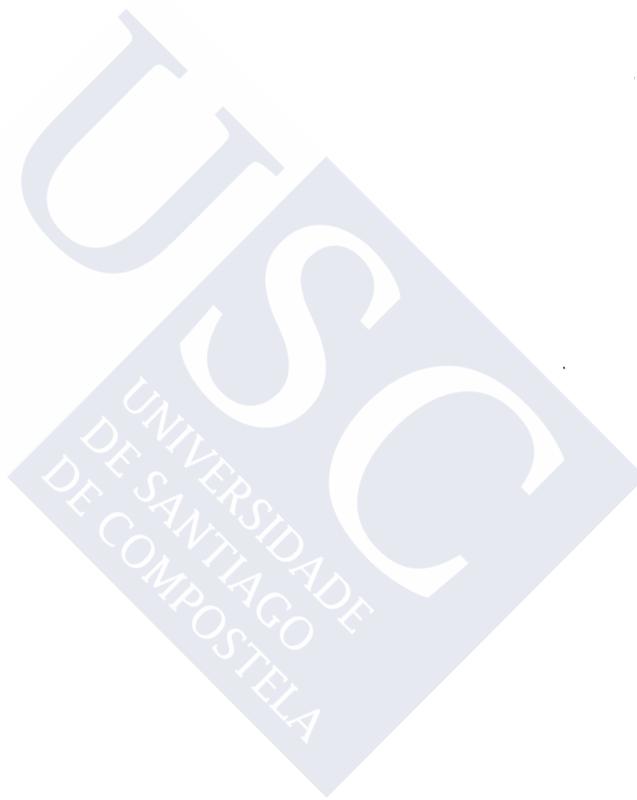


dicha simetría no existe ($n=0.1$), lo cual implica diferentes reactividades de los dos anillos con respecto al mismo reactivo y probablemente con la temperatura. Este hecho se pone de manifiesto en los factores de frecuencia obtenidos; siendo, en la práctica totalidad (excepto para la K2 del agua), inferiores para el BFDGE que para el BADGE.

Las relaciones de las constantes de velocidad $K1/K1$ y $K2/K2$ para los procesos de degradación relativos BADGE-BFDGE (figura 60) muestran que no existen grandes diferencias de reactividad entre estas moléculas, lo cual implicaría que si el BADGE se encuentra en las listas positivas, por qué no ha de estar también el BFDGE.

De las gráficas (figura 25) que representan respecto al tiempo (en minutos) los ajustes de las curvas del modelo frente a los datos experimentales, así como de las que representan las diferencias o residuales entre ambos casos (figura 26), se puede deducir que los ajustes son peores para el caso de los simulantes a base de etanol, especialmente para el BFDGE. De la tabla 19, en la que se encuentran los porcentajes de índice de error entre la teoría y la práctica, se deduce que la curva que representa la cinética de primero aparición y después desaparición del primer producto de degradación es por regla general la peor estimada. Sin embargo, las condiciones cromatográficas son óptimas como se puede comprobar en la figura 61.

CONCLUSIONES



1.- Se propone un método para la determinación mediante RP-HPLC-Fluorescencia de bisfenoles A y F en resinas epoxi no-curadas destinadas a ser usadas en contacto con alimentos, puesto que sus niveles de bisfenoles libres también permanecerán en el producto una vez curado, donde no deberán sobrepasar una concentración máxima residual.

2.- Se propone un método para la determinación de niveles residuales de BADGE y m-XDA libres en resinas epoxi ya curadas.

3.- Se logra la identificación de los productos de reacción resultantes de la derivatización de la m-XDA con fluorescamina.

4.- Se confirma el mecanismo de reacción de los sistemas BADGE/m-XDA por FAB-MS. Y se consigue la determinación por espectrofotometría visible de aminas terciarias en presencia de primarias y secundarias en medios no acuosos.

5.- Se calcula el porcentaje de nitrógeno correspondiente a las aminas secundarias formadas en las relaciones equivalentes BADGE/m-XDA de formulaciones epoxi-amina.

6.- Se propone un método de alta sensibilidad para la determinación de BADGE en simulantes acuosos de alimentos.

7.- Se determina la migración global y específica, en unas cubetas de diseño particular, de una formulación epoxi-amina a base de BADGE-BFDGE y m-XDA destinada a entrar en contacto de forma repetida con los alimentos. La primera prueba no es concluyente, aunque los resultados no sean de conformidad con la legislación vigente. De serlo en posteriores ensayos, sería necesario un abundante lavado del material durante largos espacios de tiempo, previamente a la utilización para la que fue destinado.

8.- Se caracteriza el bisfenol A y su diglicidil éter por RP-HPLC/TSP-MS, de tal modo que esto permita a posteriori conocer las impurezas del BADGE comercial, así como sus productos de degradación en los simulantes acuosos.

9.- Se caracteriza el bisfenol F y su diglicidil éter por RP-HPLC/TSP-MS, de tal modo que esto permita a posteriori conocer los isómeros del BFDGE comercial, así como sus productos de degradación en los simulantes acuosos.

10.- Se propone un modelo cinético de hidrólisis para los bisfenoles diglicidil éteres en los diferentes simulantes acuosos y se concluye que:

1.- El modelo cinético es válido dentro de los límites de temperatura estudiados.

2.- La reacción es consecutiva y de primer orden con respecto a los diglicidil éteres presentes y de primer orden con respecto al intermedio formado.

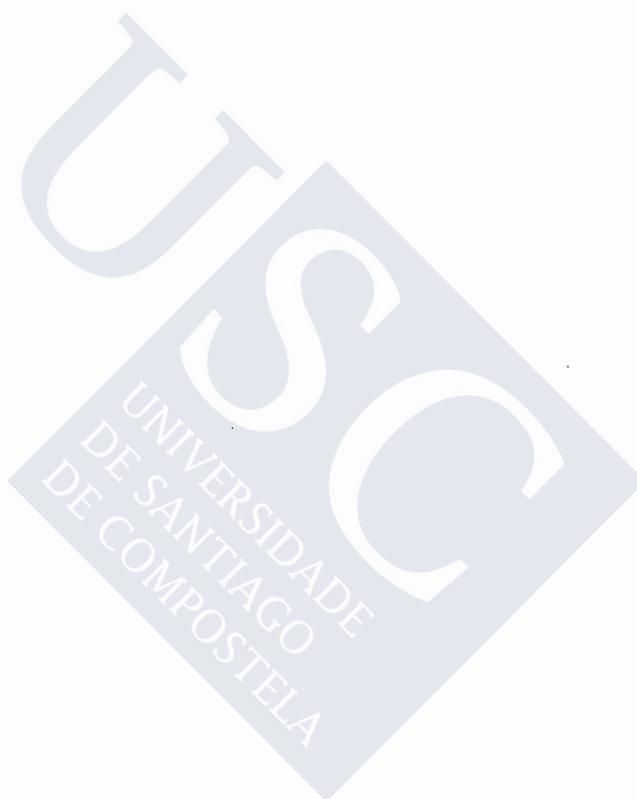
3.- La forma de la curva en "S" del producto degradado indica un "periodo de inducción" inicial durante el cual no existe conversión, señal inequívoca de que el producto no se forma directamente.

4.- Como consecuencia de la aparición de compuestos intermedios, la velocidad de reacción puede estar influenciada por el muy bien conocido efecto autocatalítico de los grupos OH, lo cual convertiría la etapa dos en un mecanismo termolecular OH/epoxi/reactivo. Este hecho, aunque con poco significado, parece apreciarse en todos los casos conversión/tiempo, en donde la velocidad de reacción teórica es inferior a la experimental.

5.- Las energías de activación son, para el BFDGE, inferiores en el primer proceso que en el segundo. Este hecho no es general para el BADGE, si bien todas están comprendidas entre 12-17 Kcal/mol.

6.- Los cocientes de constantes de velocidad K_1/K_2 para ambos diglicidil éteres son próximos a 1, indicando una superposición de los dos mecanismos con práctica independencia de la temperatura.

7.- Como consecuencia de ello no puede considerarse la toxicidad de un diglicidil éter aisladamente. En tal caso, en las primeras etapas (K1), es necesario conocer la toxicidad de compuestos monoglicidílicos dihidroxilados; y de especies tetrahidroxiladas (K2) cuando se corresponda con las etapas finales de la degradación.



REFERENCIAS



ACITELLI M. A.; PRIME R. B.; SACHER E. (1971). Polymer, 12, 335-343.

ACS Subcommittee on Environmental Analytical Chemistry (1980). Anal. Chem., 52, 2242-2249.

ALBERT, GER PAT. 1, 199, 497.

ANDERSON H. C. (1960). SPE J., 16, 1241.

ASTM Committee on Standards (1968). F 34-68.

ASTM Committee on Standards (1988). D 1652-88.

BAUMANN U.; MAREK B. (1980). Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg., 71, 468-483.

BAYER, BELG PAT. 612, 387.

BAYER, GER PAT. 1, 138, 220.

BELANGER W. J. (TO DEVOE AND RAYNOLDS CO.), US PAT. 2, 921, 651.

BELANGER W. J.; COOK N. G. (TO DEVOE AND RAYNOLDS CO.), US PAT. 2, 928, 794.

BELL J. R. (1982). Food Chemistry, 8, 157-168.

BERTOZZI E. P. (TO THIOKOL CHEMICAL), US PAT. 3, 334, 201.

BIEBER W.-D.; FREYTAG W.; FIGGE K.; VOM BRUCK C. G.; ROSSI, L. (1984). Fd. Chem. Toxic., 22, 9, 737-742.

BLACKBURN S. (1989). Handbook of Chromatography. Amino Acids and Amines-Volume II. CRC Press, Florida.

BOESE (1948). Lower polymer of glycidyl sorbate and method of making it, US 2, 457, 300.

BRITTON ; SLAGH (1945). Polyfunctional ethers and method of making same, US 2, 371, 500.

BURGE R. E.; BROWN B. C. (1962) Mater. Protection, 1, 30.

CASTAN (1948). Process for the manufacture of thermosetting resins by the polimerization of alkylene oxide derivatives, US 2, 444, 333.

Commission of the European Communities (1983). Collaborative study on the methodology for specific migration studies. EUR 8286 EN. Directorate-General for Science, Research and Development. Joint Research Centre. Petten Establishment-Netherlands.

CRATHORNE, B.; PALMER, C. P.; STANLEJ, J. A. (1986). J. Chromatogr., 360, 266-270.

DARK W. A.; CONRAD E. C.; CROSSMAN L. W., jr. (1974). J. Chromatogr., 91, 247-260.

DELMONTE J.; DEWAR W. J. (TO FURANE PLASTICS CO.), US PAT. 2, 994, 685.

DYNAMIT NOBEL, BELG PAT. 646, 807.

EAGLES J.; EDWARDS R. A. (1988). Biomed. Mass Spectrom., 17, 241-244.

EGGERS E. A.; HUMPHREY J. S., jr. (1971). J. Chromatogr., 55, 33-44.

FARBWERKE HOESCHST, FR PAT. 1, 293, 793.

FEIGENBAUM A.; ROSSI L. (1991). Ann. Fals. Exp. Chim.,
894(84), 21-25.

FELTZIN J. et al. (1964). Am. Chem. Soc., Div. of Org.
Coatings and Plastics Chem., Paper No. 44, Chicago.

GEE G.; HIGGINSON W. C. E.; LEVESLEY P.; TAYLOR K. J.
(1959). J. Chem. Soc., 1338.

GEE G.; HIGGINSON W. C. E.; MERRALL G. T. (1959). J. Chem.
Soc., 1345.

GEE G.; HIGGINSON W. C. E.; TAYLOR K. J.; TRENHOLM M. W.
(1961). J. Chem. Soc., 4298.

GEIGY, BELG PAT. 624, 684.

GENERAL MILLS INC., FR PAT. 1, 359, 072.

GILLHAM J. K. Cure and Properties of Thermosetting Polimers.
KINLOCH A. J., New York, pp. 1-6.

GOLD L. (1952). J. Chem. Phys., 20:1651.

GREEN H. A. (TO AIR PRODUCTS AND CHEMICALS), US PAT. 3, 277,
049.

GREENLEE (1952). Epoxide resins, US 2, 615, 007.

GREENLEE (1952). Epoxide resins compositions, US 2, 615, 008.

GROTH A. B.; WALLERBERG G. (1966). Acta Chem. Scand., 20, 2628.

GYENES I. (1967). Titration in non-aqueous media. Iliffe Books Ltd., London.

HEITZ W. (1970). J. Chromatogr., 53, 37-49.

HENRY L.; NEVILLE K. (1982). Handbook of Epoxy Resins. McGraw-Hill, New York.

HOLLIFIELD H. C.; SNYDER R. C.; McNEAL T. P.; FAZIO T. (1988). Food and Packaging Interactions. ACS Symposium Series 365.

HORIE et al. (1979). J. Polymer Sci., part A-L (8), 1357-1372.

INGBERMAN A. K.; WALTON R. K. (1958). J. Polymer Sci., 28, 468.

JOHNSON R. L. US PAT. 3, 028, 344.

KARPMAN R. (TO JOHNSON AND JOHNSON CO.), US PAT. 3, 100, 160.

KEENAN M. R. (1987). J. of Appl. Polym. Sci. (33), 1725-1734.

KIRKLAND J. J.; ANTLE, P. E. (1977). J. Chromatogr. Sci., 15, 137-147.

KISELEV B. A. et al. (1962). Sov. Plastics (5), 14.

KROSCWITZ J. I. (1987). Polymers: An Encyclopedic Sourcebook of Engineering Properties. John Wiley & Sons, New York.

KUDOH M.; MATOH I.; FUDANO S. (1983). J. Chromatogr., 261, 293.

KWEI T. K. (1963). J. Polymer Sci., 41, 2155-2167.

MAY C. A. (1988). Epoxy Resins. Chemistry and Technology. Marcel Dekker, New York.

McCLELLAN W. R. (TO DUPONT), US PAT. 3, 076, 846.

MEDVEDEVA P. A. et al. (1965). Sov. Plastics (3), 21.

MESTAN S. A.; MORRIS C. E. M. (1984). JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C24(1), 117-172.

MILLER J. C.; MILLER J. N. (1988). Statistics for Analytical Chemistry. Ellis Horwood Ltd., England.

NATTA G. (1945). Rend. Ist. Lombardo Sci., Lettere, 78:307.

NATTA G.; SIMONETTA M. (1945). Rend. Ist. Lombardo Sci., Lettere, 78:336.

NATTA G.; MANTICA E. (1952). J. Am. Chem. Soc., 74:3152.

NOËL D.; COLE, K. C.; HECHLER, J. J.; CHOULIOTIS A.;
OVERBURY K. C. (1986). J. Appl. Polym. Sci., 32, 3097-3108.

NOËL D.; COLE K. C.; HECHLER, J. J. (1988). J. Chromatogr.,
447, 141-153.

OJEC (Official Journal of the European Communities) No. L 151/21 (19 de Junio de 1980). Commission Directive (9 de Junio de 1980) relativa a la determinación del símbolo que puede acompañar a los materiales y objetos destinados a entrar en contacto con productos alimenticios (80/590/CEE).

OJEC (Official Journal of the European Communities) No. L 297/26 (23 de Octubre de 1982) . Commission Directive (18 de Octubre de 1982) que establece las normas de base necesarias para la verificación de la migración de los constituyentes de los materiales y objetos de materia plástica destinados a estar en contacto con productos alimenticios (82/711/CEE).

OJEC (Official Journal of the European Communities) No. L 372/14 (31 de Diciembre de 1985). Commission Directive (19 de Diciembre de 1985) por la que se determina la lista de simulantes que se deben utilizar para controlar la migración de los componentes de los materiales y objetos de material plástico destinados a entrar en contacto con los productos alimenticios (85/572/CEE).

OJEC (Official Journal of the European Communities) No. L 75/19 (21 de Marzo de 1990). Commission Directive (23 de Febrero de 1990) relating to plastics materials and articles intended to come into contact with foodstuffs (90/128/CEE).

OLEINIK E. F. Epoxy Amine Networks in the Glass State. Structure and Properties. DUSEK K., pp. 71-94.

PAQUIN A. M. (1958). Epoxydverbindungen und epoxydharze, Springer, Berlin.

PAZ ABUIN S.; PAZOS PELLIN, M. (1989). Química e Industria, 5(35), 459-464.

PAZ ABUIN S.; PAZOS PELLIN, M.; NUÑEZ L. (1990). J. Appl. Polym. Sci., 41, 2155-2167.

PEPIS W.; YUSKA, H. (TO INTERCHEMICAL CORP.), US PAT. 3, 171, 826.

PEZZAGLIN (1958). Process for manufacture of glycidyl ethers of polyhydric phenols, US 2, 840, 541.

Proyecto de Norma Española PNE 53-330 (1977). Materiales plásticos. Determinación de la migración global de los materiales plásticos en contacto con alimentos simulados. IRANOR.

ROSSI L. (1981). J. Assoc. Off. Anal. Chem., 3(64), 697-703.

ROSSI L. (1987). Food Additives and Contaminants, 5, 1, 21-31.

RUSSEL D. J. (1988). J. Liquid Chromatogr., 11(2), 383-394.

SCF's reports (10 de Diciembre de 1987). 19th Series. Second addendum to the first of the Scientific Committee for Food on certain monomers and other starting substances to be used in the manufacture of plastics materials intended to come into contact with foodstuffs. III/851/86-EN, Rev. 2, 104-125.

SEEGER D. R.; TOMCUFCIK A. S. (TO AMERICAN CYANAMID), US PAT. 3, 226, 377.

SEEGER D. R.; TOMCUFCIK A. S. (TO AMERICAN CYANAMID), US PAT. 3, 226, 382.

SHECHTER L.; WYNSTRA J.; KURKJY R. P. (1956). Ind. Eng. Chem., 48, 94.

SHEPHERD M. J. (1982). Food Chemistry, 8, 129-145.

SNYDER R. C.; BREDER C. V. (1985). J. Assoc. Off. Anal. Chem., 4(68), 770-775.

- SOUROUR S.; KAMAL (1976). *Termochimica Acta*, 14, 41-59.
- SYTINE-GORKOVA M. A., FR PAT. 1, 401, 823.
- THIOKOL CHEMICAL CO., FR PAT. 1, 278, 214.
- THOMAS A. D. (1975). *Talanta*, 22, 865.
- TICE P. A.; MCGUINNESS J. D. (1987). *Food Additives and Contaminants*, 4(3), 267-276.
- TICE P. A. (1988). *Food Additives and Contaminants*, 5(1), 373-380.
- TILL D.; SCHWOPE A. D.; EHNTHOLT D. J.; SIDMAN K. R.; WHELAN R. H.; SCHWARTZ P. S.; REID R. C. (1987). *CRC Critical Reviews in Toxicology*, 3(18), 215-243.
- VAN BATTUM D.; VAN LIEROP J. B. H. (1988). *Food Additives and Contaminants*, 1(5), 381-395.
- VAN DER MAEDEN F. P. B.; BIEMOND M. E. F.; JANSSEN P. C. G. M. (1978). *J. Chromatogr.*, 149, 539-552.
- VIVILECCHIA R. V.; LIGHTBODY B. G.; THIMOT N. Z.; QUINN H. M. (1977). *J. Chromatogr. Sci.*, 15, 424-433.

WEIBULL B.; NYCANDER B. (1954). Acta Chem. Scand., 8, 847.

WHITESIDE I. R. C.; WORSFOLD P. J.; LYNES A. (1987). Anal. Chim. Acta, 192, 77-83.

WHITESIDE I. R. C.; WORSFOLD P. J.; LYNES A.; MCKERREL E. H. (1988). Analytical Proceedings, 25, 60-61.



TABLAS



TABLA 1

Valores teóricos de algunas resinas epoxi.

n	ECH/DPP (Molar)	P Mol	nºgrupos epoxi	nºgrupos OH	EGC
0	2 / 1	340	2	0	5880
1	3 / 2	624	2	1	3205
2	4 / 3	908	2	2	2212
3	5 / 4	1192	2	3	1678
4	6 / 5	1476	2	4	1355
5	7 / 6	1760	2	5	1136
6	8 / 7	2044	2	6	978
7	9 / 8	2328	2	7	859

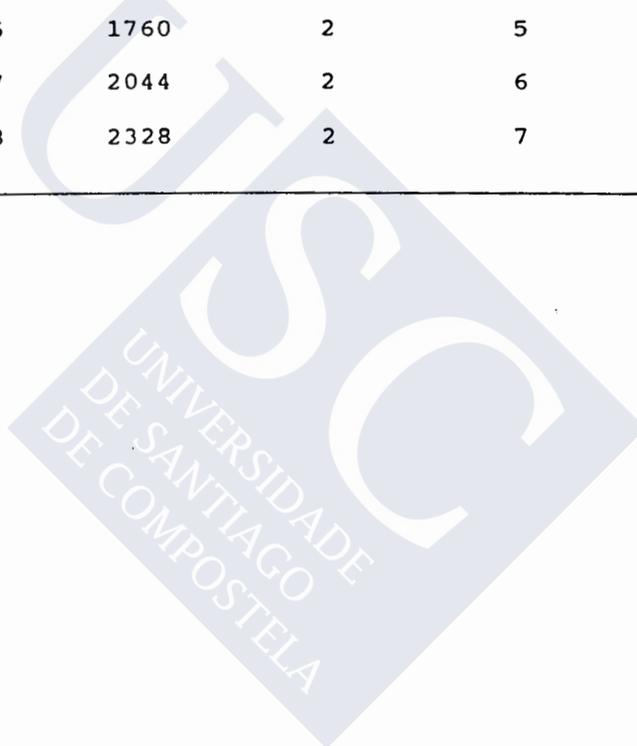


TABLA 2

Valores típicos de resinas epoxi.

n (aprox.)	P Mol (aprox.)	E G C	VISCO (Poise 25°C)
0	340	5405	80-100
0	380	5320	100-150
0.5	470	3960	semisólida
1.5	750	2417	sólida
2	900	2105	"
3.7	1400	1052	"
8.8	2900	540	"
12.0	3750	370	"

EGC = Contenido en grupos epoxi = milimoles de epoxi/Kg de resina.

MME = Masa molar epoxídica = g de resina que contienen un mol de epoxi.

$MME = 10^6 / EGC$



TABLA 4

REACCIONES DEL GRUPO OH $R'-CH_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-CH_2-R$

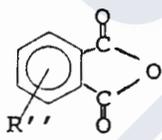
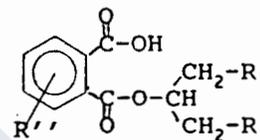
REACTIVO	PRODUCTO DE REACCION
$R''OH$ (ALCOHOLES)	$R''-O-\underset{\text{CH}}{\begin{array}{l} \text{CH}_2-R' \\ \text{CH}_2-R \end{array}} + H_2O$
$R''-CH_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}-CH$ (GRUPOS EPOXI)	$R''-CH_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-CH_2-O-\underset{\text{CH}}{\begin{array}{l} \text{CH}_2-R' \\ \text{CH}_2-R \end{array}}$
$R''-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OH}$ (ACIDOS CARBOXILICOS)	$R''-\overset{\text{O}}{\text{C}}-O-\underset{\text{CH}}{\begin{array}{l} \text{CH}_2-R' \\ \text{CH}_2-R \end{array}} + H_2O$
 (ANHIDRIDOS)	
$R''-CH_2-OH$ (ALCOHOL PRIMARIO) $R''-CH_2-OCH_3$ (METIL ETER)	$R''-CH_2-O-\underset{\text{CH}}{\begin{array}{l} \text{CH}_2-R' \\ \text{CH}_2-R \end{array}} + H_2O$ $+ CH_3OH$
$R''-N=C=O$ (ISOCIANATOS)	$R''-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-O-\underset{\text{CH}}{\begin{array}{l} \text{CH}_2-R' \\ \text{CH}_2-R \end{array}}$

TABLA 5

Cuadro sinóptico de las reglamentaciones nacionales de los Estados Miembros.

PAIS	CARACTER DE LA REGLAMENTACION	SUSTANCIAS(a)	RESTRICCIONES(b)
Bélgica	Obligatoria	M A AP	MG LMS
Dinamarca			
España	Obligatoria	M A	MG LMS
Francia	Obligatoria	A Colorantes	MG LMS QM
Grecia			
Irlanda			
Italia	Obligatoria	Polym A	MG LMS QM
Luxemburgo			
Países-Bajos	Obligatoria	M A AP	MG LMS
Portugal			
RFA	Opcional	M A AP	QM
Reino-Unido	Opcional	M A AP	QM

a: M= monómeros
 A= aditivos
 AP= auxiliares de polimerización

b: LMS= límite de migración específica
 QM= límite en cantidad/material
 MG= límite de migración global

TABLA 6

Estudios aconsejados para la incorporación de una nueva sustancia a la lista positiva (Junio de 1990).

MIGRACION (mg/Kg de simulante) (valores medidos en las condiciones más desfavorables)	ESTUDIOS TOXICOLOGICOS
0-0.05	mutagénesis
0.05-5	mutagénesis bioacumulación toxicidad oral en 90 días
5-60	mutagénesis bioacumulación toxicidad oral en 90 días absorción, distribución, metabolismo y excreción reproducción teratogénesis toxicidad a largo plazo y cancerogénesis

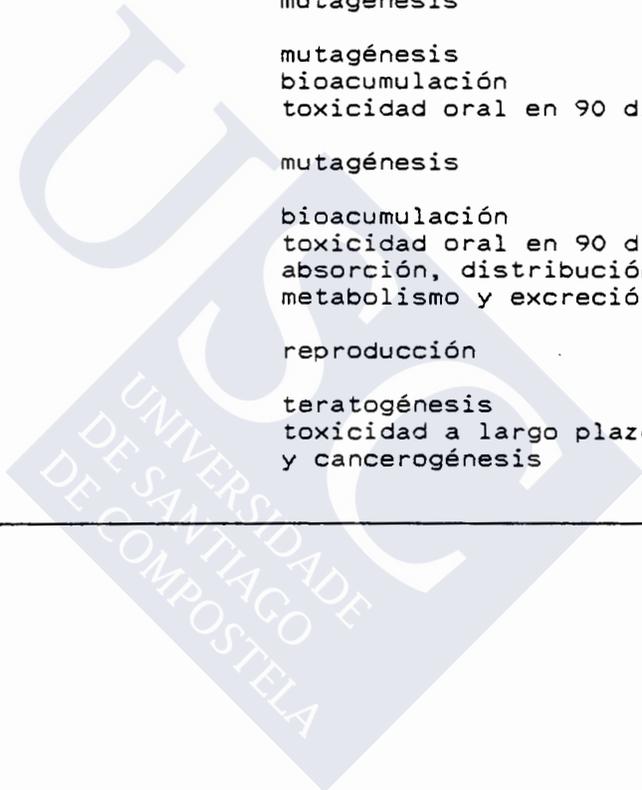


TABLA 7

Condiciones de prueba (duración (t) y temperatura (T)) a elegir en función de las condiciones de contacto en el uso real.

CONDICIONES EN EL USO REAL	CONDICIONES DE PRUEBA
1.- Duración de contacto: $t > 24$ h	
1.1.- $T \leq 5$ °C	10 días a 5 °C
1.2.- 5 °C $< T \leq 40$ °C (1)	10 días a 40 °C
2.- Duración de contacto: 2 h $\leq t \leq 24$ h	
2.1.- $T \leq 5$ °C	24 h a 5 °C
2.2.- 5 °C $< T \leq 40$ °C	24 h a 40 °C
2.3.- $T > 40$ °C	de conformidad con legislación nacional
3.- Duración de contacto: $t < 2$ h	
3.1.- $T \leq 5$ °C	2 h a 5 °C
3.2.- 5 °C $< T \leq 40$ °C	2 h a 40 °C
3.3.- 40 °C $< T \leq 70$ °C	2 h a 70 °C
3.4.- 70 °C $< T \leq 100$ °C	1 h a 100 °C
3.5.- 100 °C $< T \leq 121$ °C	30 mn a 121 °C
3.6.- $T > 121$ °C	de conformidad con legislación nacional

(1) Cuando se trate de materiales u objetos de naturaleza plástica en contacto con productos alimenticios para los que se señale, en la etiqueta o por la legislación correspondiente, una temperatura de conservación inferior a 20 °C, las condiciones de prueba serán de 10 días a 20 °C.

TABLA 8

Parámetros de las rectas de calibrado ($y = a + b \cdot x$) de 4 puntos duplicados en el rango de concentraciones descrito.

	Primeras condiciones				Segundas condiciones	
	F	A	BFDGE	BADGE	F	A
Ordenada en el origen (a)	-669.7	2726.8	1194.5	4490.0	-2508.8	1394.6
± Intervalo de confianza	2883.8	3038.8	12957.7	10995.4	2737.3	3369.7
Pendiente (b)	185.3	232.4	63.2	47.4	1163.4	1038.2
± Intervalo de confianza	5.2	5.4	3.3	2.6	42.3	50.7
Índice de error (%)	1.91	1.54	1.61	1.61	2.01	2.66
Coefficiente de determinación (r^2)	0.9991	0.9994	0.9969	0.9964	0.9985	0.9972
Límite de detección (ppb)	34.2	28.8	290.2	330.4	4.2	5.9

TABLA 9

Resultados de los experimentos de recuperación.

BADGE			m-XDA		
Añadido μg	Encontrado μg	Recuperación %	Añadido μg	Encontrado μg	Recuperación %
250	262	104.8	250	218	87.2
	248	99.2		234	93.6
	226	90.4		217	86.8
	237	94.8		248	99.2
	270	108.0		214	85.6
	241	96.4		208	83.2
Promedio		98.9			89.3
RSD (%)		± 6.5			± 6.0

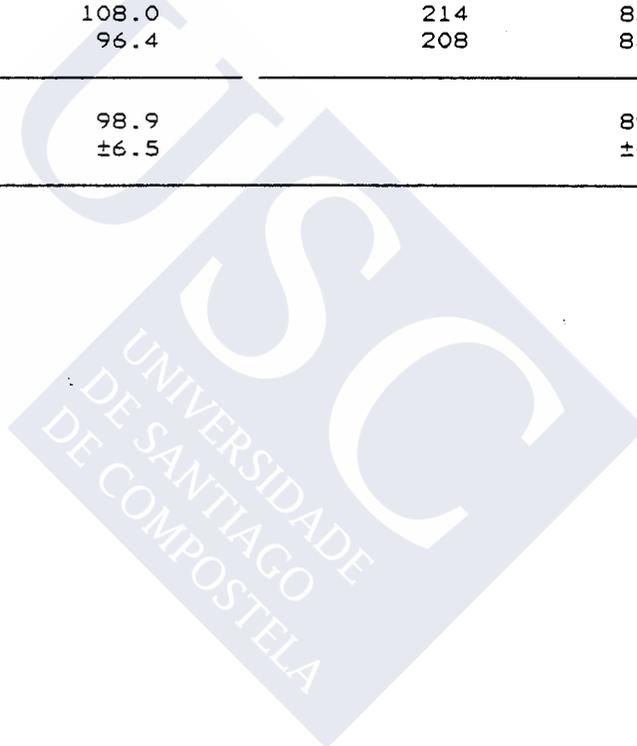


TABLA 10

Resultados de las determinaciones de niveles residuales de BADGE y m-XDA libres en resinas epoxi curadas.

relaciones equivalentes BADGE/m-XDA	1ª RESINA		2ª RESINA	
	BADGE (%)	m-XDA (%)	BADGE (%)	m-XDA (%)
1:1	0.047	0.19	0.098	-
1:2	0.007	1.23	0.001	0.84
1:3	-	2.88	-	6.21



TABLA 11

Parámetros de la recta de calibrado de N,N-dimetilbencilamina para 5 puntos en el rango descrito. Y nivel de aminas terciarias, expresadas como N,N-dimetilbencilamina, en formulaciones epoxi-amina de relación equivalente BADGE/m-XDA de 1:3.

Rango lineal ($\mu\text{g/mL}$)	10 to 50
Ordenada en el origen (a)	-0.0854
\pm Intervalo de confianza	± 0.0458
Pendiente (b)	0.0204
\pm Intervalo de confianza	± 0.0016
Índice de error (%)	1.4
Coefficiente de determinación (r^2)	0.9981
Límite de detección ($\mu\text{g/mL}$)	4
1:3 (%)	7.0 ± 0.3 (n=3)

TABLA 12

Estudio de interferencias. Respuesta relativa a aminas terciarias. Aminas: primaria= m-XDA, secundaria= N-metilbencilamina, terciaria= N,N-dimetilbencilamina, alifática= trietilamina y aromática= dimetilaniolina.

Experimentos (n=3)	Respuesta relativa a aminas terciarias (N,N-dimetilbencilamina)
Terciaria + 1% Metanol	0.24 ± 0.03
Terciaria + 10% Metanol	0.01 ± 0.01
Terciaria + Primaria	0.99 ± 0.01
Terciaria + Secundaria	0.99 ± 0.02
Terciaria + Primaria + Secundaria	1.00 ± 0.02
Alifática	1.09 ± 0.01
Aromática	0.52 ± 0.01
BADGE	0.02 ± 0.01
Terciaria	1.00

TABLA 13

Cálculo del nitrógeno correspondiente a aminas secundarias.

		% de N
N total: (%) (Kjeldahl)	4.34±0.09 (n=3)	4.34
N primario: (% de m-XDA)(HPLC)	8.27±0.36 (n=3)	1.70
N terciario: (% de N,N-dimetilbencilamina) (Visible)	7.00±0.30 (n=3)	0.73
N total - N primario - N terciario = N secundario =		1.91
		(16.51 % de N-metilbencilamina)

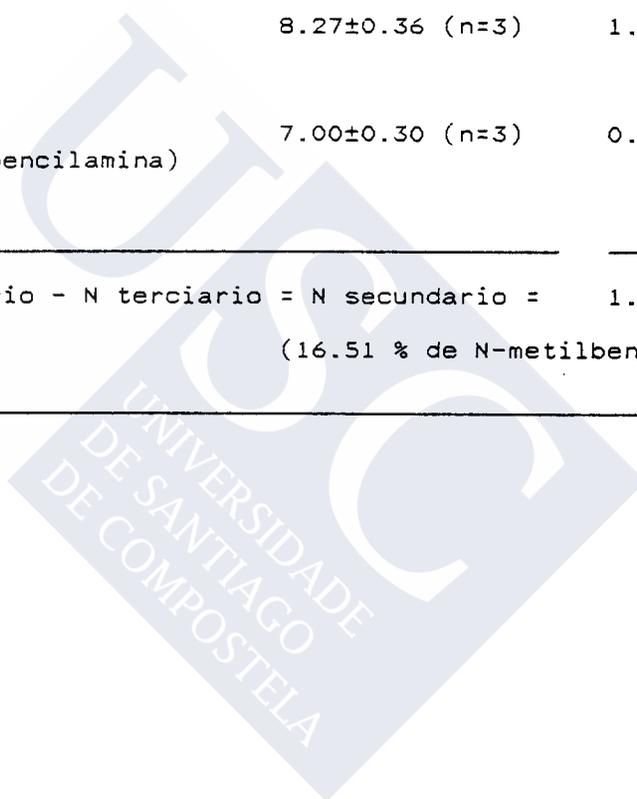


TABLA 14

Resultados de la recuperación de BADGE en los tres simulantes acuosos.

Añadido µg/L	ACIDO ACETICO 3%(P/V)		AGUA DESTILADA		ETANOL 15%(V/V)	
	Encontrado µg/L	Recuperación %	Encontrado µg/L	Recuperación %	Encontrado µg/L	Recuperación %
8.00	7.82	99.0	7.78	97.3	7.90	98.8
	7.38	92.3	7.67	95.9	7.34	91.8
4.00	3.90	97.5	3.74	93.5	3.61	90.3
	3.72	93.0	3.96	99.0	3.86	96.5
1.00	0.98	98.0	1.03	103.0	1.07	107.0
	1.04	104.0	0.94	94.0	0.98	98.0
Promedio		97.3		97.1		97.1
RSD(%)		±4.3		±3.5		±5.9
t*		1.538		2.030		1.204

* t experimental calculada por la fórmula:
$$t = \frac{100 - \bar{x}}{\frac{\text{RSD}(\%)}{(n)^{1/2}}}$$

t teórica ($\alpha = 0.05$; DF = 5): $t_{(1-\alpha/2)} = 2.571$, donde α es el nivel de confianza y DF son los grados de libertad.

TABLA 15

Resultados de la migración global.

simulante acuoso	migración global (mg/dm ²)
ácido acético 3%(P/V)	3.56±0.45 (n=2)
agua destilada	1.02±0.19 (n=2)
etanol 15%(V/V)	0.97±0.06 (n=2)

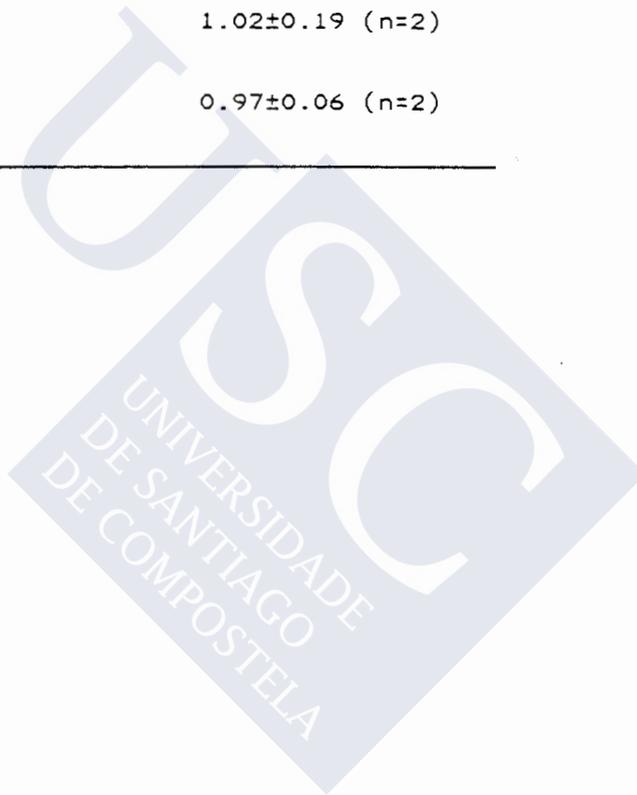


TABLA 16

Resultados de la migración específica (2.575 dm² y 125 ml).

ácido acético 3%(P/V) agua destilada etanol 15%(V/V)

ensayo				
BADGE	1 (ppm)	0.296	0.063	0.125
	2 (ppm)	0.652	0.064	0.189
	\bar{x} (ppm)	0.474	0.064	0.157
	\bar{x} (mg/dm ²)	0.0230	0.0031	0.0076
BFDGE	1 (ppm)	0.453	0.055	0.105
	2 (ppm)	0.625	0.057	0.152
	\bar{x} (ppm)	0.539	0.056	0.128
	\bar{x} (mg/dm ²)	0.0262	0.0027	0.0062
m-XDA	1 (ppm)	7.3	19.4	12.1
	2 (ppm)	7.7	15.4	9.0
	\bar{x} (ppm)	7.5	17.4	10.5
	\bar{x} (mg/dm ²)	0.360	0.844	0.509

TABLA 17

Vida media de los diglicidil éteres en las condiciones descritas.

simulante acuoso	temperatura (QC)	$t_{1/2}$ (h)	
		BADGE	BFDGE
AcOH 3%(P/V)	40	6.5	8.1
	50	3.8	3.7
	60	2.0	2.0
H2O destilada	40	51.5	43.0
	50	22.9	18.4
	60	11.6	8.9
EtOH 15%(V/V)	40	73.8	69.8
	50	36.1	30.5
	60	18.3	14.0

TABLA 18

Factor pre-exponencial y energía de activación para las distintas cinéticas según la ley de Arrhenius.

simulante	K	BADGE			BFDGE		
		A	E (Kcal/mol)	r	A	E (Kcal/mol)	r
AcOH 3%(P/V)	K1	1.5E7	14	0.998	7.1E5	12	0.997
	K2	9.0E7	16	1.000	2.8E7	15	0.993
H2O destilada	K1	6.4E7	16	1.000	1.4E7	15	0.999
	K2	1.7E7	16	0.997	1.1E8	17	0.999
EtOH 15%(V/V)	K1	7.1E7	17	1.000	1.8E6	14	1.000
	K2	1.9E7	16	0.996	1.0E7	16	1.000

TABLA 19

Porcentajes de índice de error para las cinéticas predichas por contraste con las experimentales.

simulante producto* acuoso		Indice de error (%)	
		BADGE	BFDGE
AcOH 3%(P/V)	DGE	9.49	9.06
	1-DEG	10.95	10.14
	2-DEG	3.87	5.81
H2O destilada	DGE	10.88	3.83
	1-DEG	8.06	10.93
	2-DEG	6.15	8.61
EtOH 15%(V/V)	DGE	7.82	4.55
	1-DEG	11.72	10.18
	2-DEG	4.75	4.34

*= DGE (diglicidil éter)
 1-DEG (1^{er} degradado)
 2-DEG (2^o degradado)

TABLA 20

Niveles de bisfenoles encontrados en el proceso de optimización de las condiciones de síntesis de resinas epoxi.

	BISFENOL F (%)	BISFENOL A (%)
LAB-795 (sin reaccionar)	ND*	2.95
LAB-795-1 (2 días- 120 °C)	ND	0.38
LAB-795-2 (20 minutos- 200 °C)	ND	0.07
LAB-795-3 (30 minutos- 160 °C)	ND	ND

*= NO DETECTADO

FIGURAS



RETICULACION DE LAS RESINAS:
IDEALIZACION DE LA FORMACION DE REDES

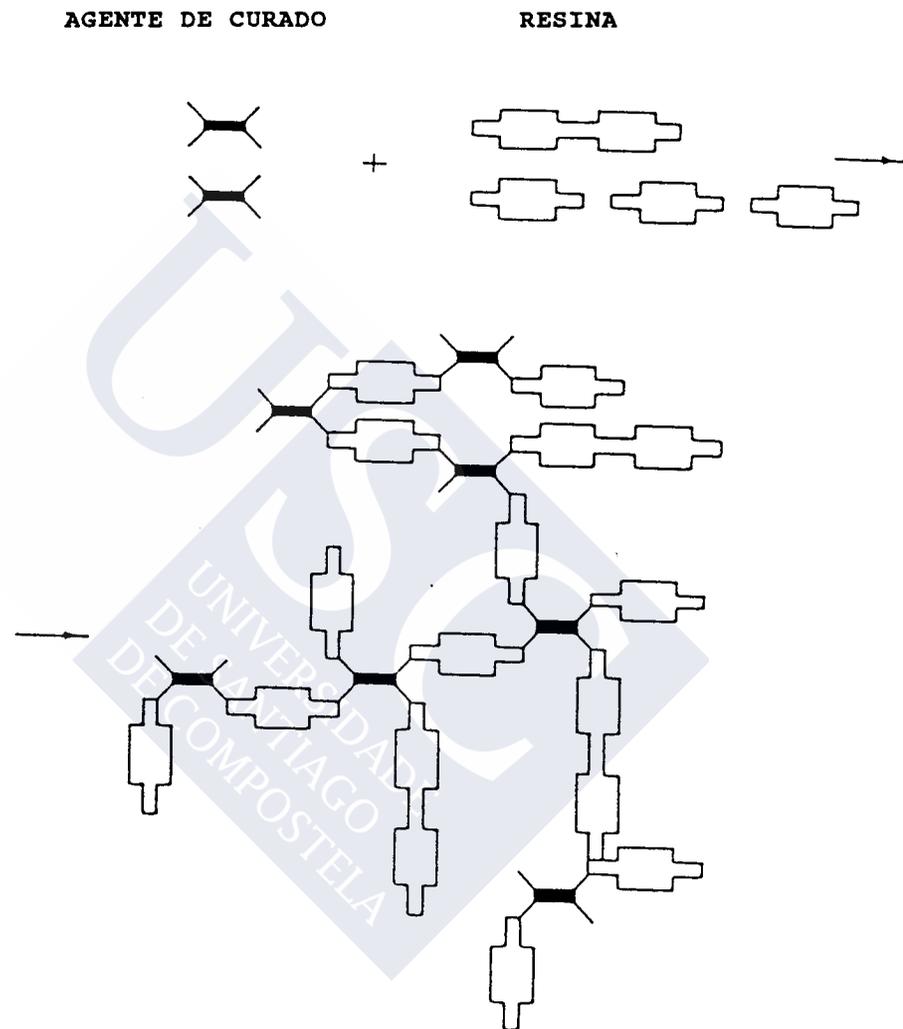


FIGURA 1.- Reticulación de las resinas: Idealización de la formación de redes.

CURADO CATALITICO

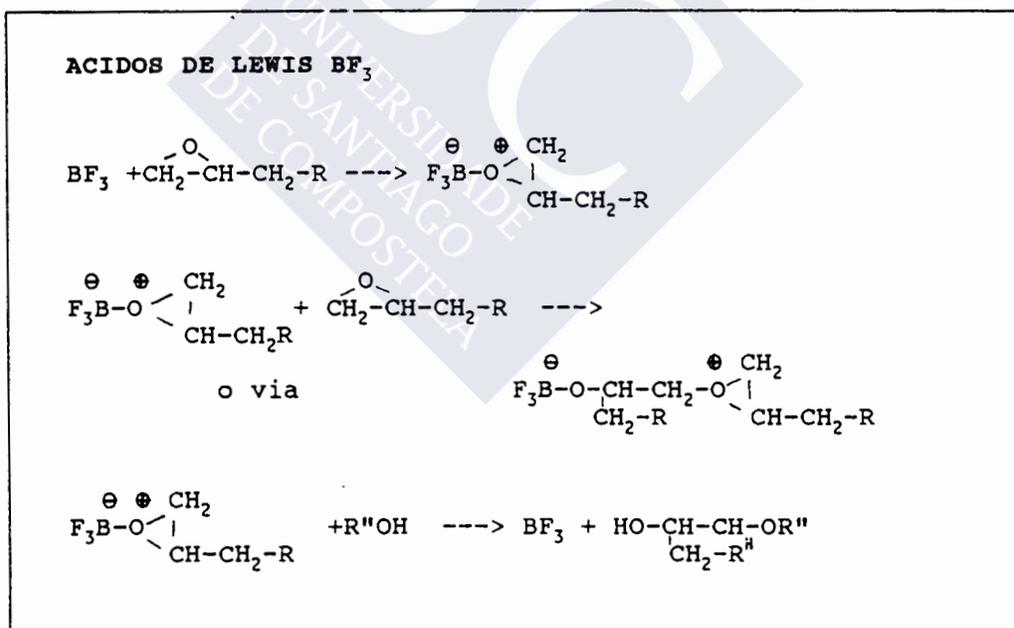
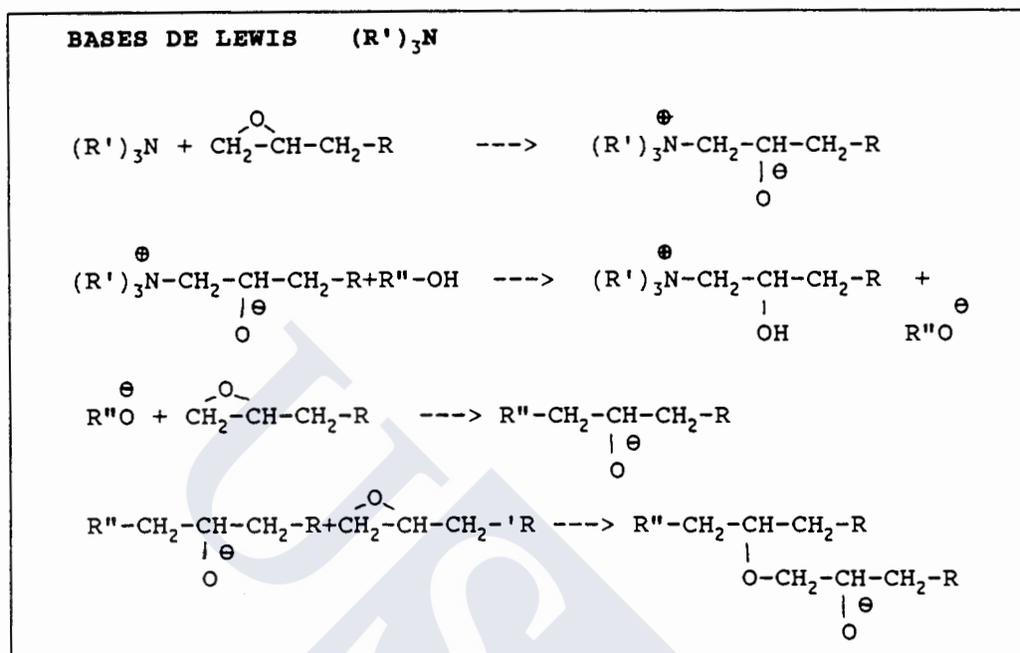
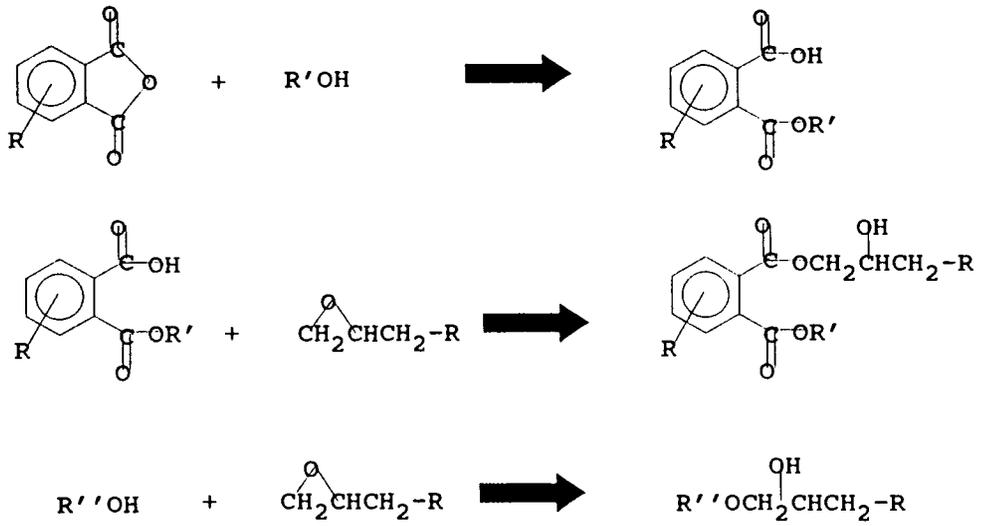


FIGURA 2.- Curado catalítico.

CURADO CON ANHIDRIDOS

SIN ACELERANTE



CON ACELERANTE BASICO

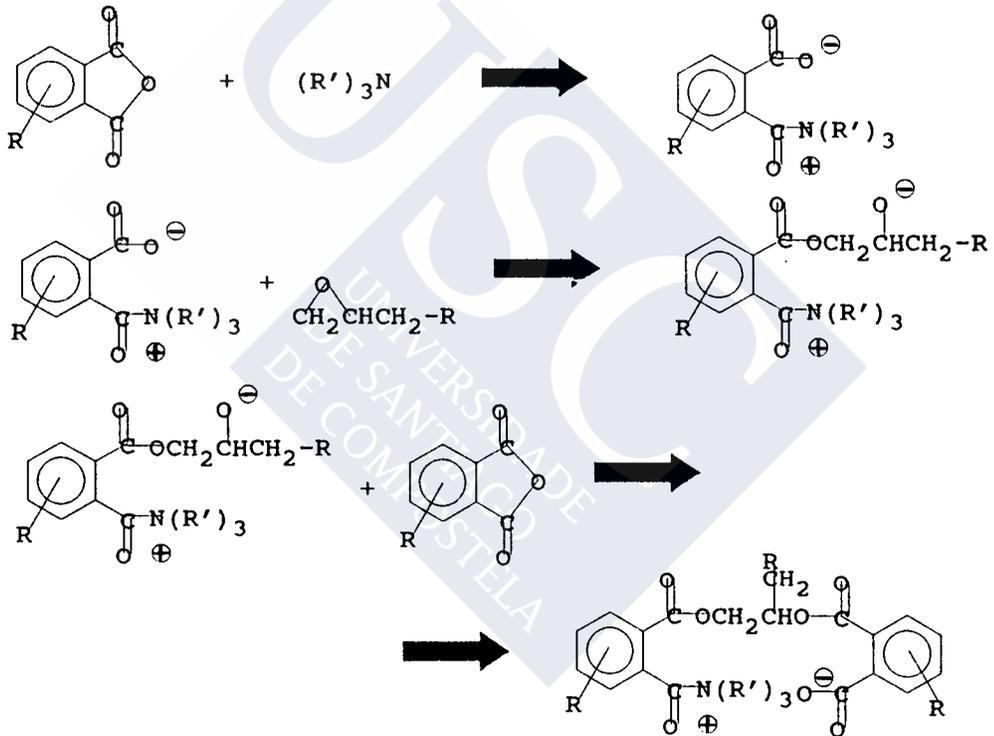


FIGURA 3.- Curado con anhídridos.



FIGURA 4.- Símbolo para materiales destinados a entrar en contacto con alimentos.

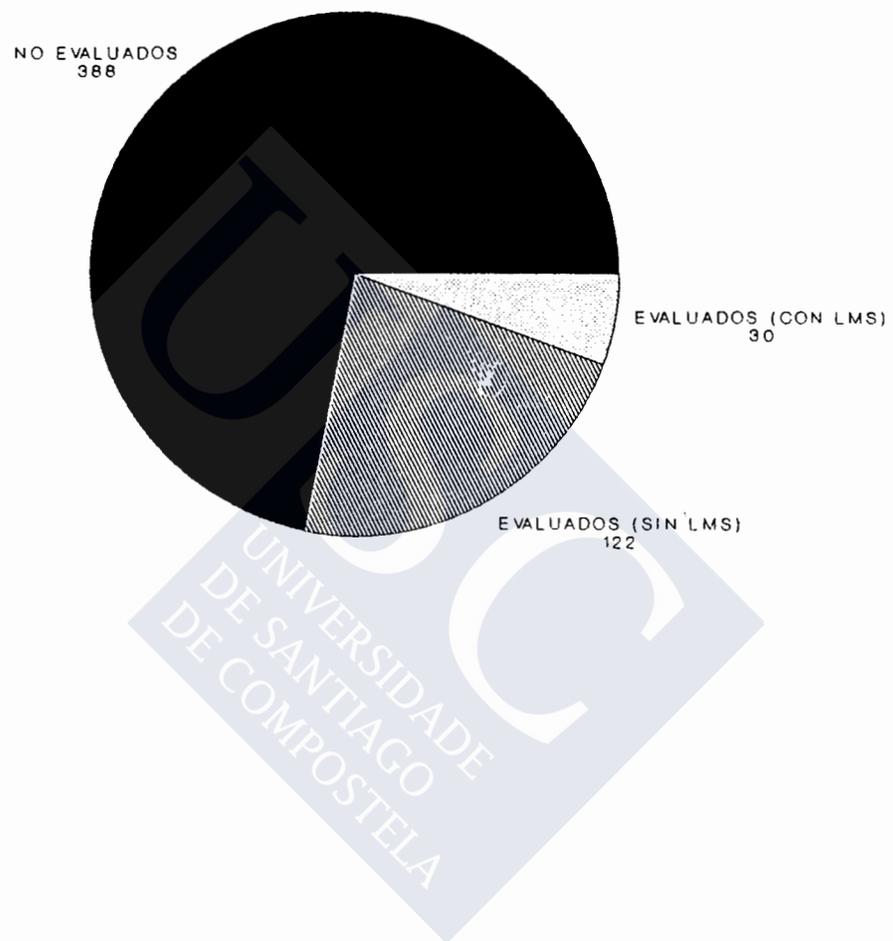


FIGURA 5.- Resultados de la evaluación de monómeros.

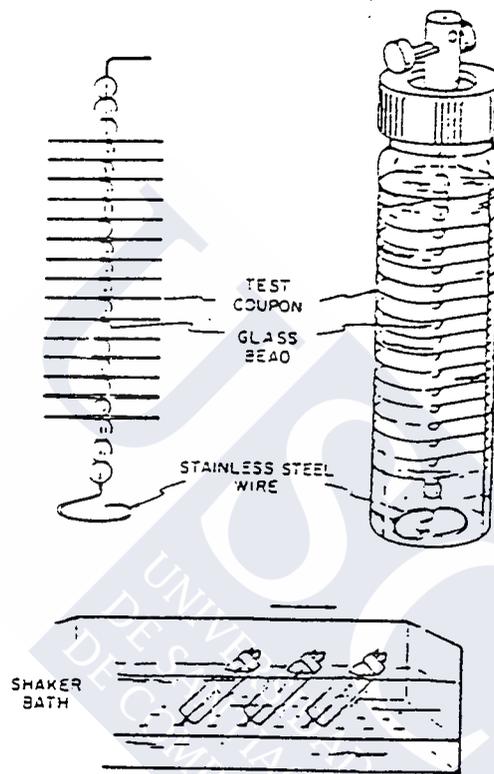


FIGURA 6.- Cubeta para ensayos de migración con alimentos líquidos de la FDA.

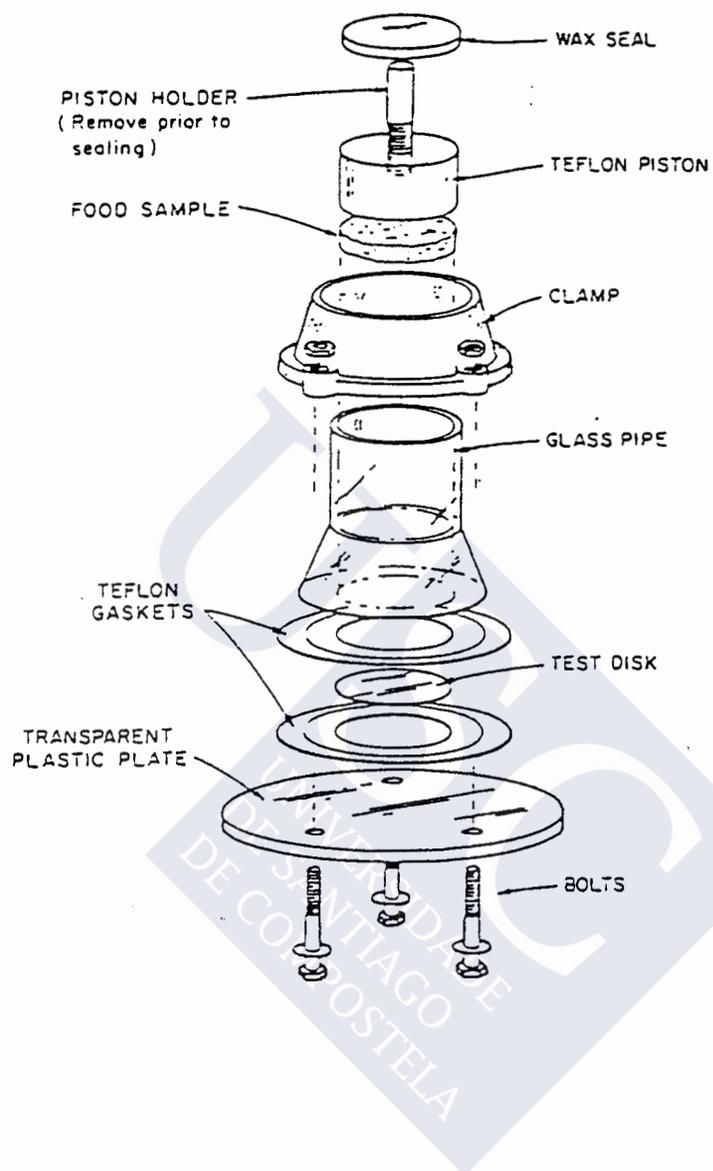


FIGURA 7.- Cubeta para ensayos de migración con alimentos sólidos de la FDA.

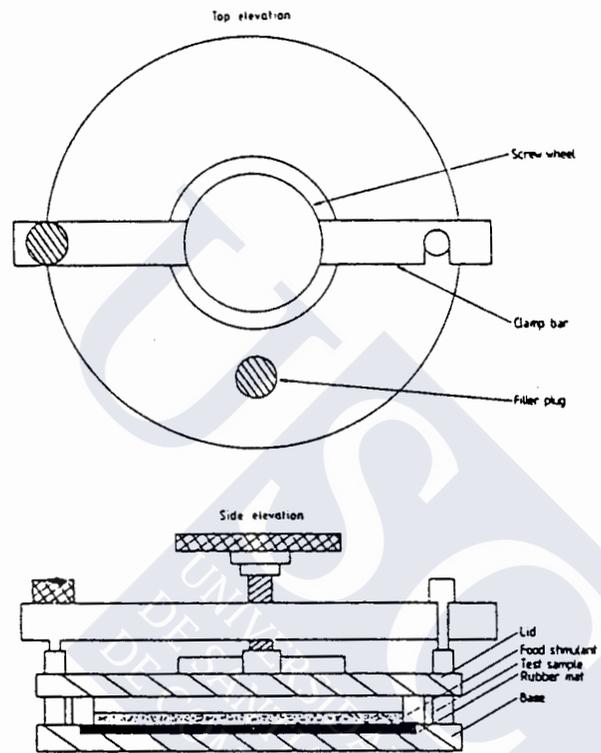
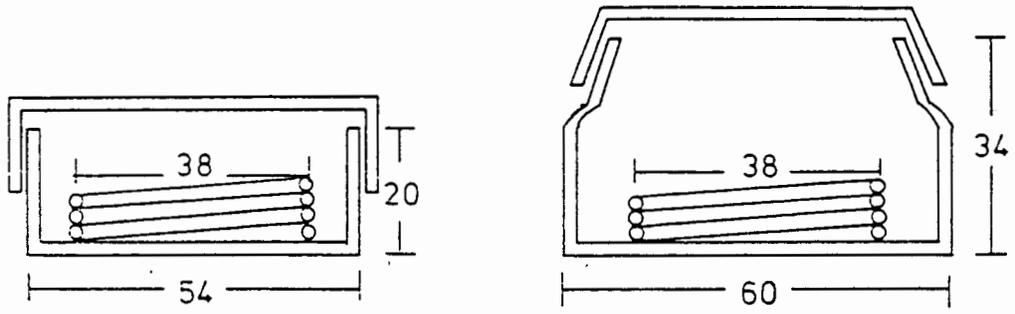
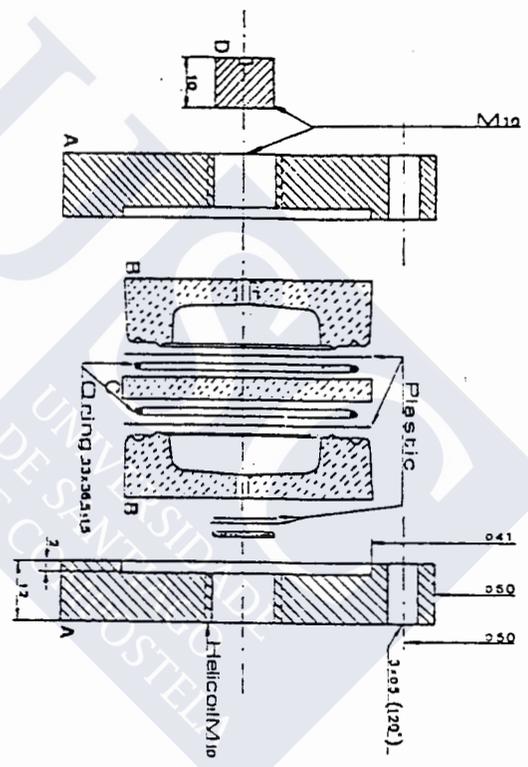


FIGURA 8.- Cubeta de ensayos de migración del proyecto PIRA.



Migration cell to be used in PHASE II

Migration cell to be used in PHASE III



Euro cell to be used in PHASE III

FIGURA 9.- Eurocell.

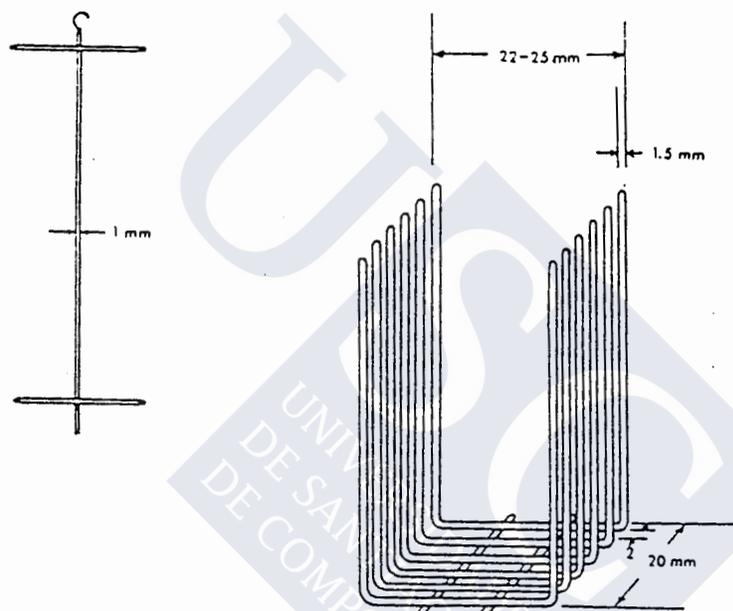


FIGURA 10.- Soportes para piezas de plásticos en ensayos de migración.

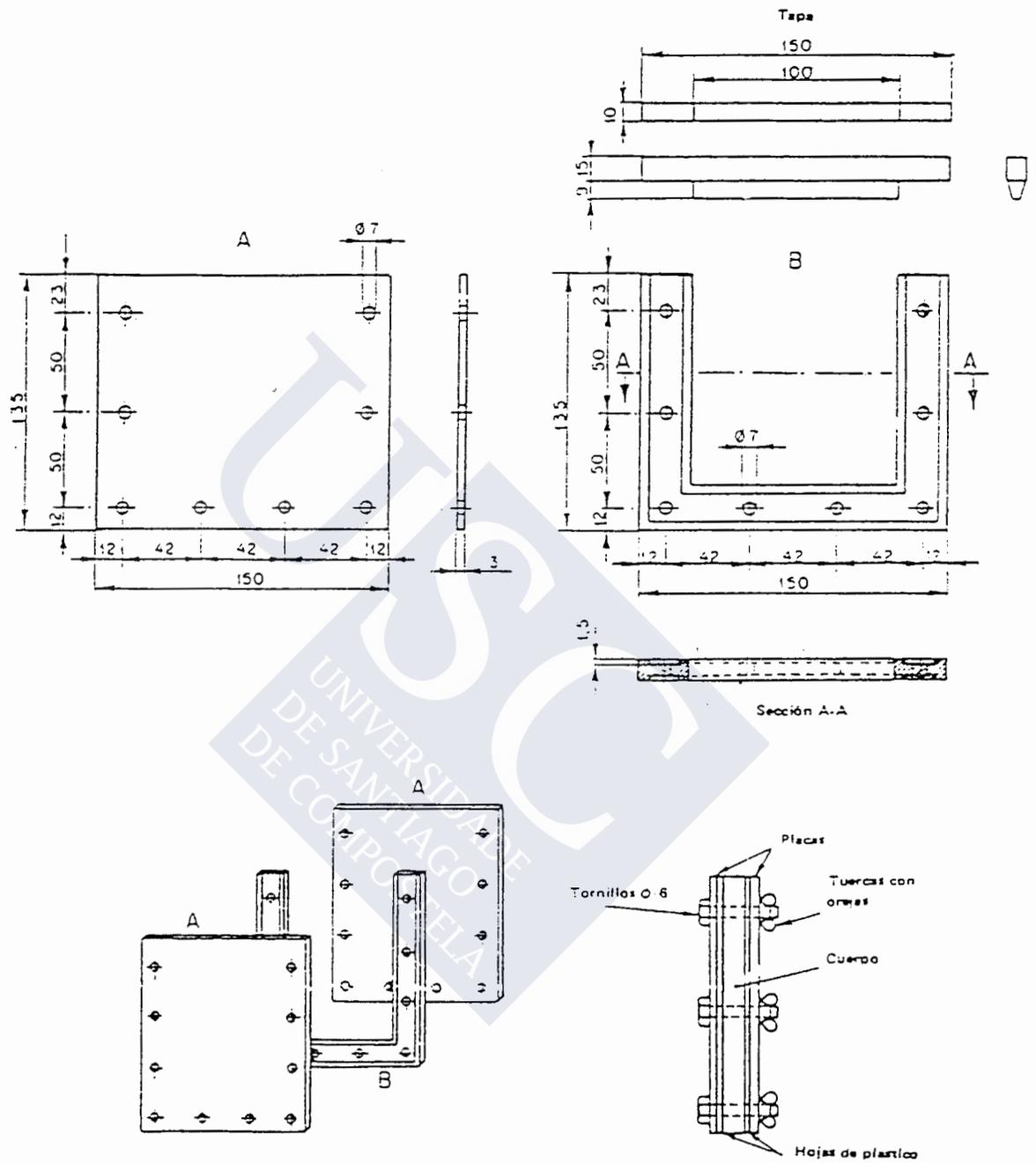


FIGURA 11.- Célula Maturi.

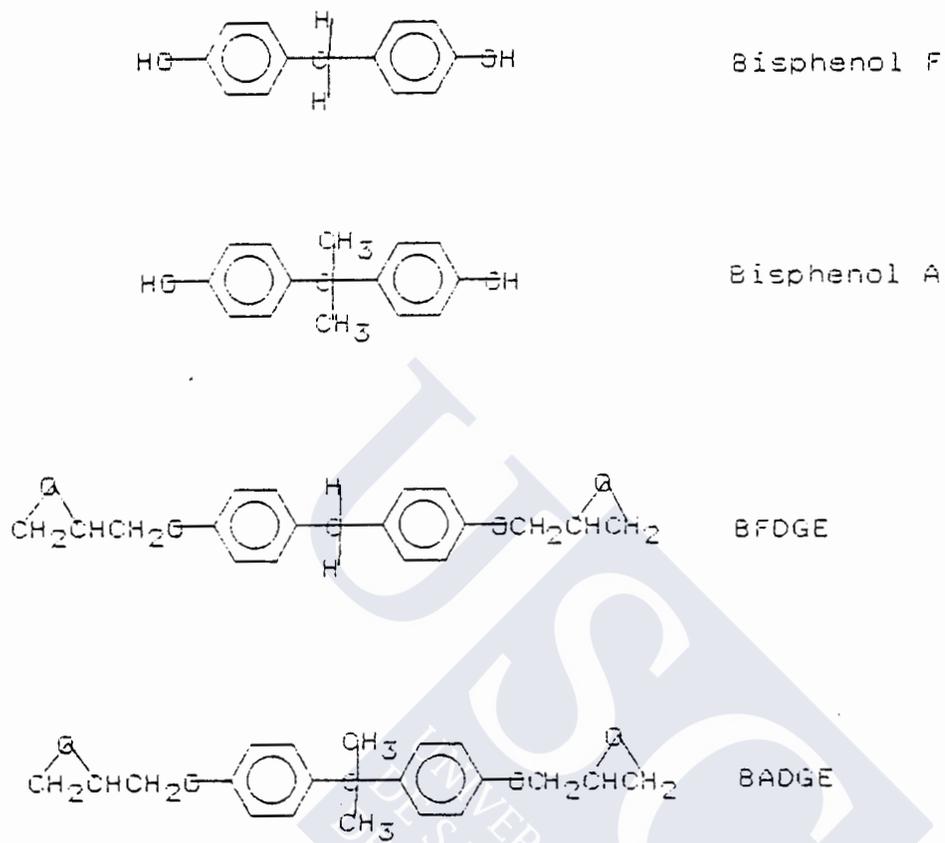


FIGURA 12.- Estructuras moleculares de los bisfenoles y sus diglicidil éteres.

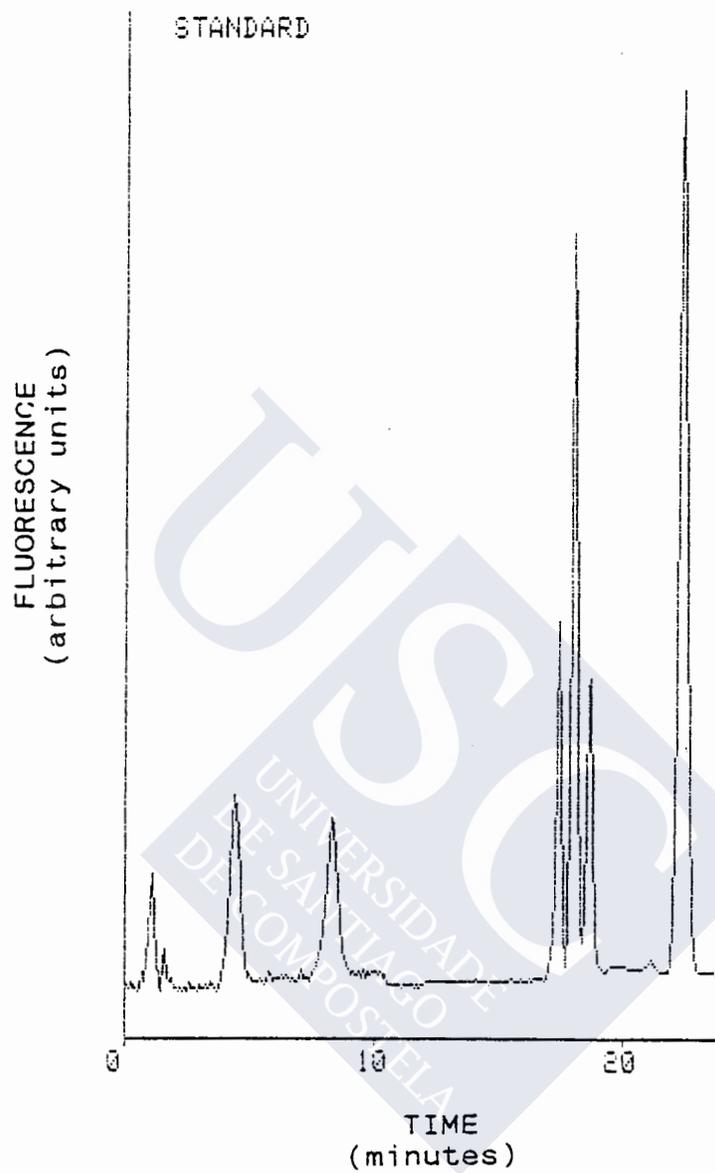


FIGURA 13.- Cromatograma de una mezcla estándar de, en orden de elución, bisfenol F, bisfenol A, 3 isómeros del BFDGE y BADGE.

(X 100000)

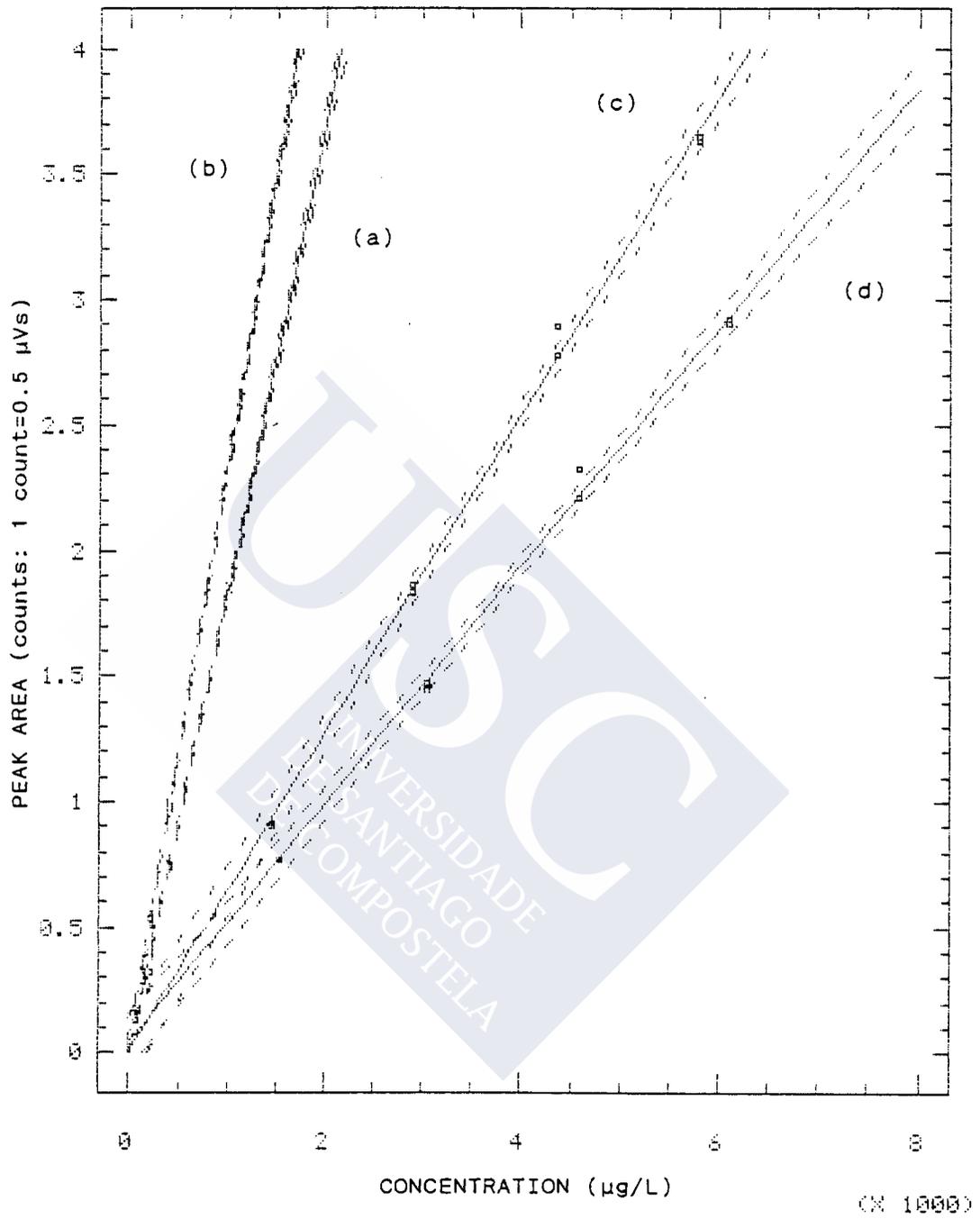


FIGURA 14.- Rectas de calibración: (a) bisfenol F, (b) bisfenol A, (c) el conjunto de los isómeros de BFDGE y (d) BADGE.

(X 10000)

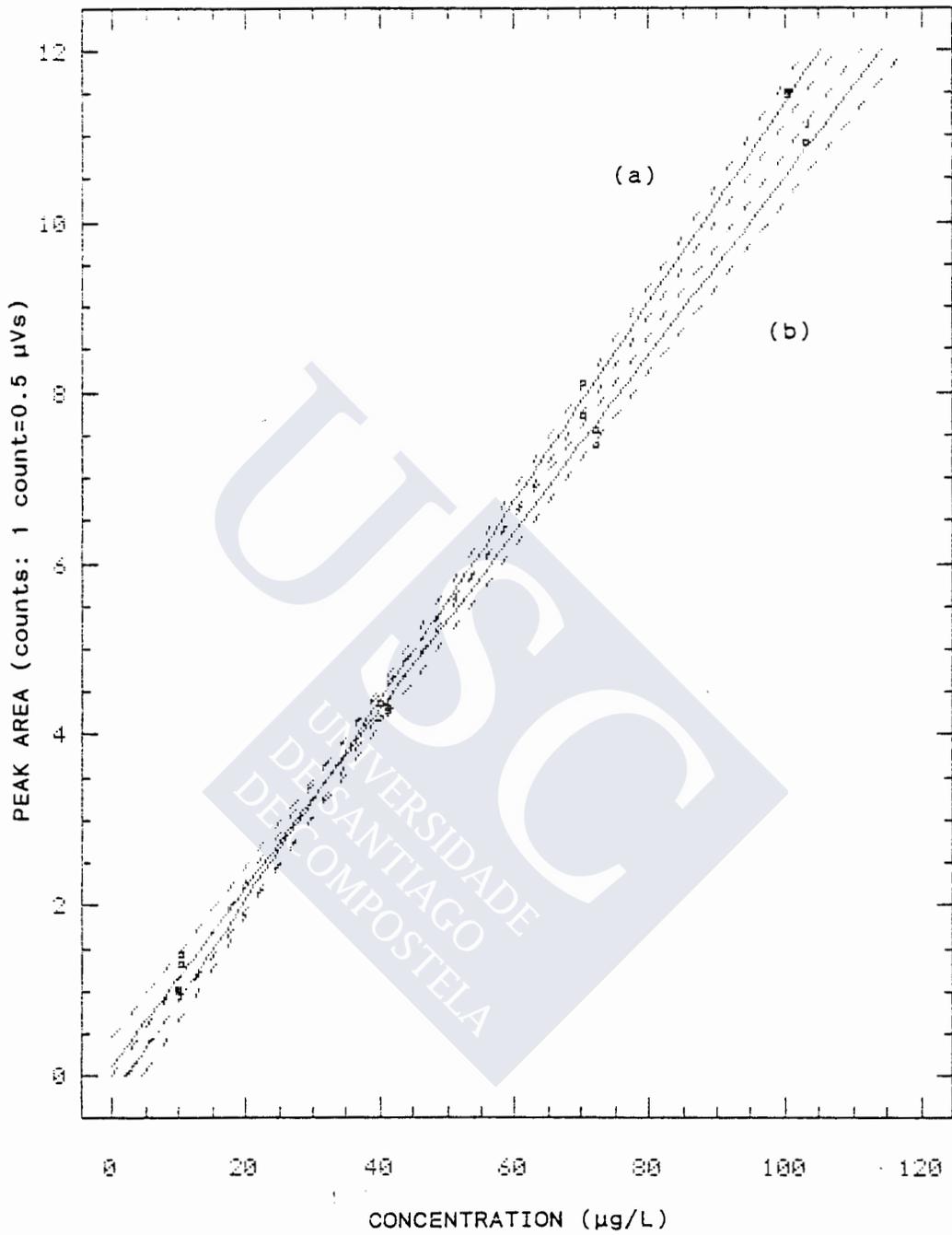


FIGURA 15.- Rectas de calibrado en las segundas condiciones cromatográficas descritas: (a) bisfenol F y (b) bisfenol A.

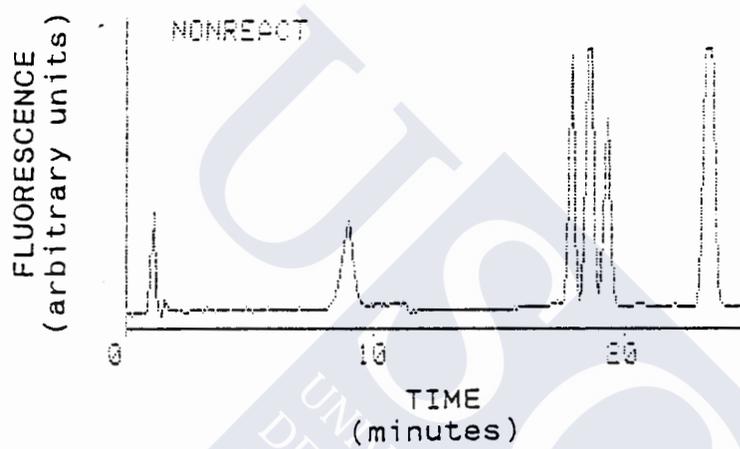


FIGURA 16.- Cromatograma de la mezcla de reacción LAB 795 antes de la reacción.

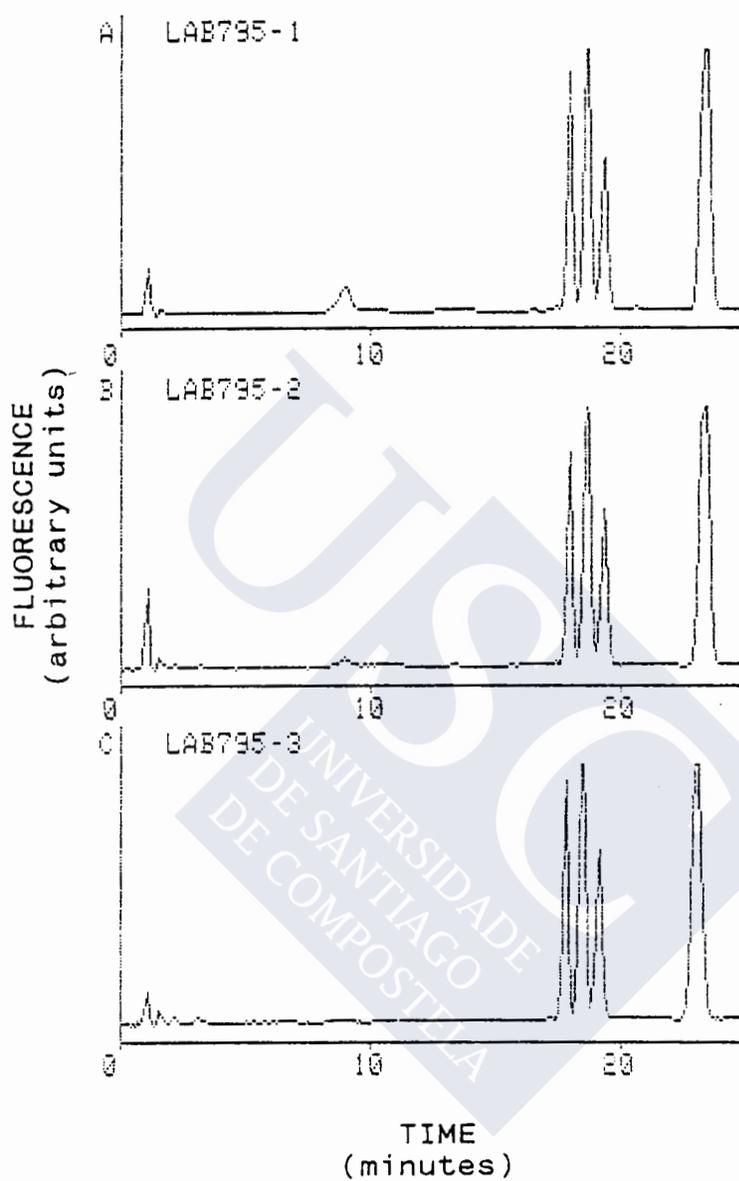


FIGURA 17.- Cromatogramas de la mezcla de reacción LAB 795 curada en distintas condiciones: (a) 2 días-120 °C, (b) 20 minutos-200 °C y (c) 30 minutos-160 °C.

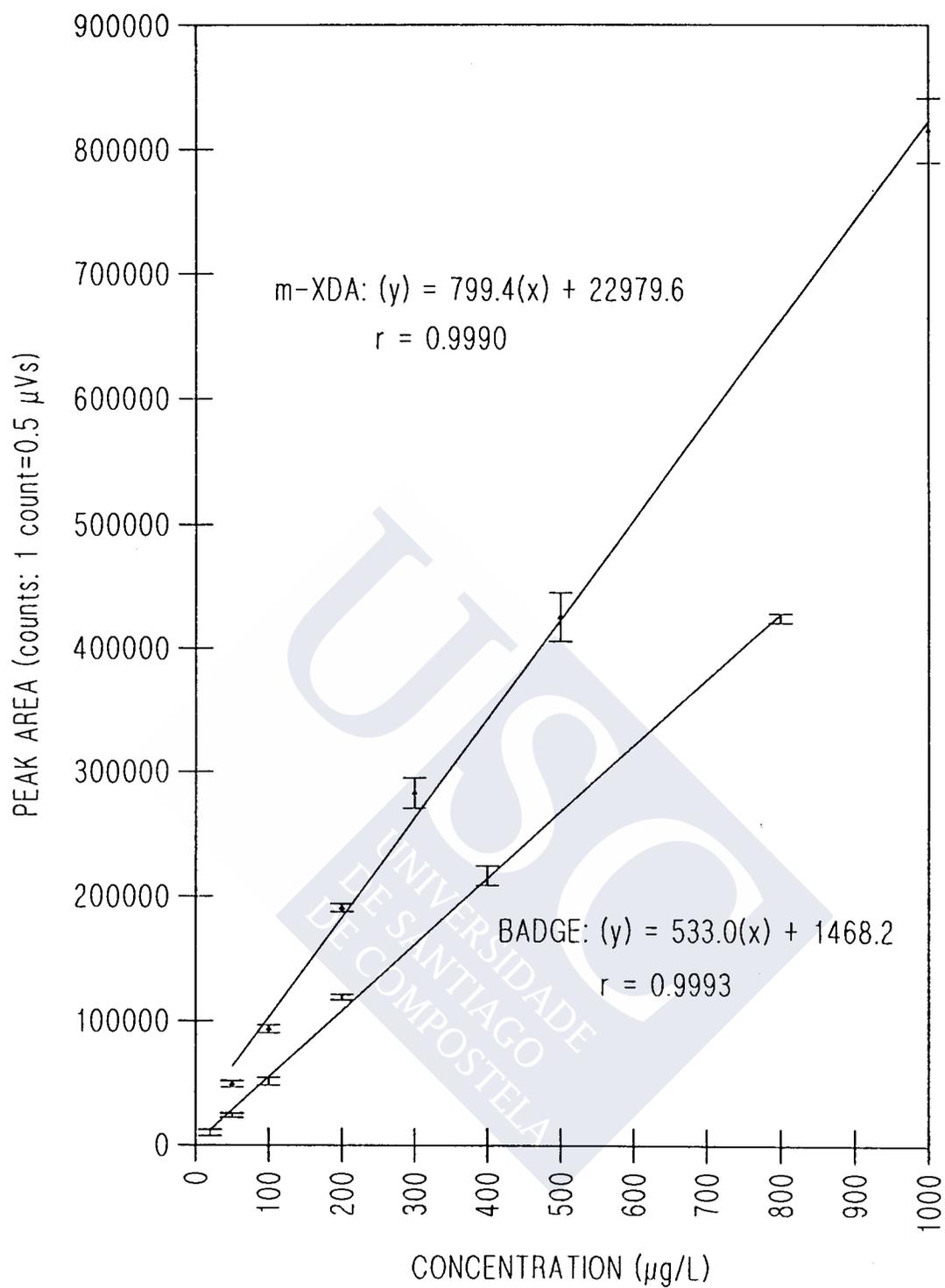


FIGURA 18.- Rectas de calibrado para BADGE y m-XDA.

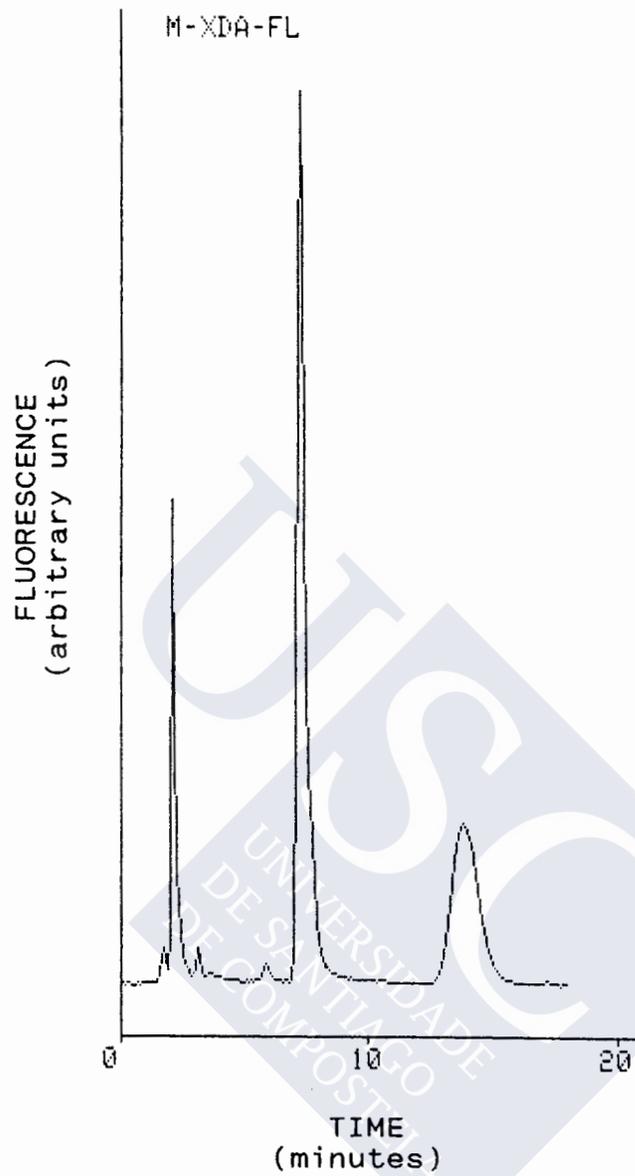


FIGURA 19.- Cromatograma de un patrón de m-XDA derivatizado.

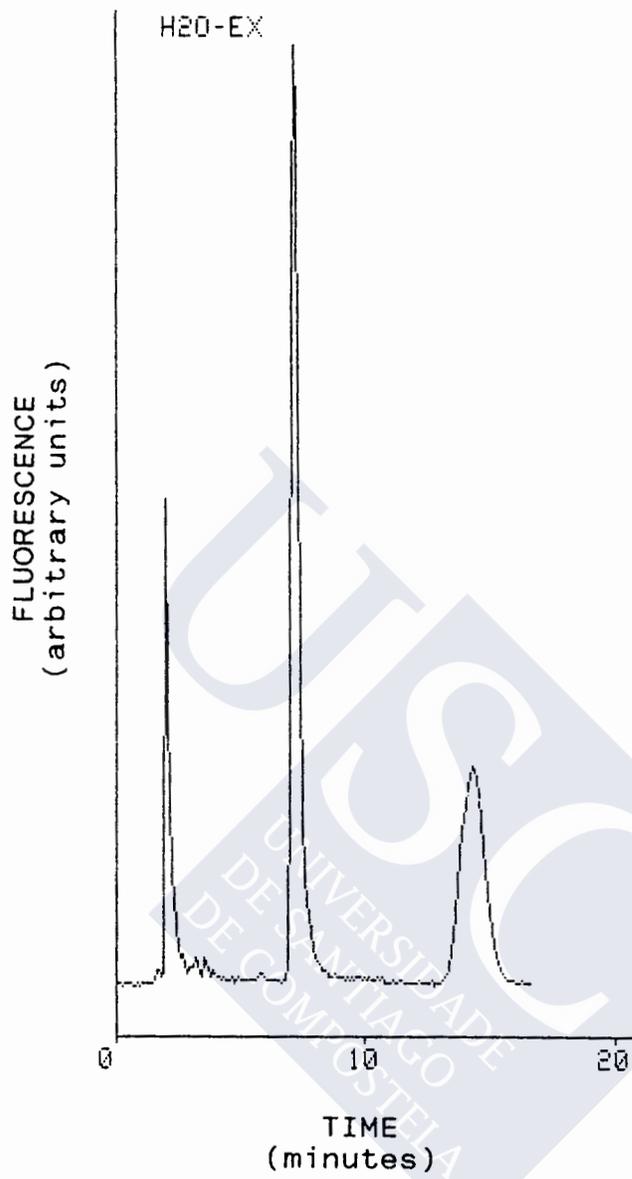


FIGURA 20.- Cromatograma de una muestra de m-XDA derivatizada.

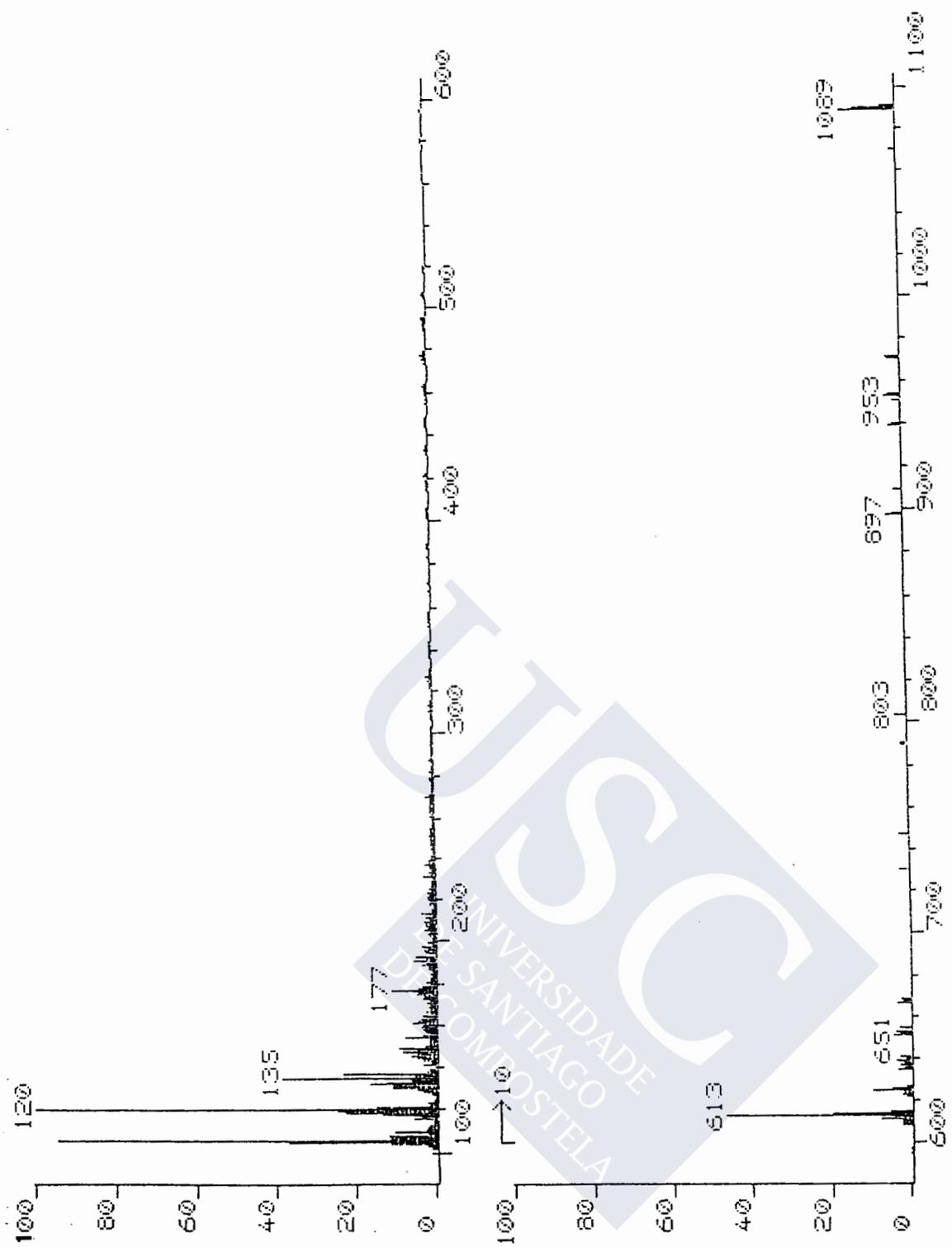


FIGURA 21.- Espectro de masas de iones positivos en modo FAB de formulaciones epoxi-amina de relación equivalente BADGE/m-XDA = 1:3.

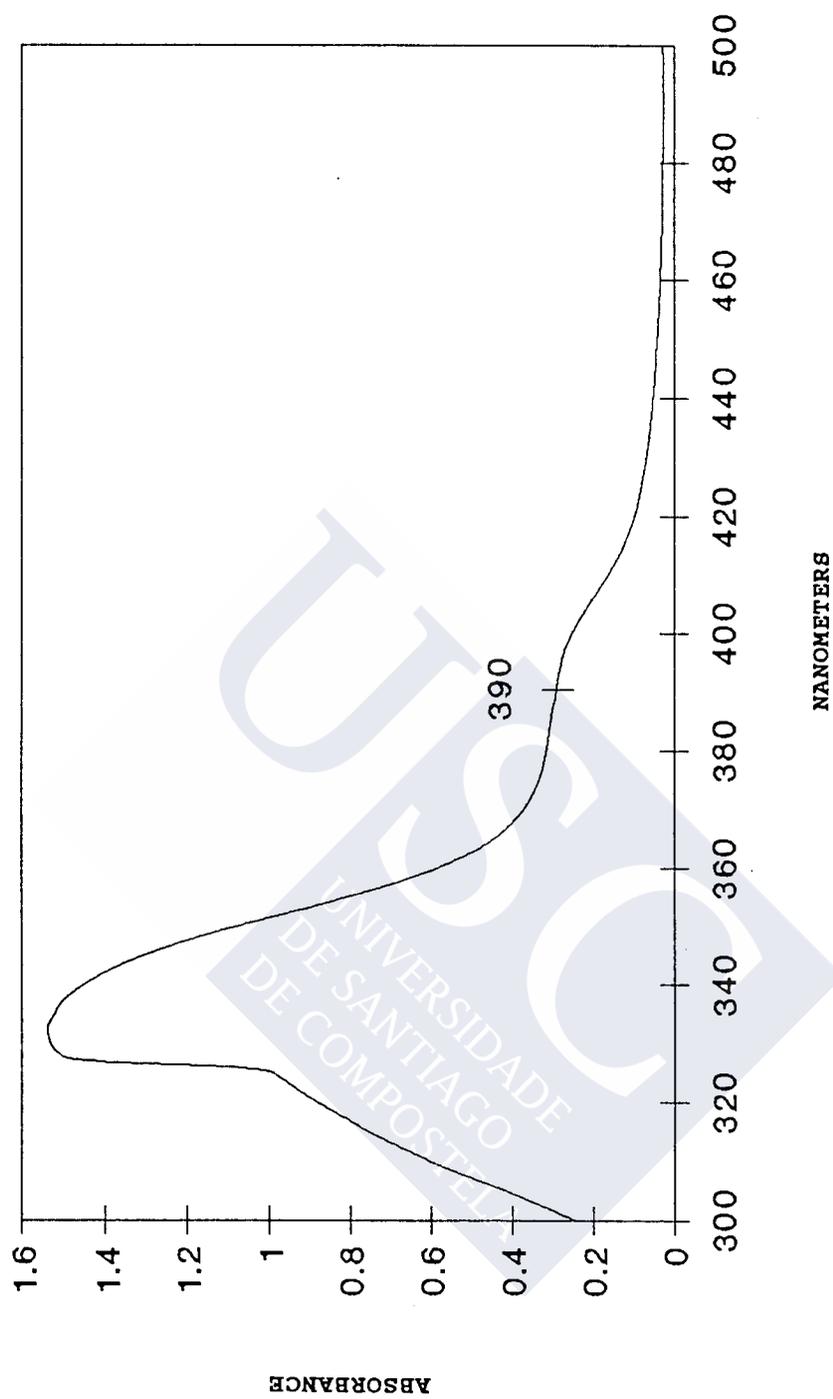


FIGURA 22.- Espectro en la región visible derivado de la reacción catalizada por la N,N-dimetilbencilamina.

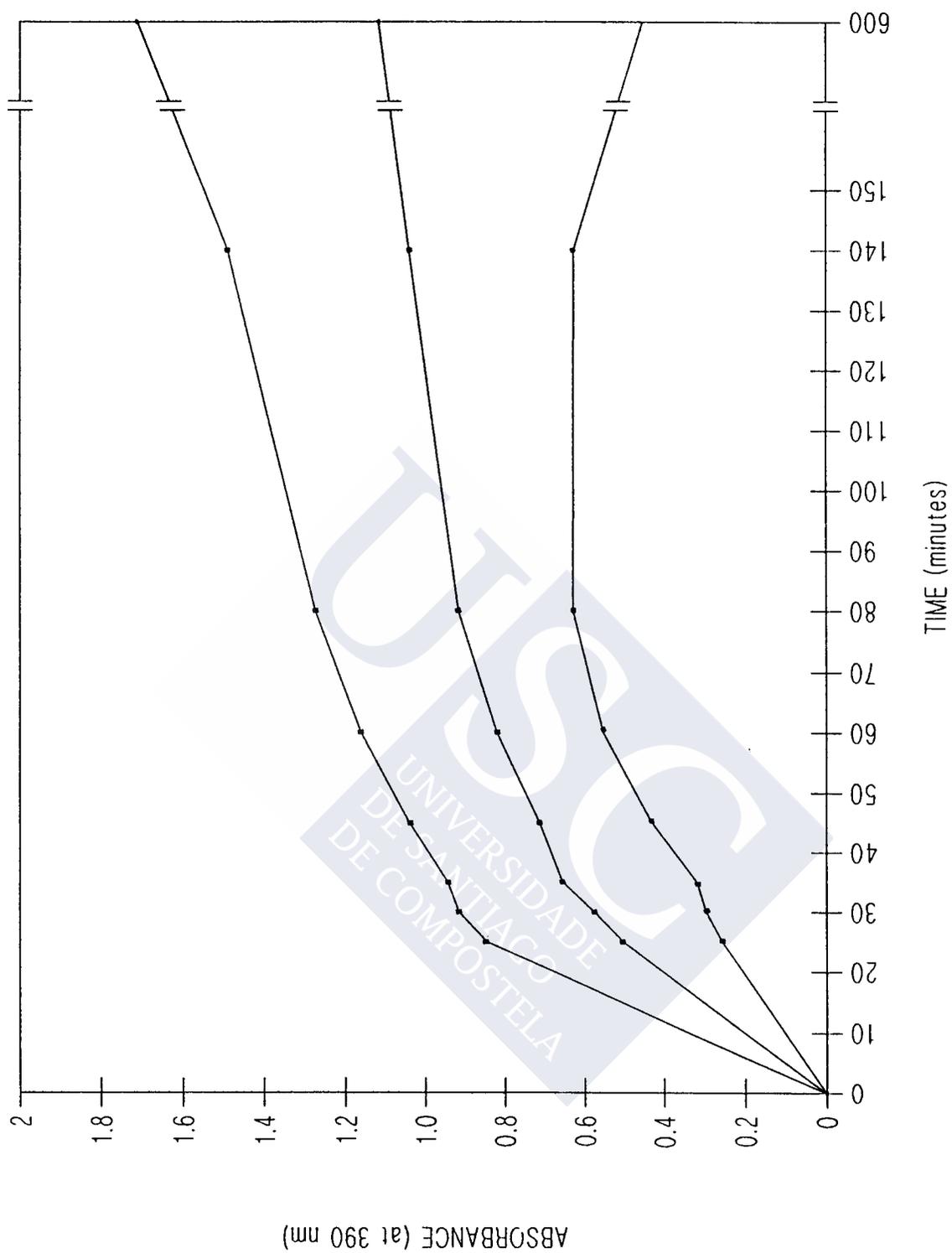


FIGURA 23.- Cinética de reacción a diferentes concentraciones de N,N-dimetilbencilamina en el rango de calibración.



FIGURA 24.- Cubetas utilizadas.

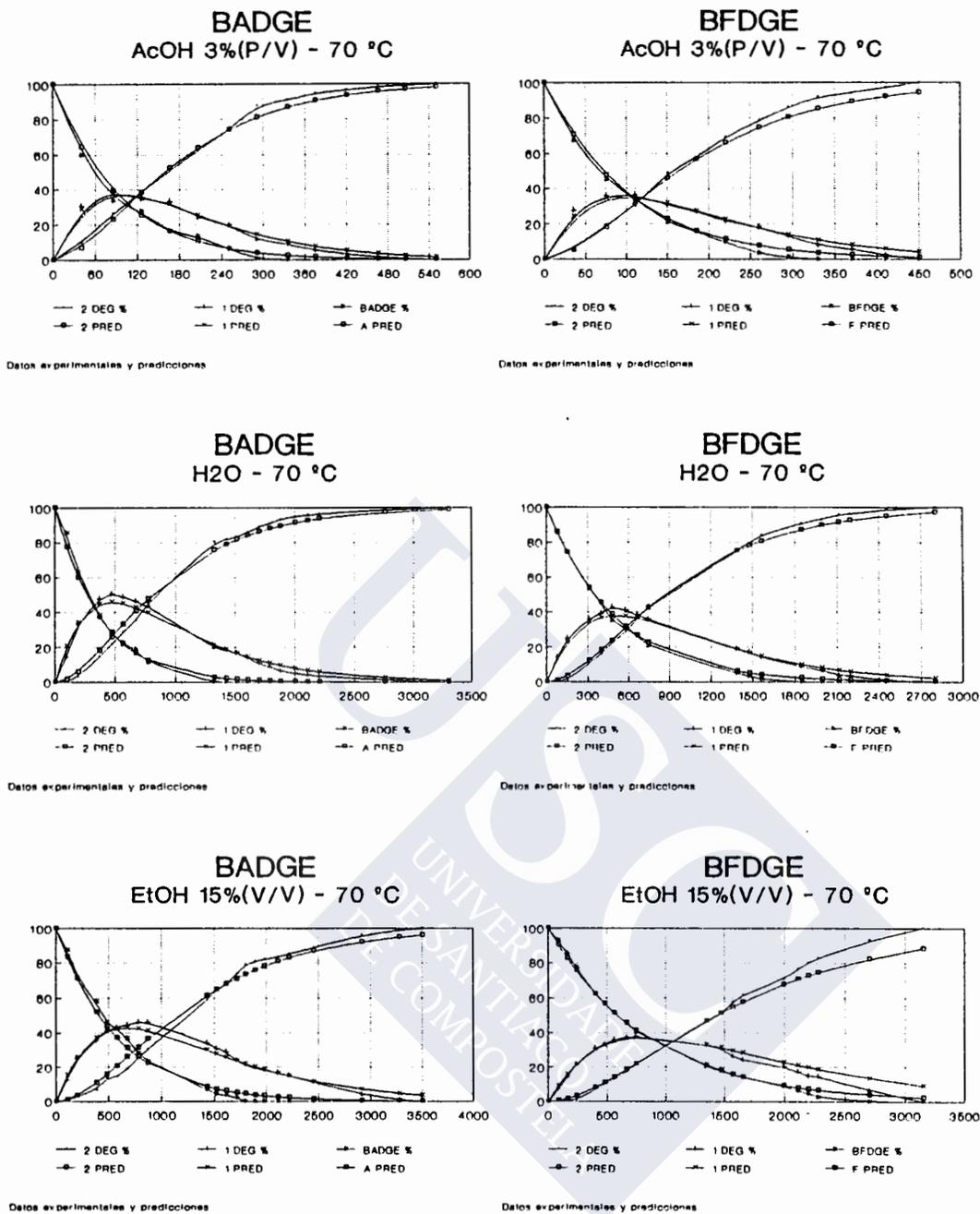


FIGURA 25.- Curvas de cinética obtenidas experimentalmente y a partir del modelo propuesto.

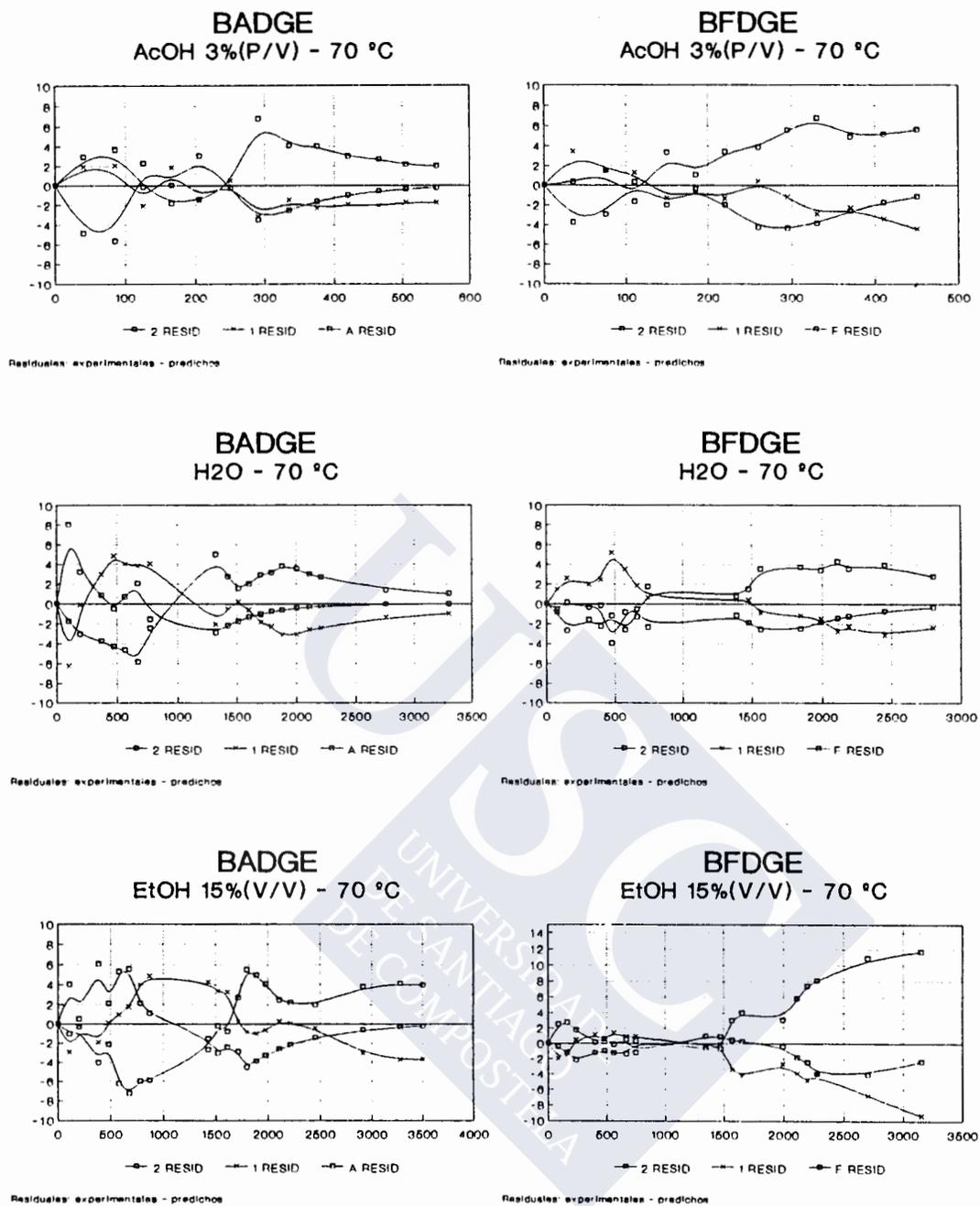


FIGURA 26.- Representación de los residuales entre el modelo y los datos experimentales.

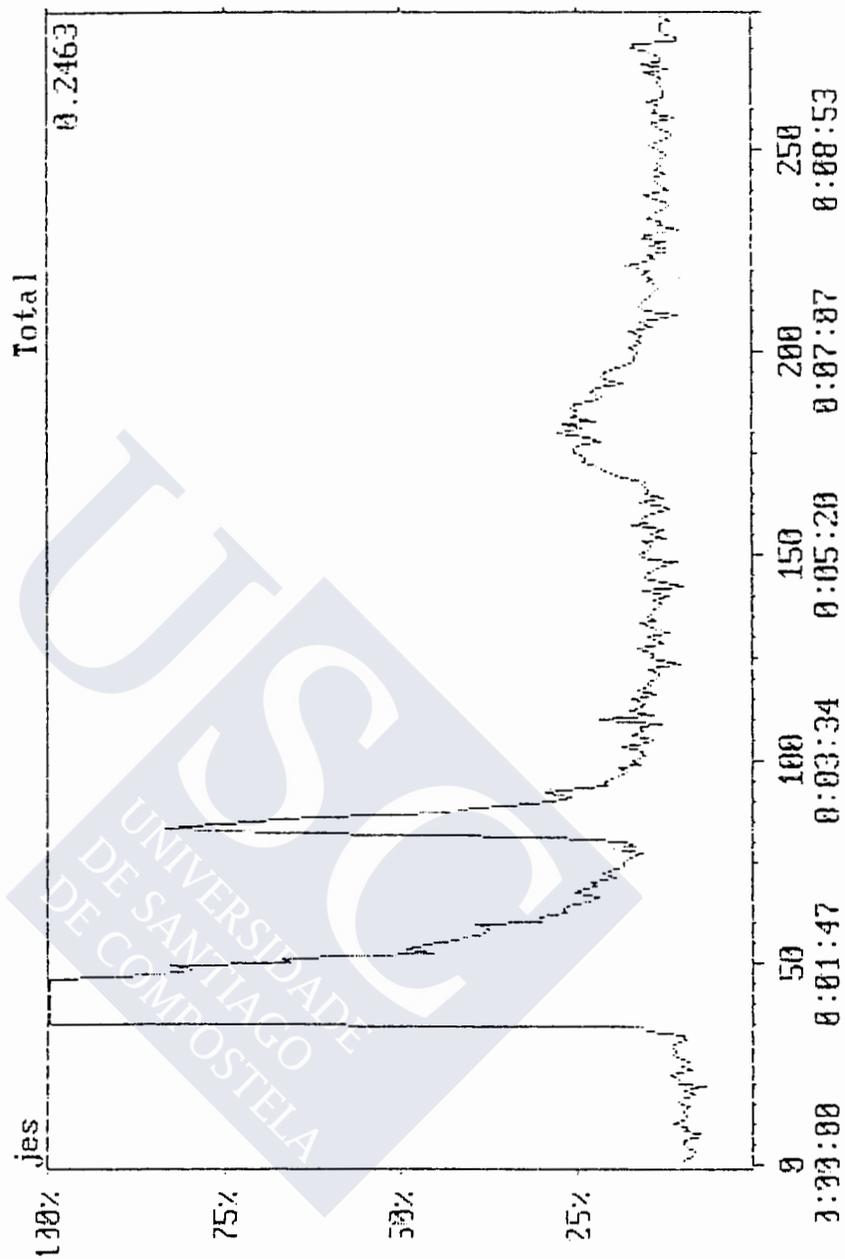


FIGURA 27.- Cromatograma de la mezcla de reacción m-XDA/fluorescamina.

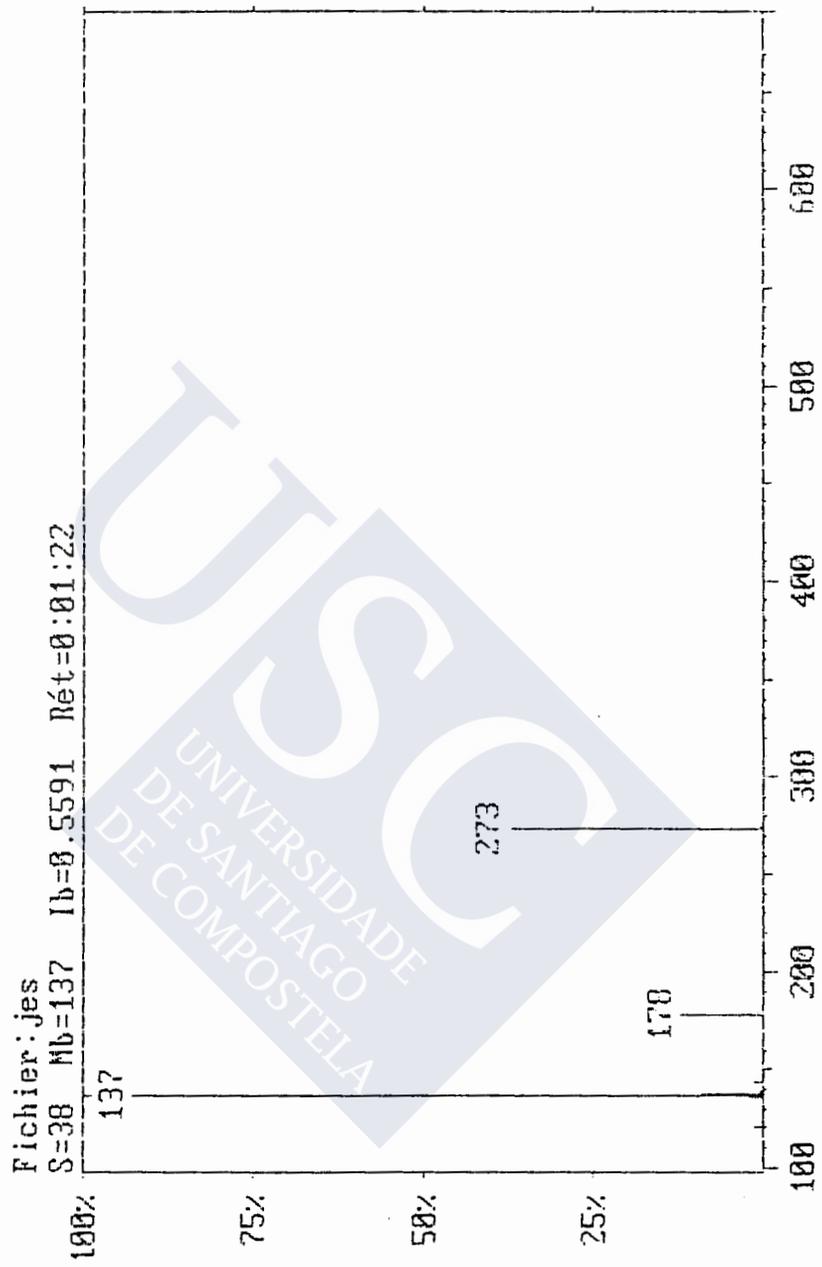
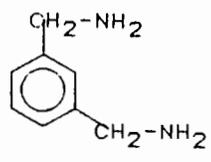
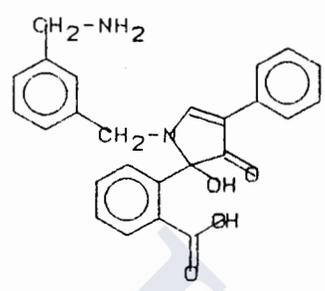


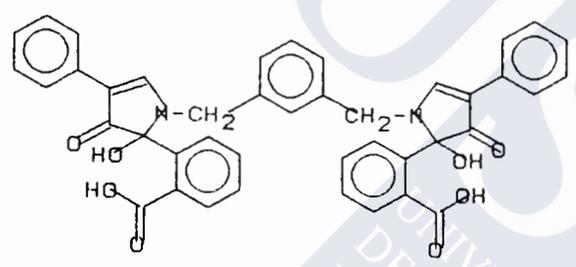
FIGURA 28.- Espectro de masas del exceso de m-XDA.



m-XDA
(136 a.m.u.)



Reaction product of 1 molecule of m-XDA with
1 molecule of fluorecamine (414 a.m.u.)



Reaction product of 1 molecule of m-XDA with
2 molecules of fluorecamine (692 a.m.u.)

FIGURA 29.- Estructuras moleculares de m-XDA, así como las de los productos resultantes tras su derivatización con fluorecamina.

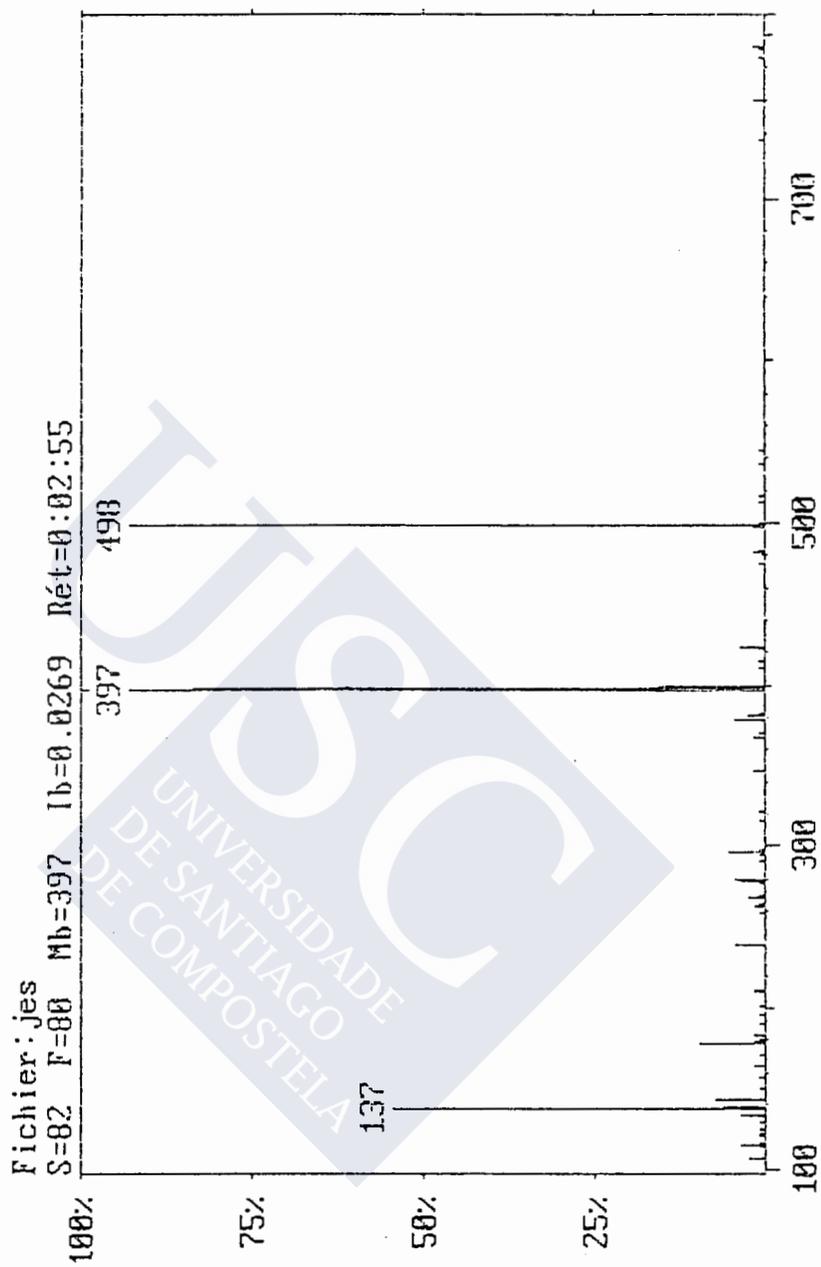


FIGURA 30.- Espectro de masas del producto de reacción de una molécula de m-XDA con una de fluorescamina.

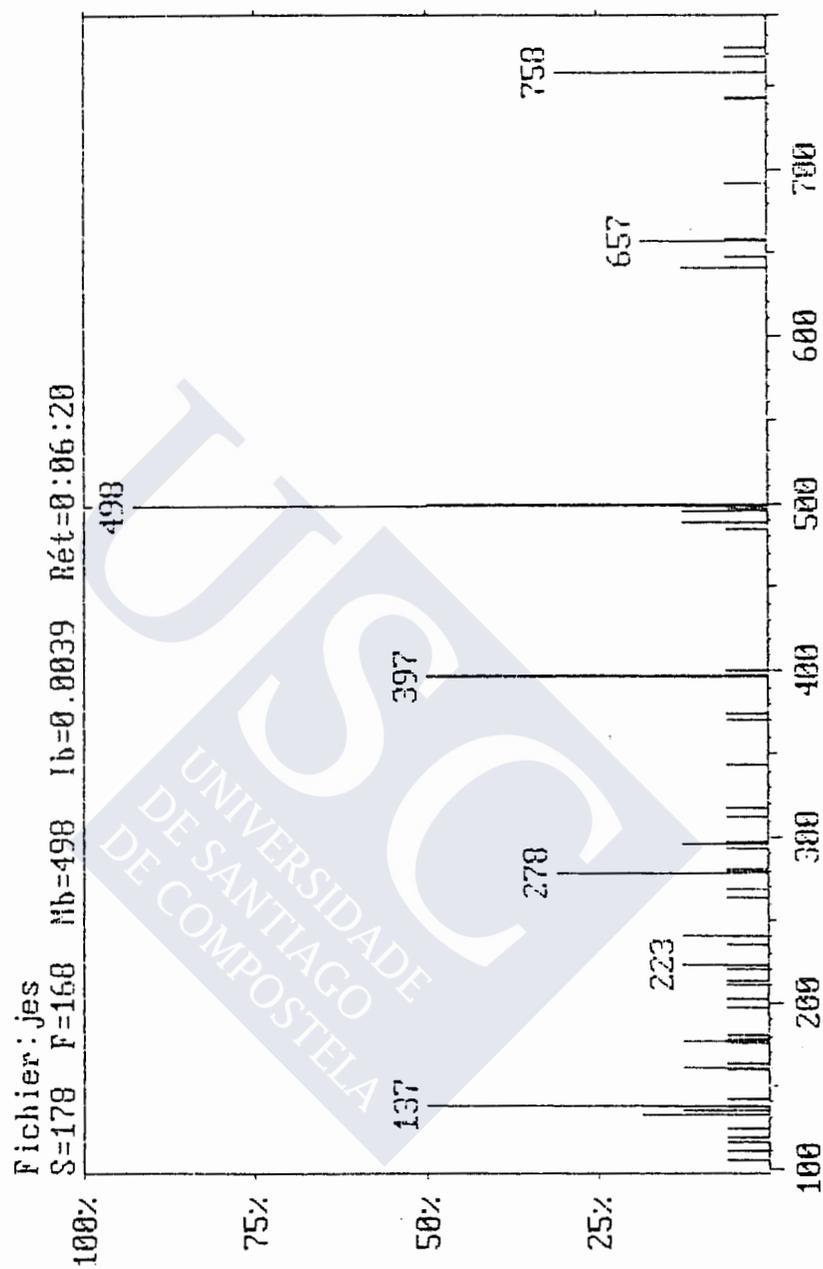


FIGURA 31.- Espectro de masas del producto de reacción de una molécula de m-XDA con dos de fluorescamina.

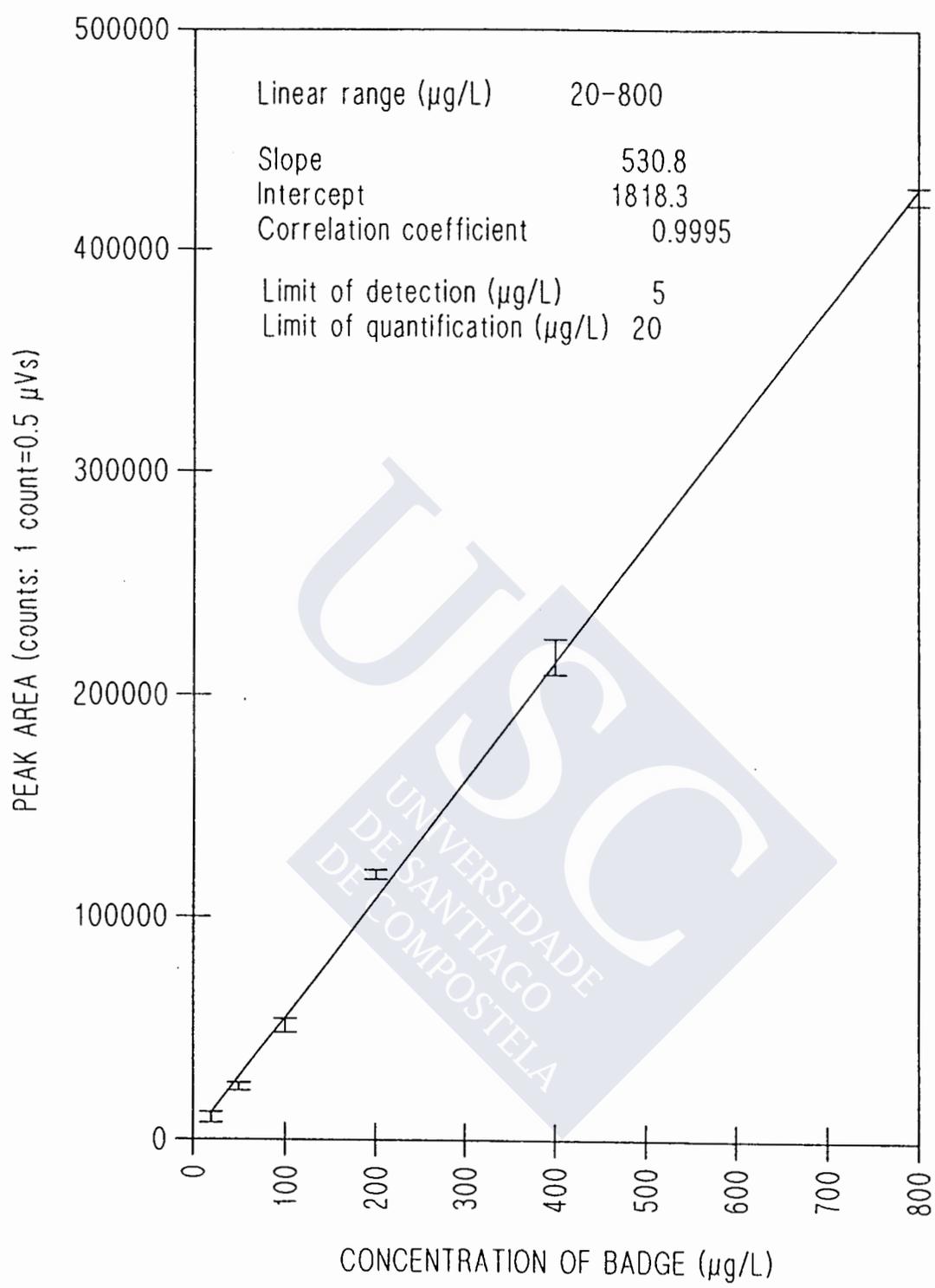


FIGURA 32.- Recta de calibración del BADGE, que incluye estudio de la linealidad de la respuesta.

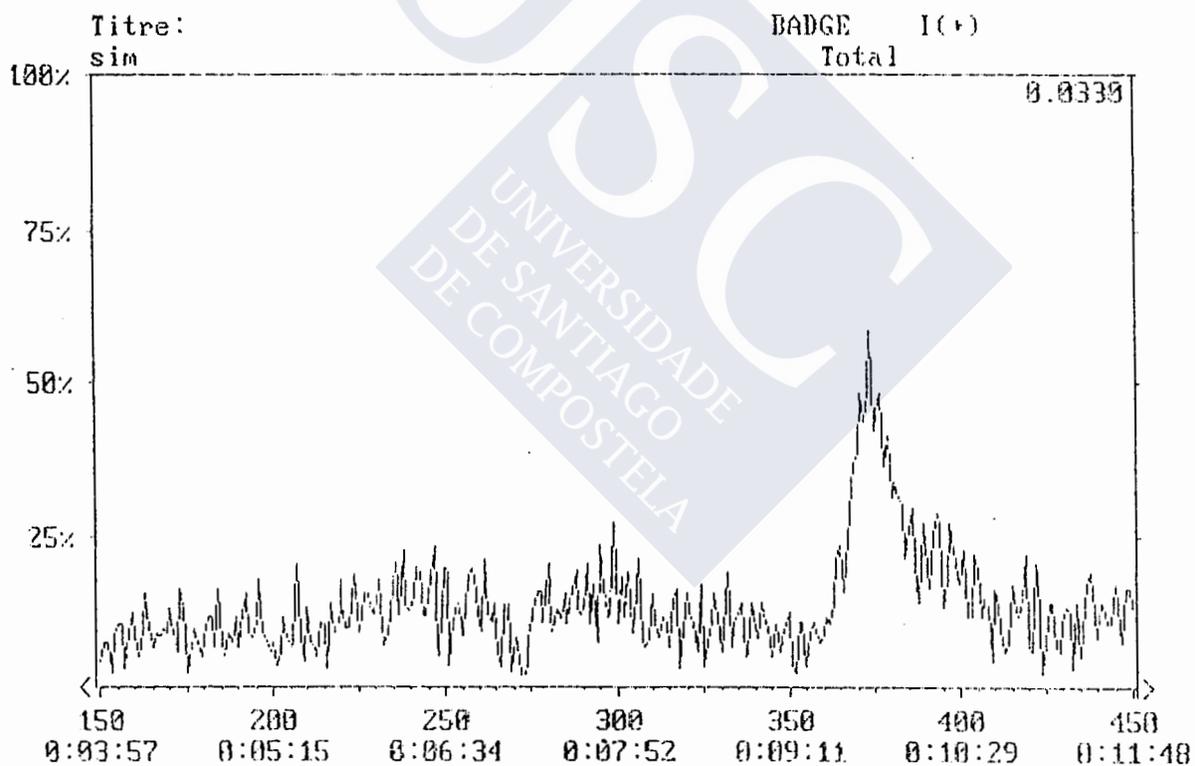
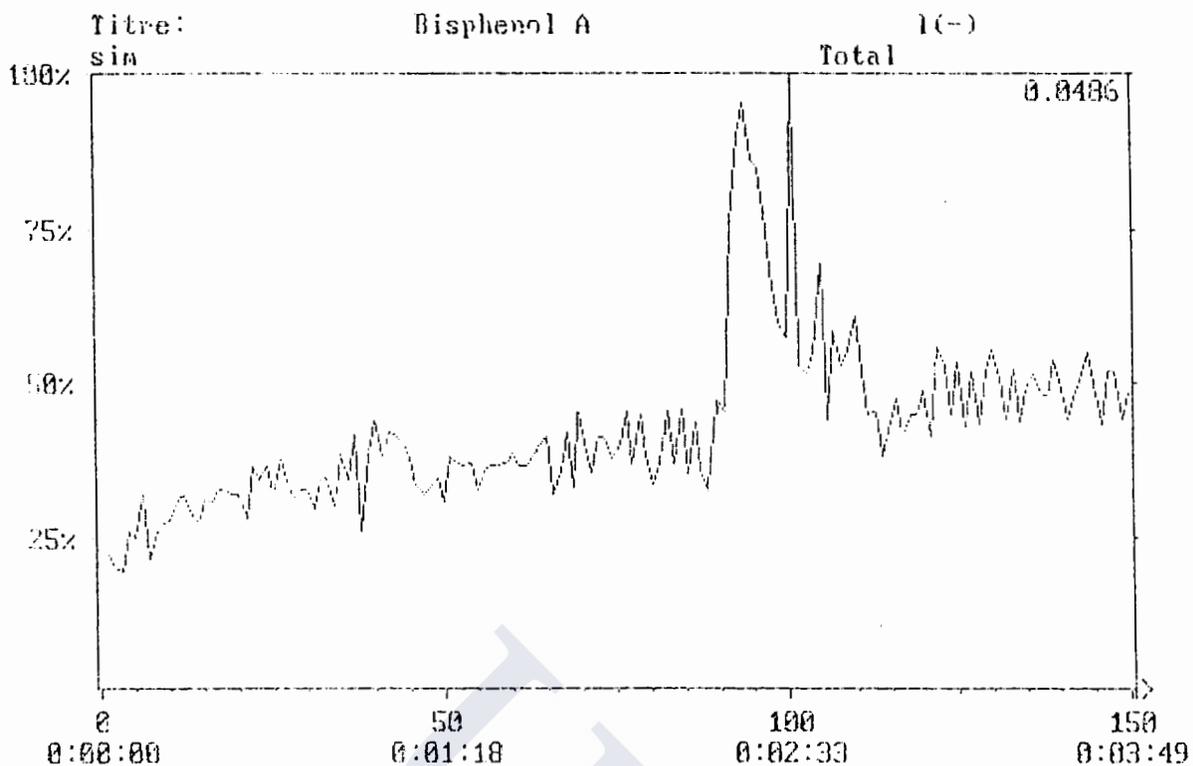


FIGURA 33.- Cromatograma de una mezcla de bisfenol A y BADGE: (a) detección de iones negativos para bisfenol A y (b) de iones positivos para BADGE.

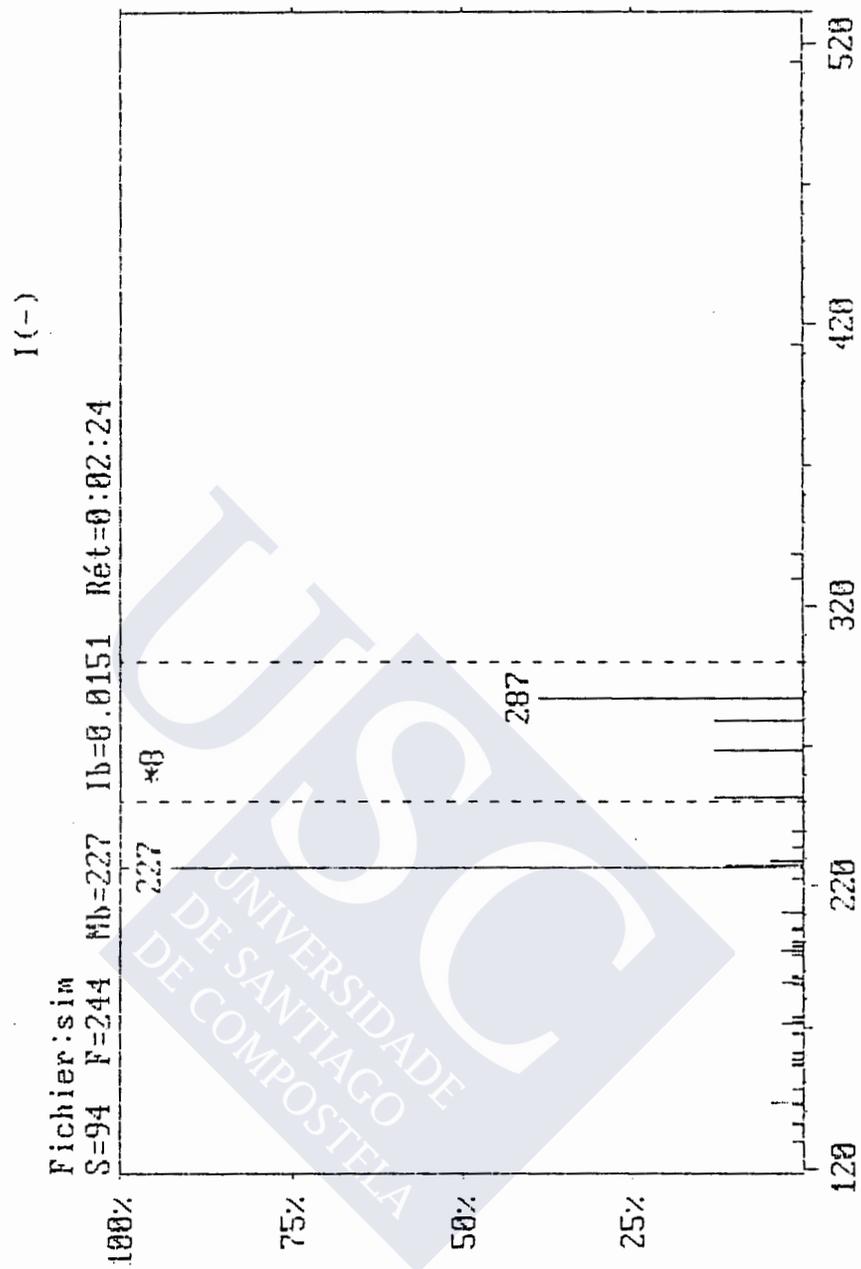


FIGURA 34.- Espectro de masas de bisfenol A (modo de detección de iones negativos).

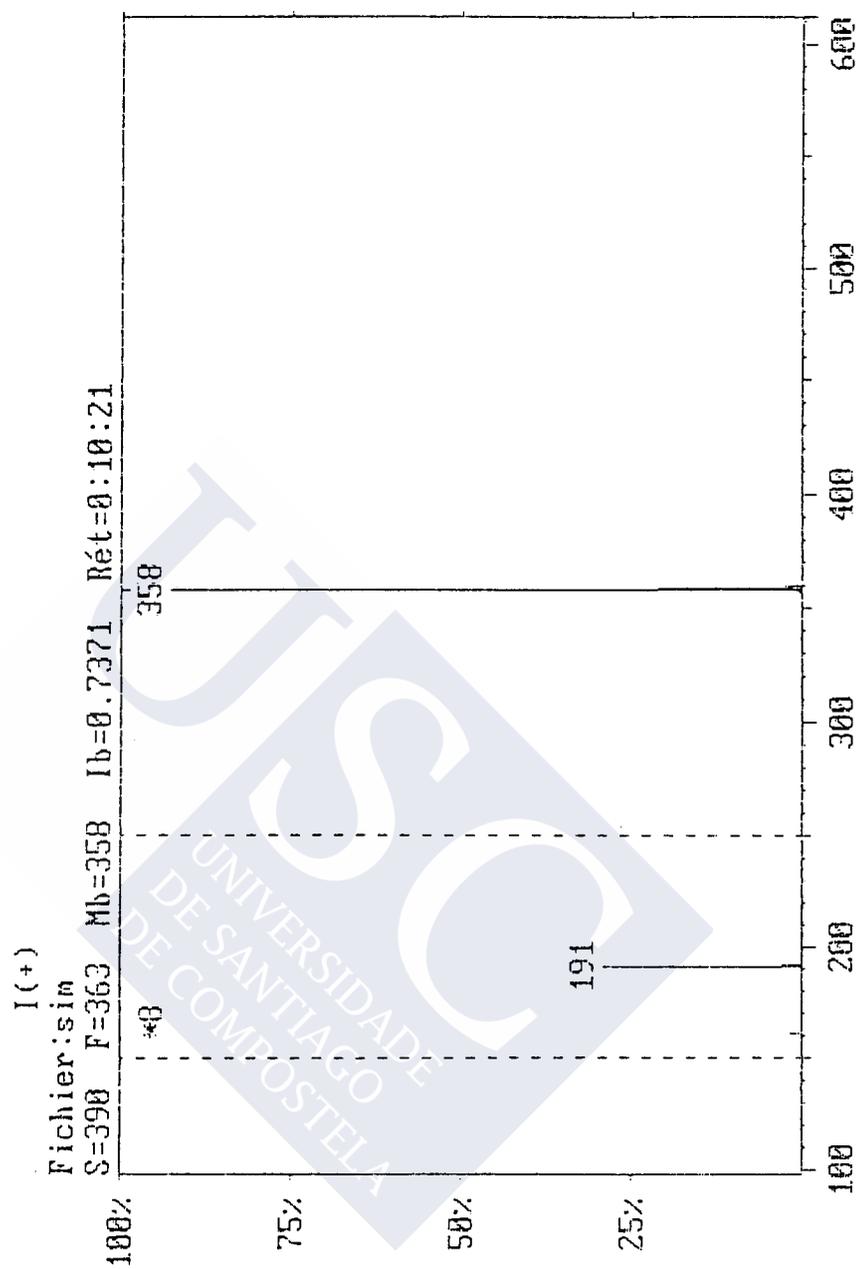


FIGURA 35.- Espectro de masas de BADGE (modo de detección de iones positivos).

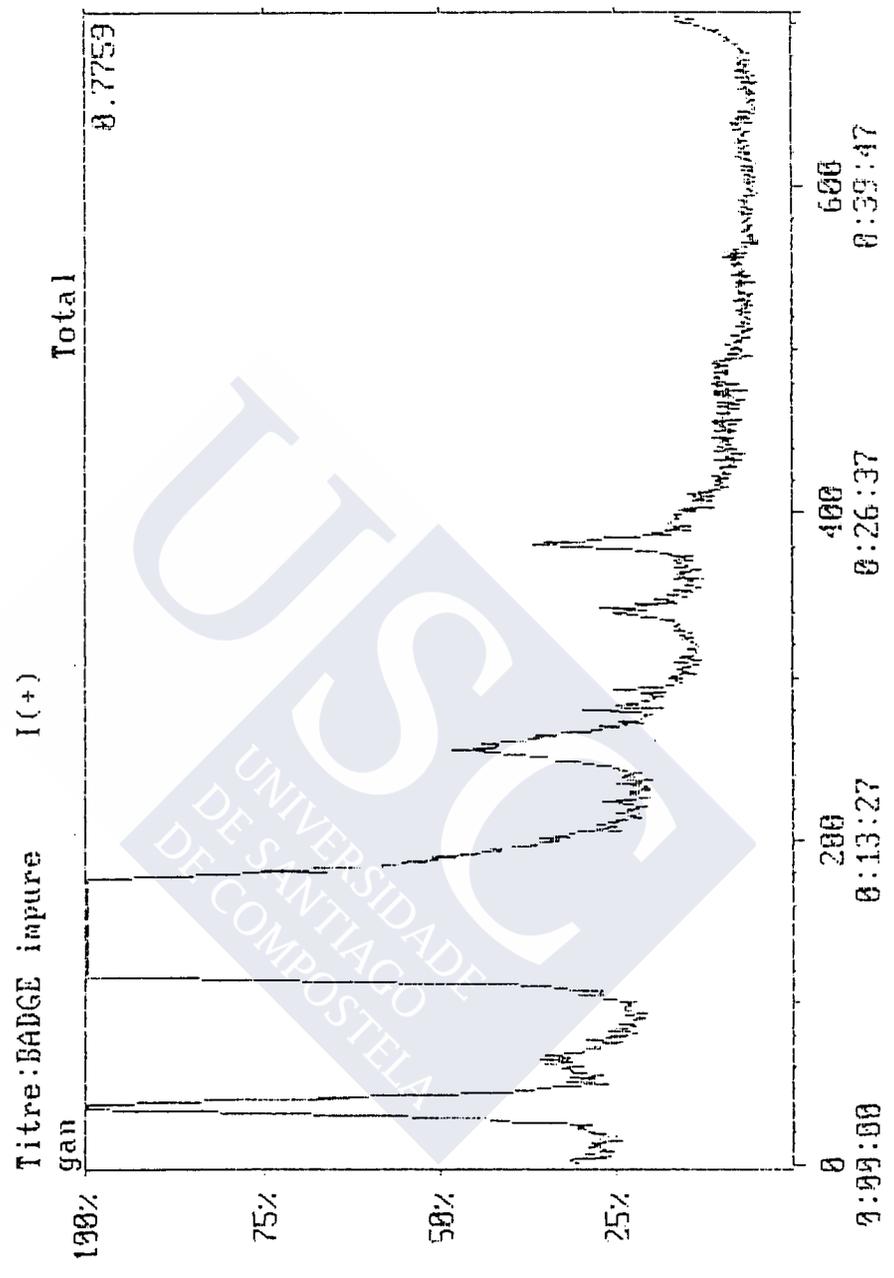
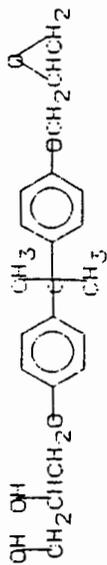


FIGURA 36.- Cromatograma de BADGE comercial.



BADGE impure I(+)

Fichier:gan

S=32 F=20 Mb=376 Ib=0.3257 Rét=0:02:21

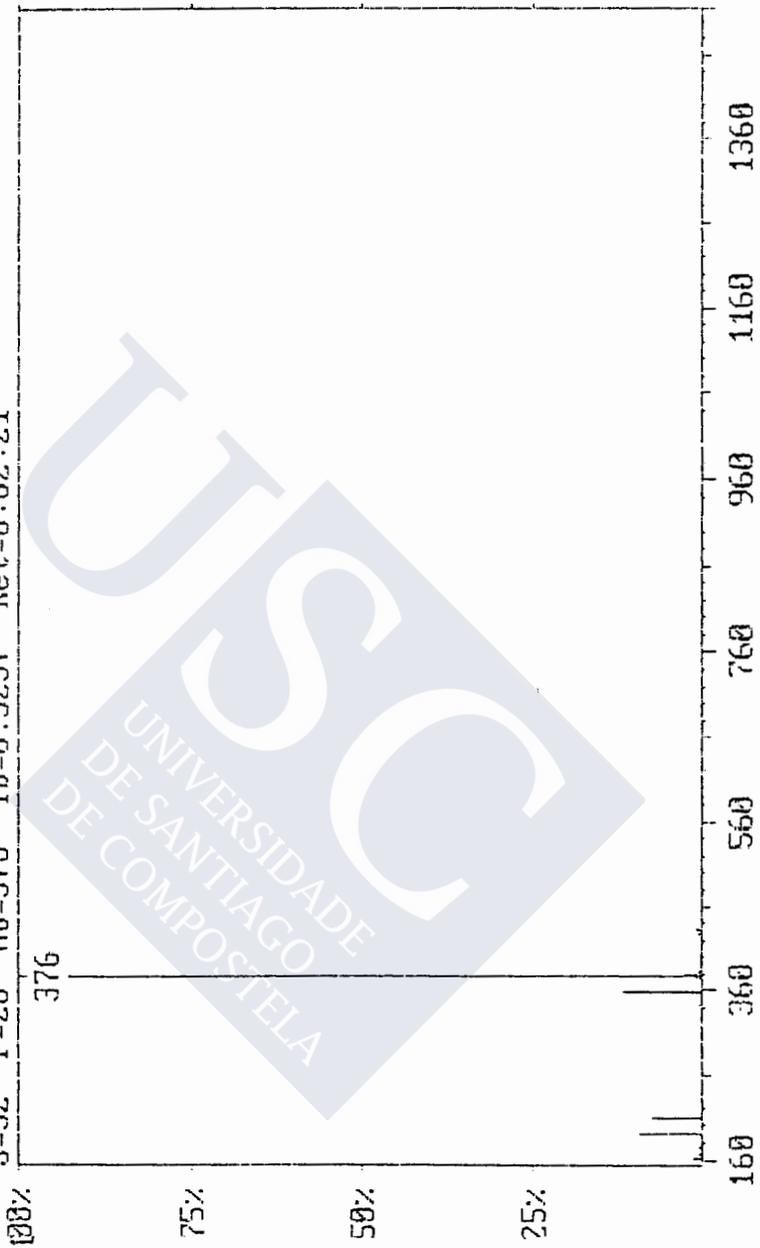


FIGURA 37.- Espectro de masas de la primera impureza (tiempo de retención = 2:21 minutos).

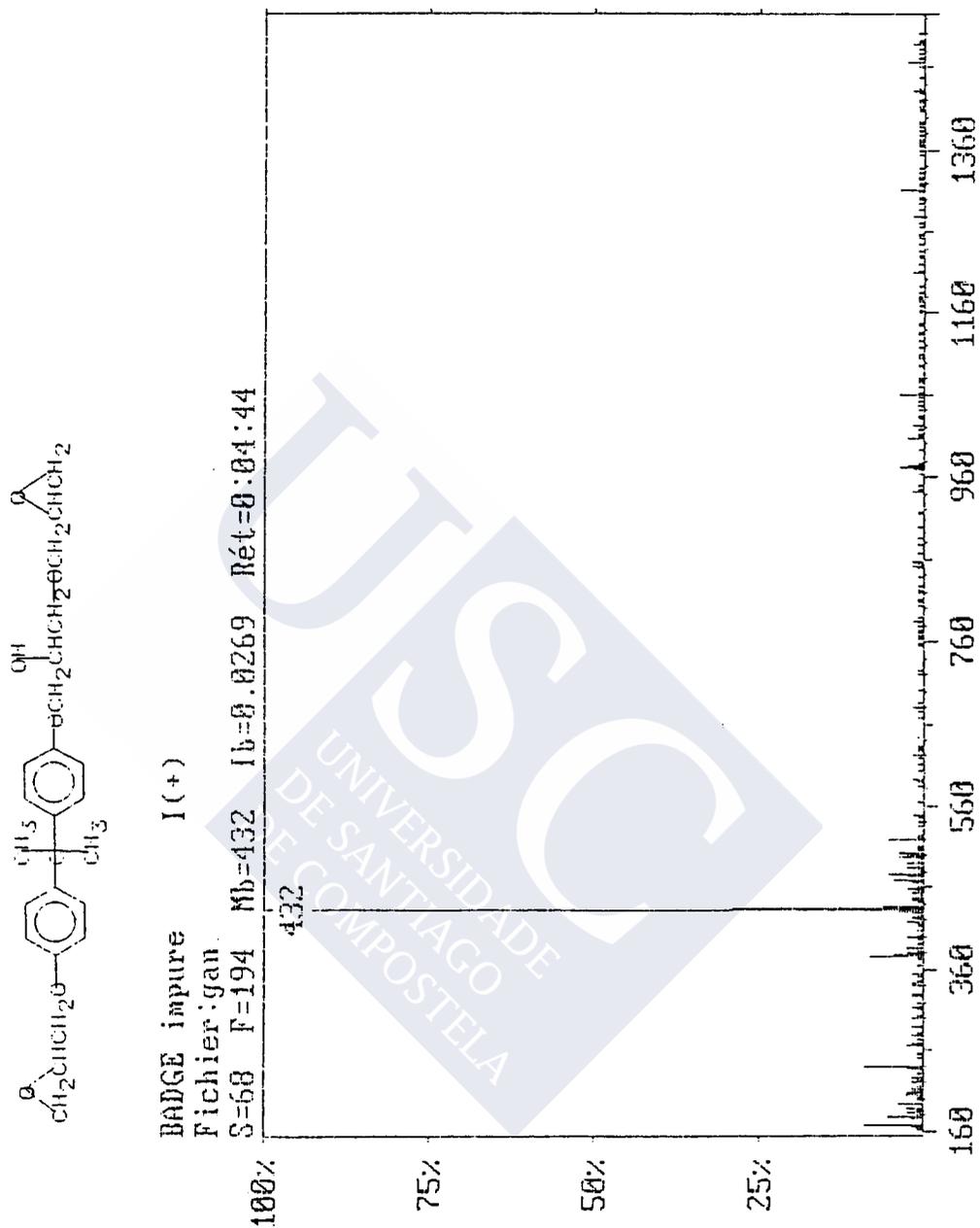


FIGURA 38.- Espectro de masas de la segunda impureza (tiempo de retención = 4:44 minutos).

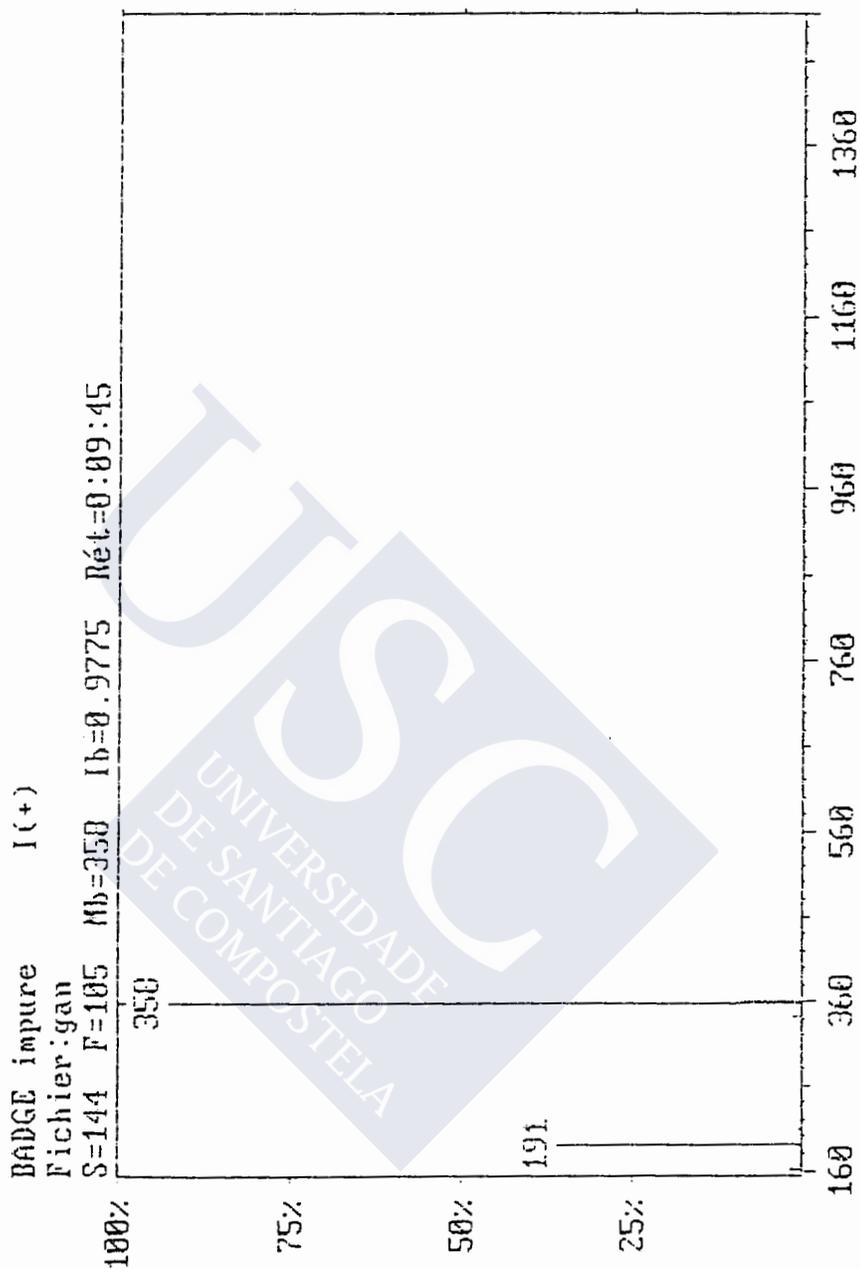
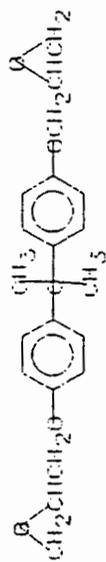


FIGURA 39.- Espectro de masas del monómero n=0 de BADGE (tiempo de retención = 9:45 minutos).

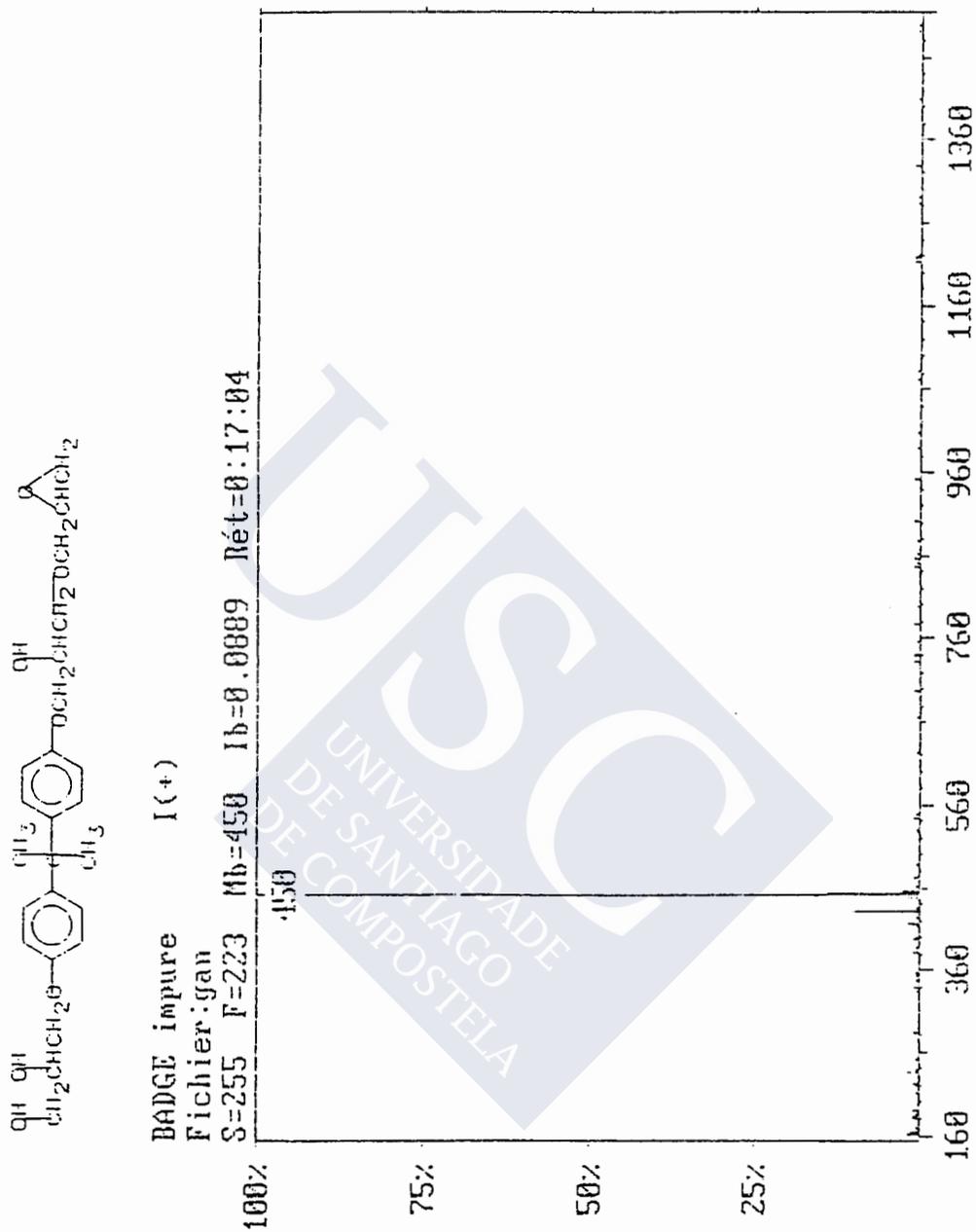


FIGURA 40.- Espectro de masas de la tercera impureza (tiempo de retención = 17:04 minutos).

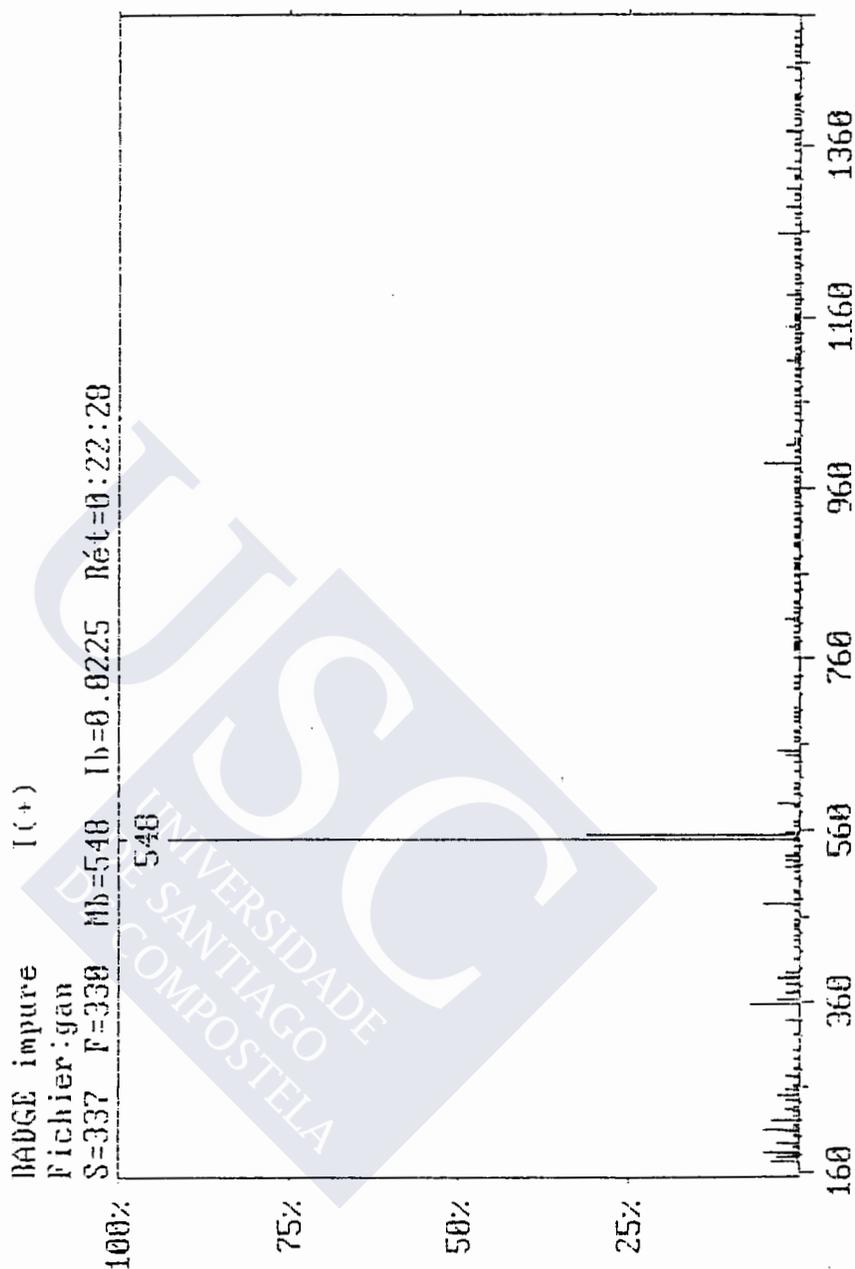
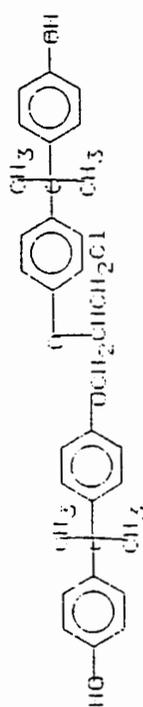


FIGURA 41.- Espectro de masas de la cuarta impureza (tiempo de retención = 22:28 minutos).

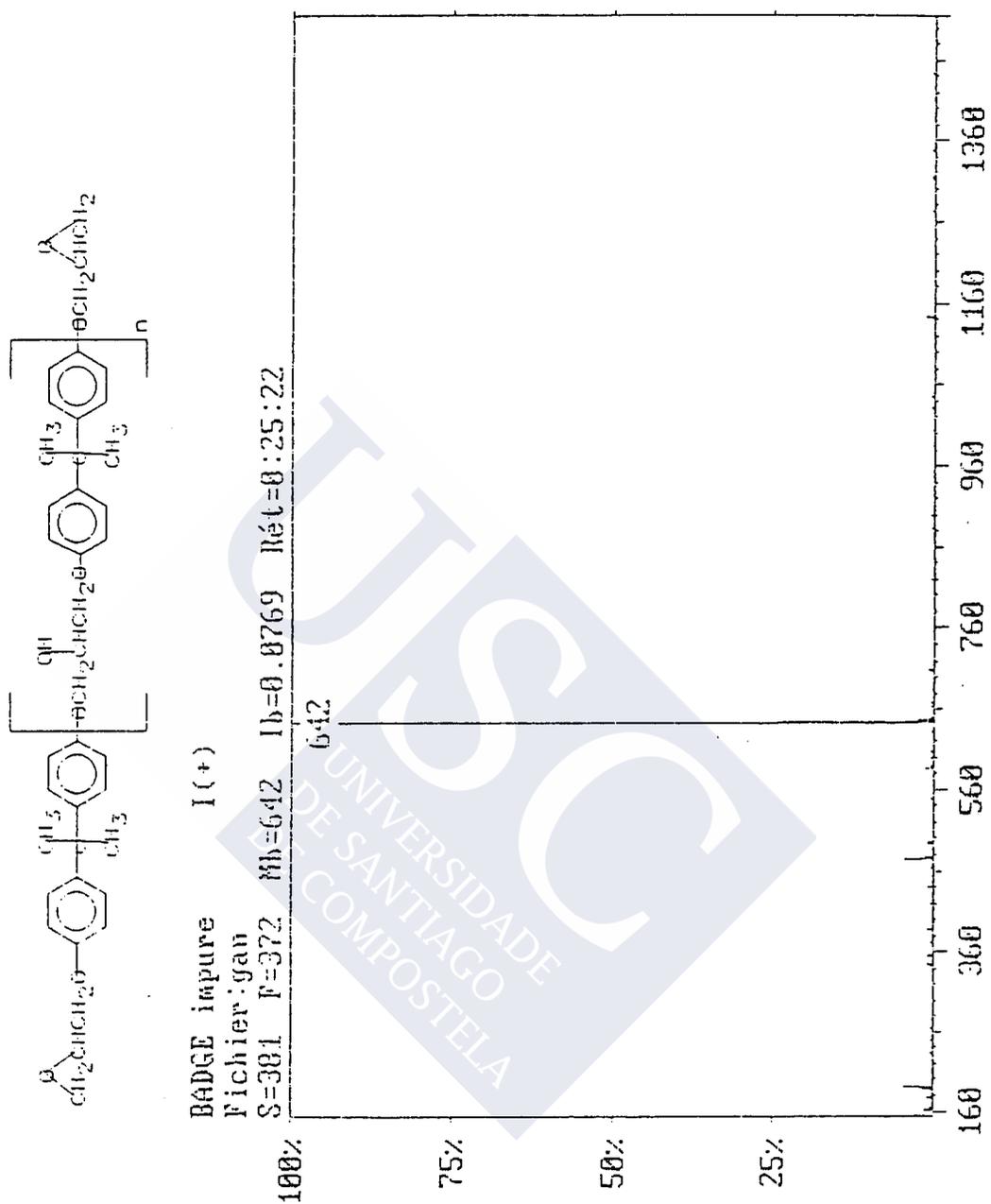


FIGURA 42.- Espectro de masas del monómero n=1 de BADGE (tiempo de retención = 25:22 minutos).

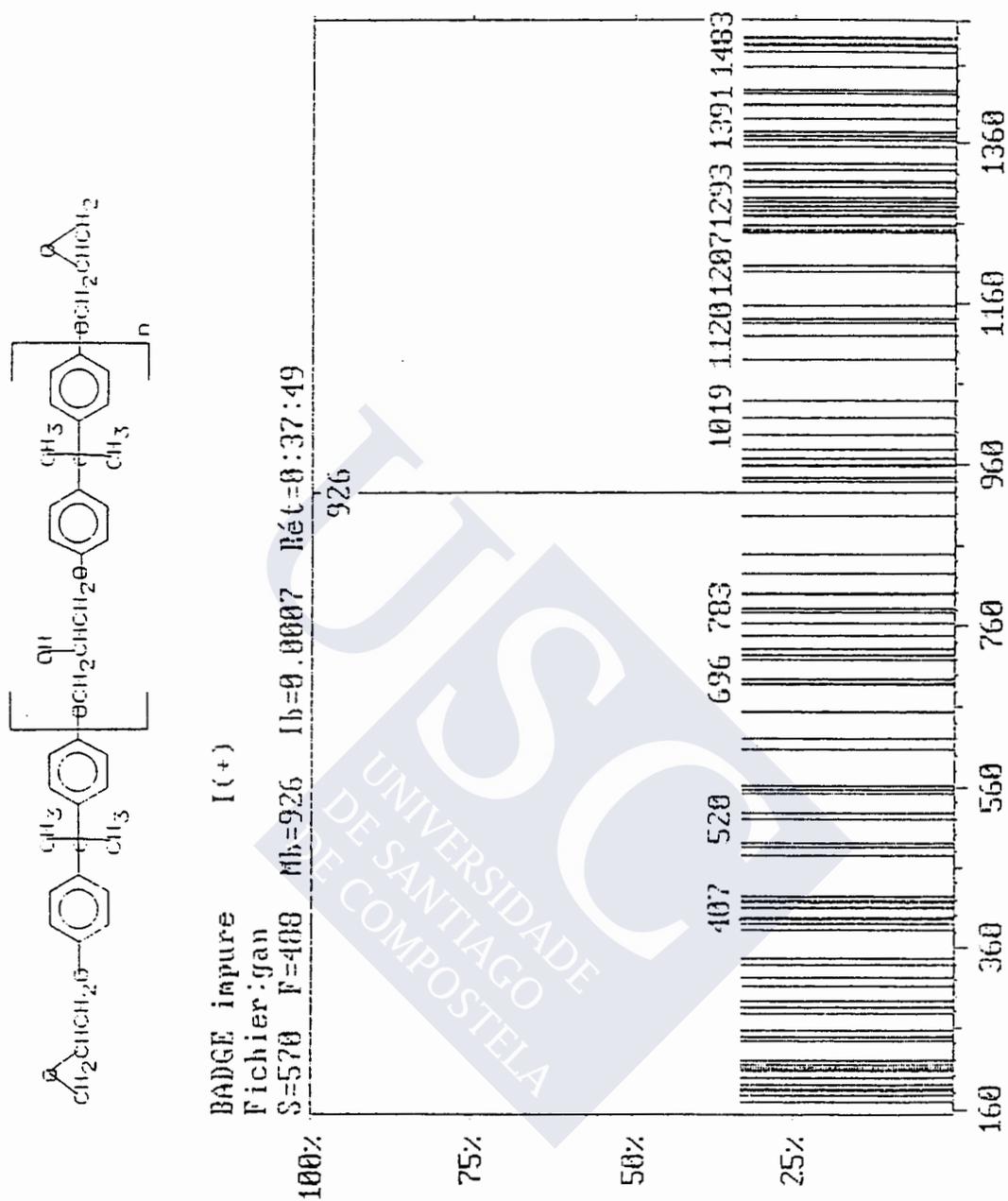


FIGURA 43.- Espectro de masas del monómero n=2 de BADGE
 (tiempo de retención = 37:49 minutos).

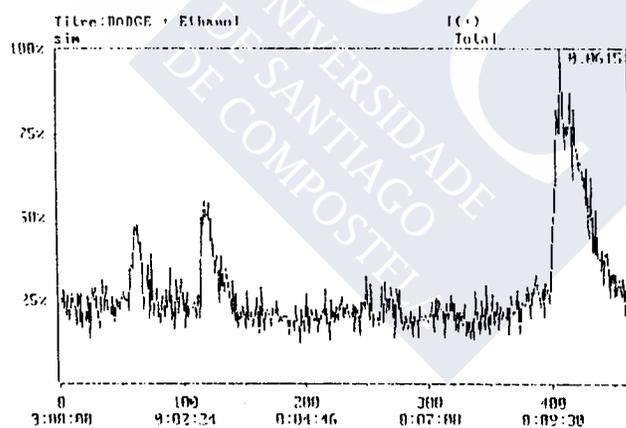
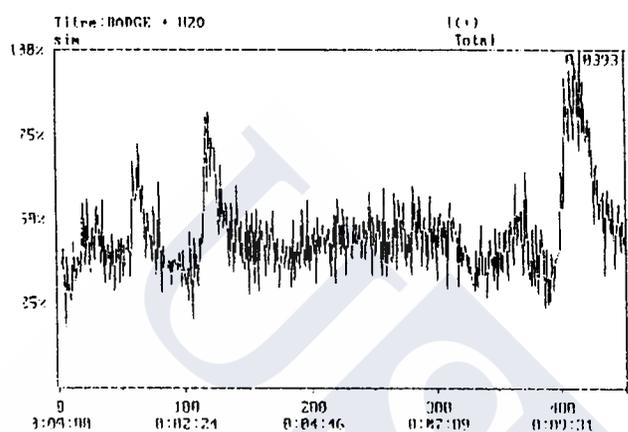
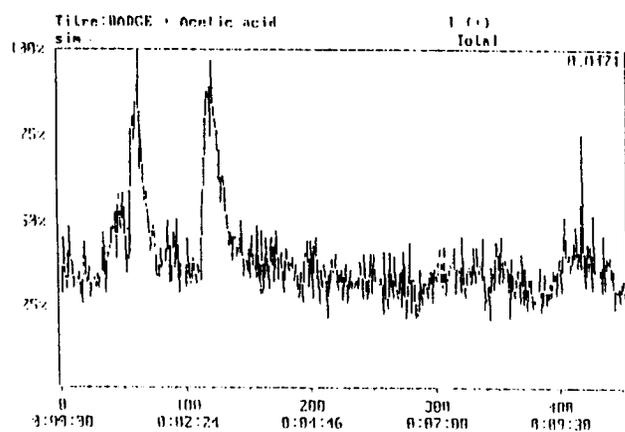


FIGURA 44.- Cromatogramas de los productos de hidrólisis de BADGE: (a) en ácido acético al 3%(P/V), 2 horas a 60 °C; (b) en agua destilada, 3 horas a 60 °C; (c) en etanol al 15%(V/V), 4 horas a 60 °C.

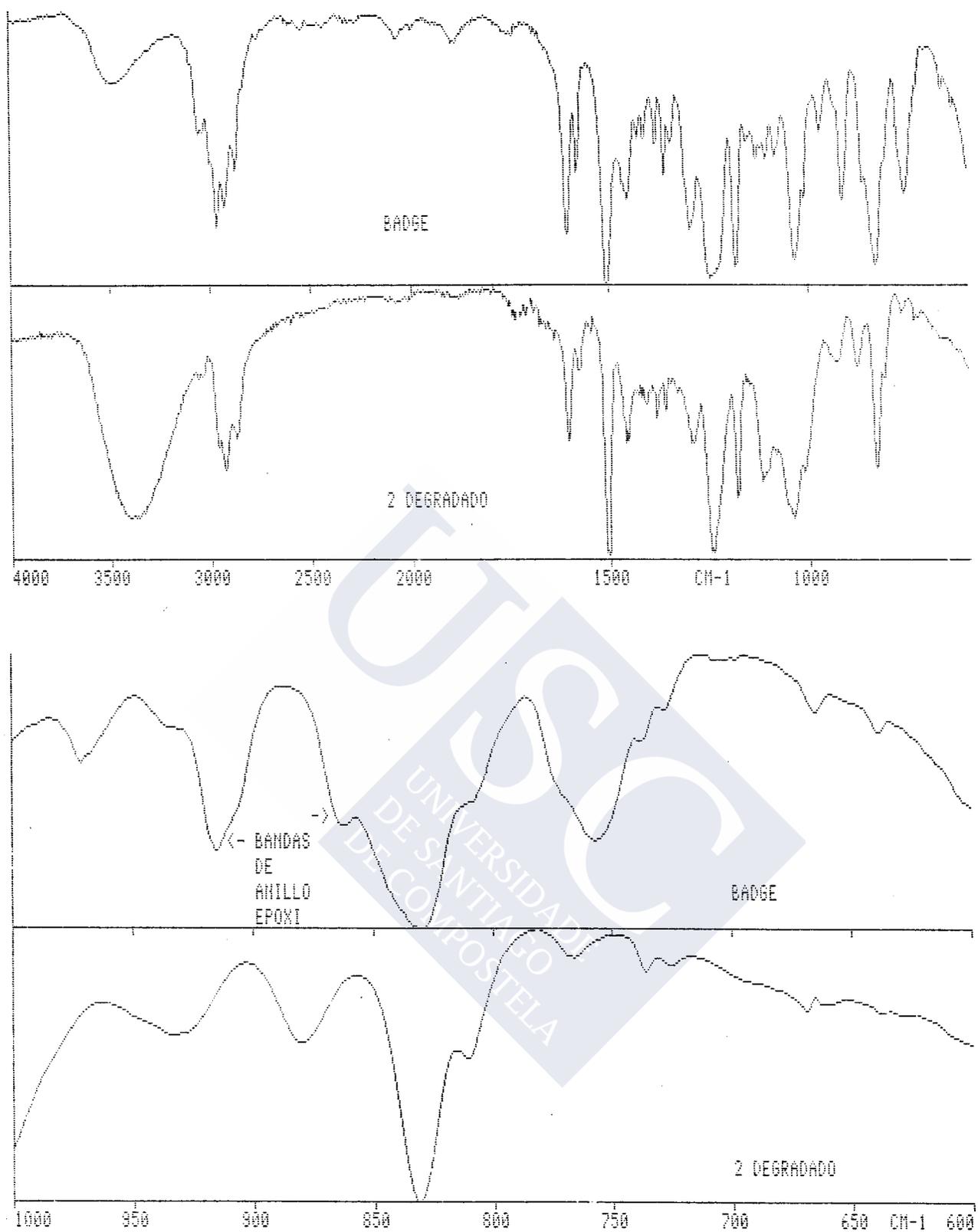


FIGURA 45.- Espectros de infrarrojos antes y después de la hidrólisis completa del BADGE.

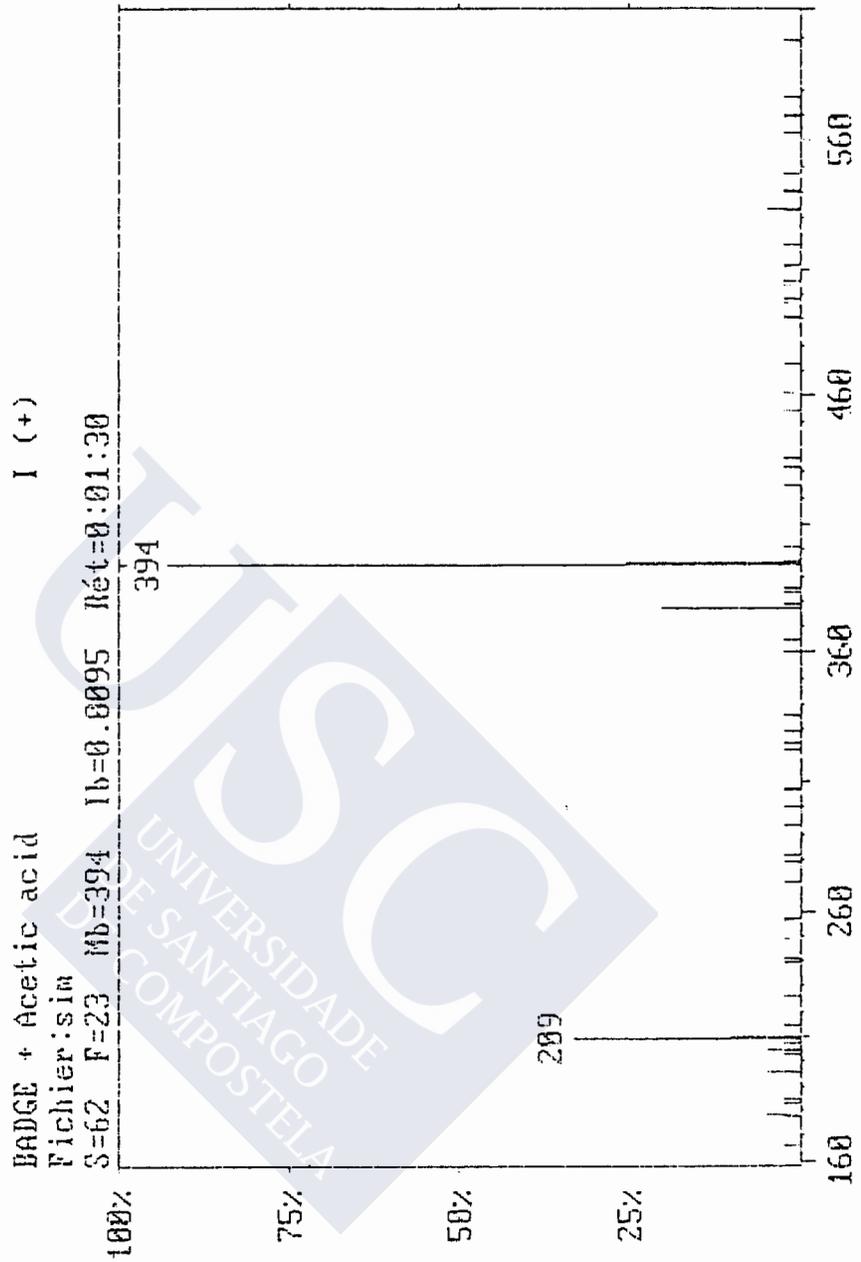


FIGURA 46.- Espectro de masas del producto de hidrólisis con los 2 anillos epoxi abiertos.

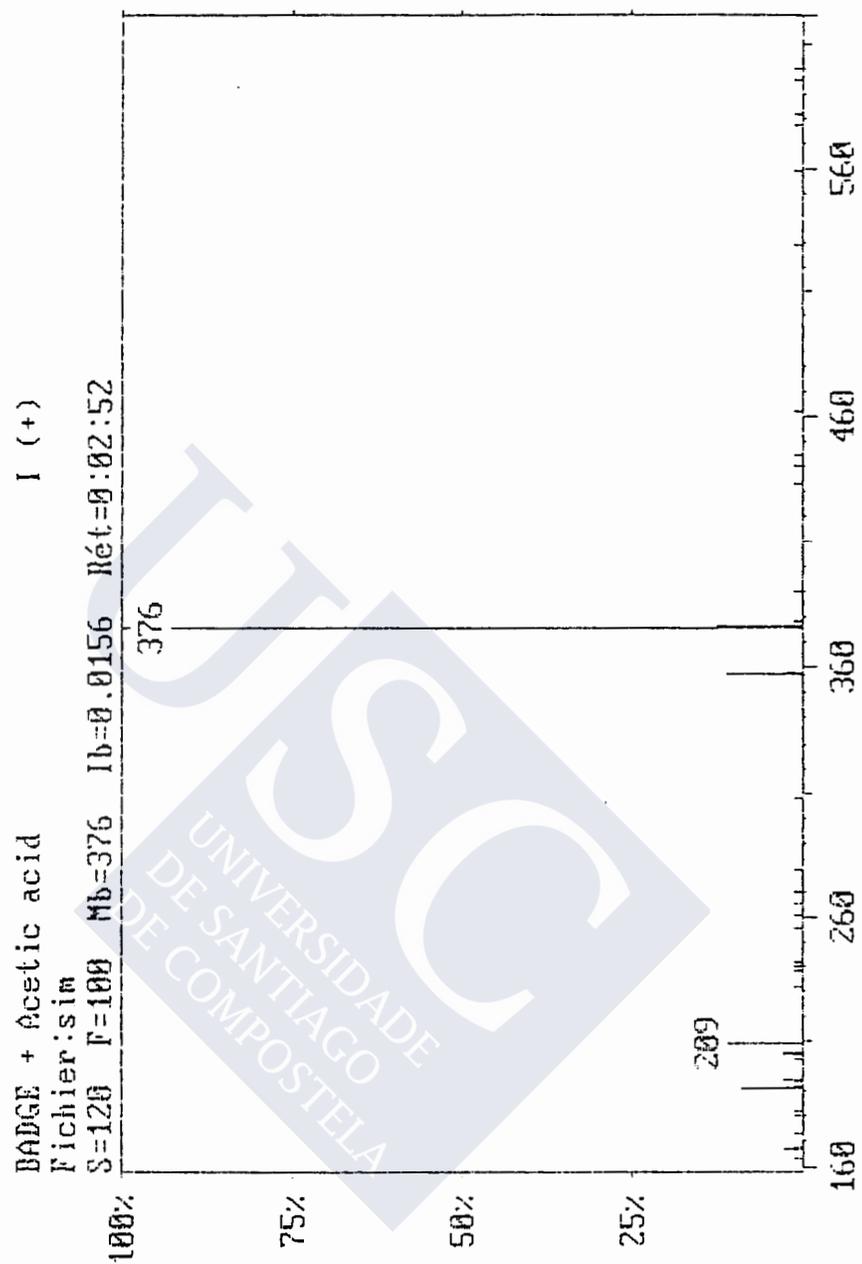


FIGURA 47.- Espectro de masas del producto de hidrólisis con sólo 1 anillo epoxi abierto.

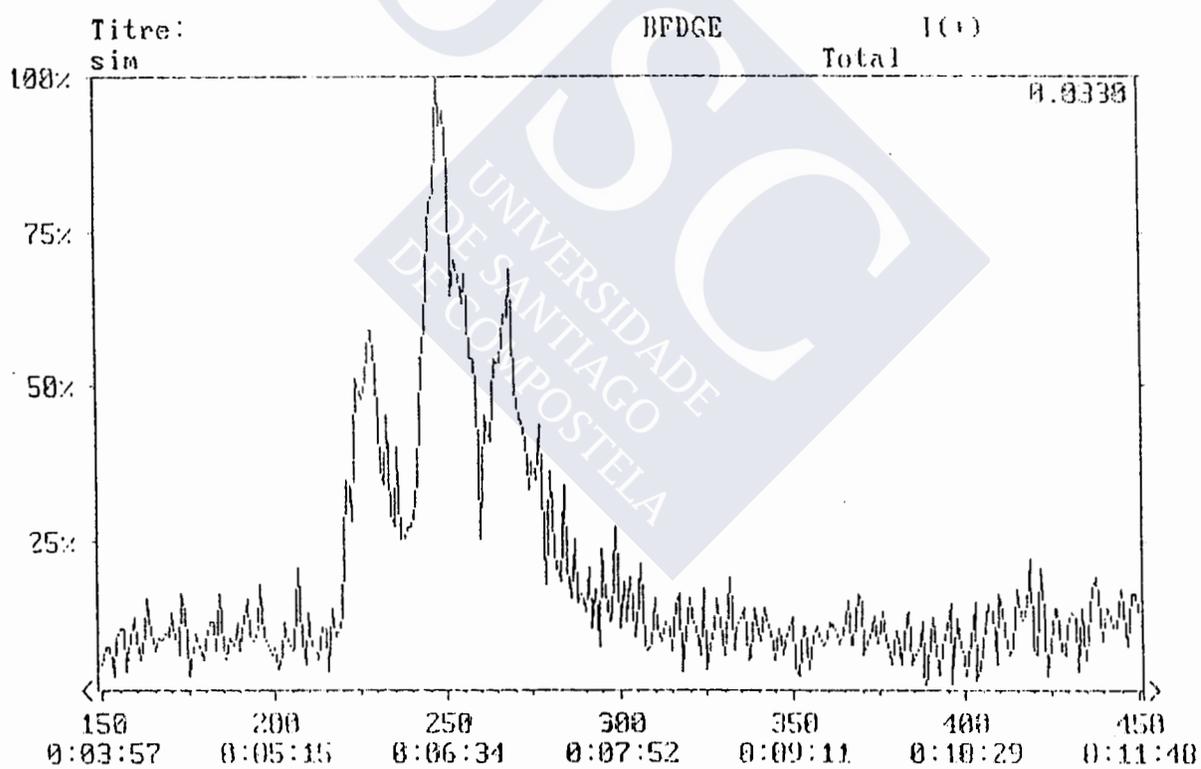
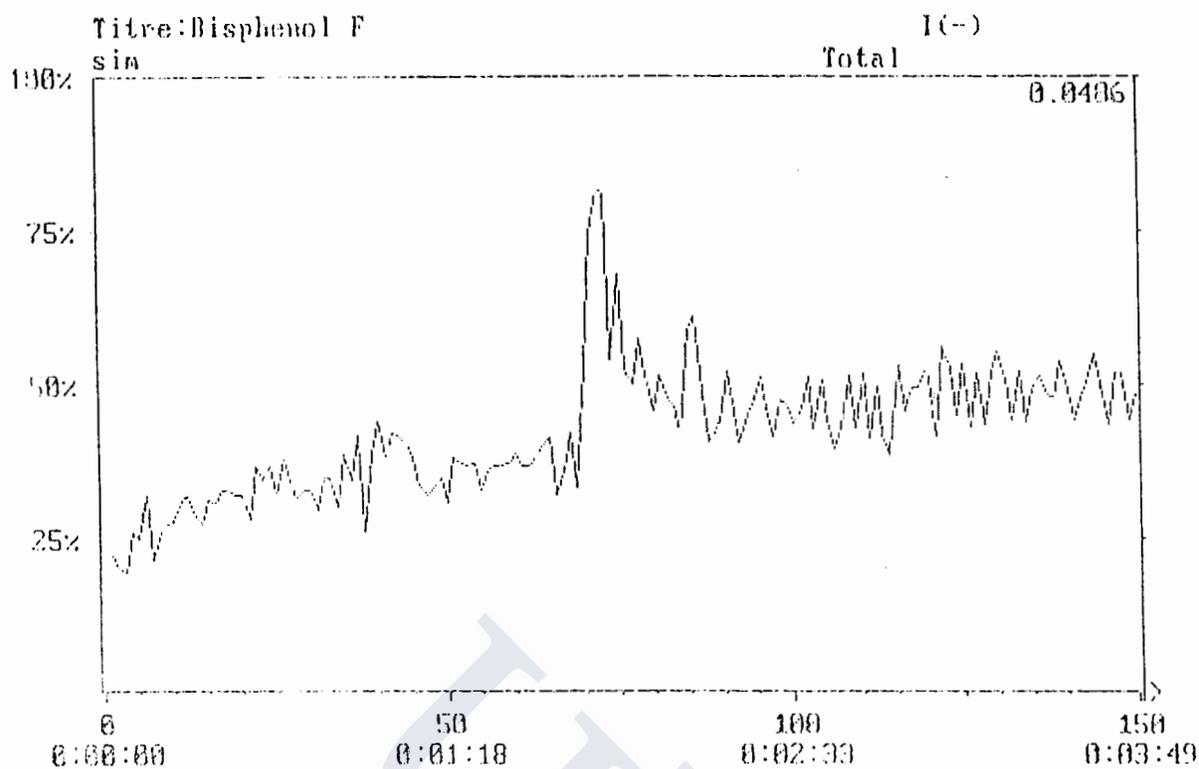


FIGURA 48.- Cromatograma de una mezcla de bisfenol F y BFDGE: (a) detección de iones negativos para bisfenol F y (b) de iones positivos para BFDGE.

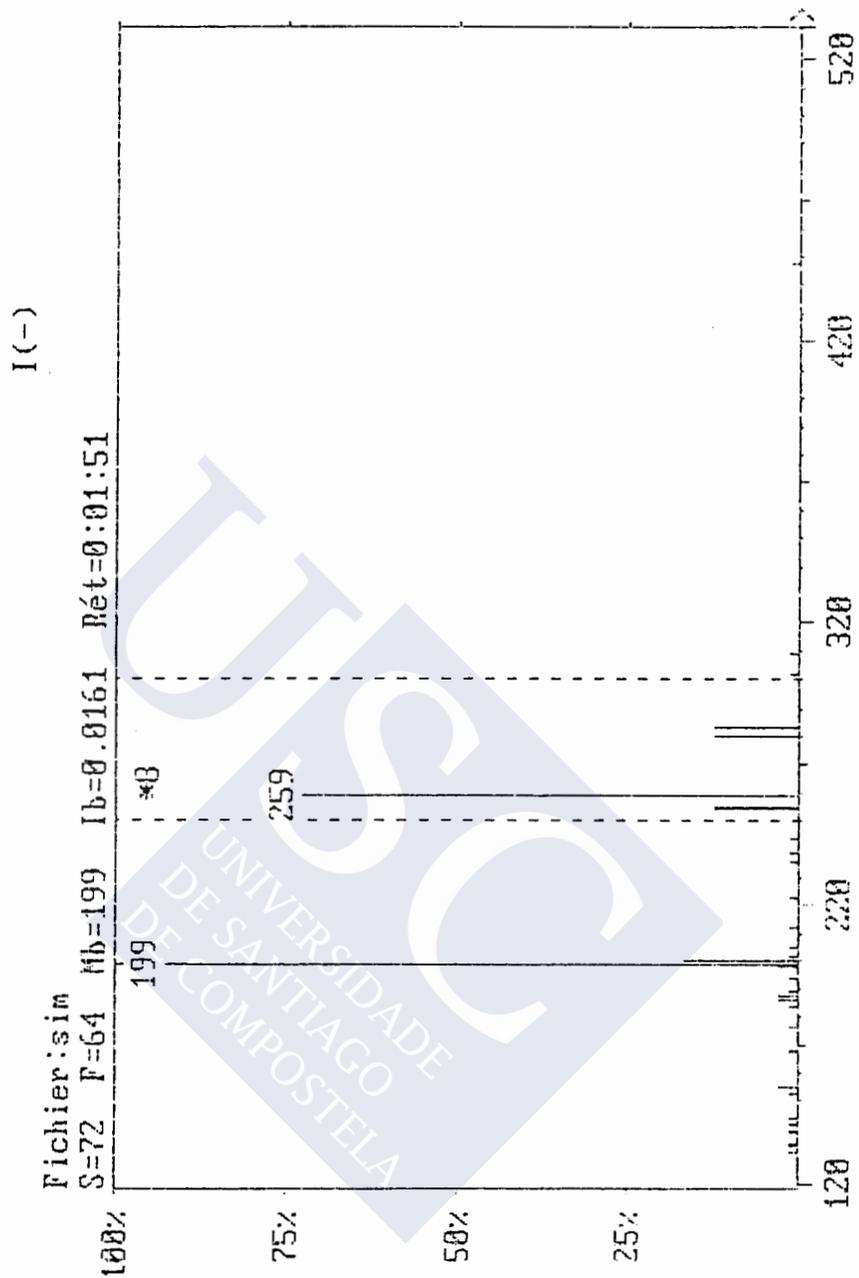


FIGURA 49.- Espectro de masas de bisfenol F (modo de detección de iones negativos).

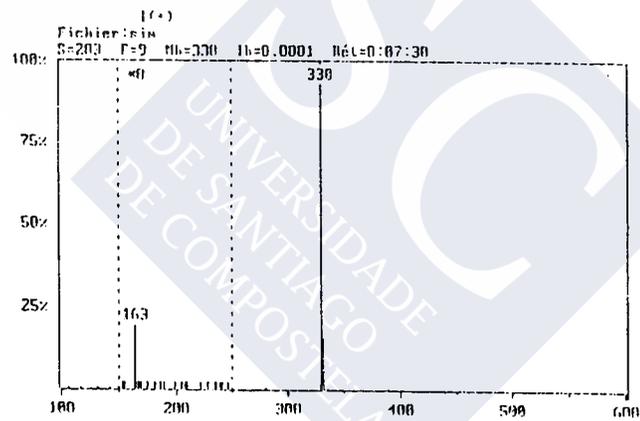
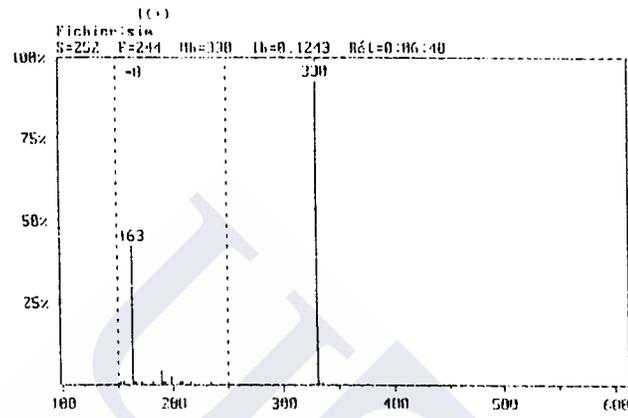
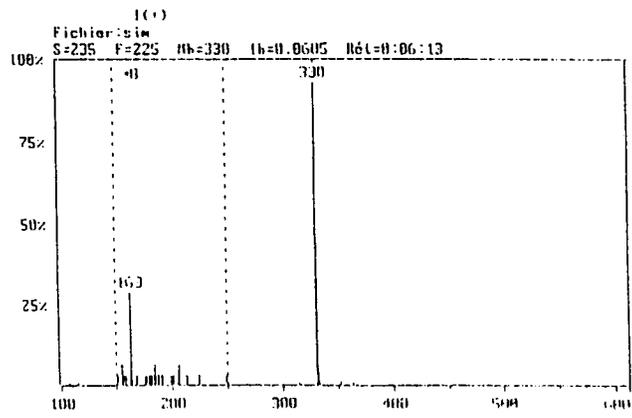


FIGURA 50.- Espectros de masas de los 3 isómeros de BFDGE (modo de detección de iones positivos).

FILE A: SIM02
GC-MS * BFDGE * ISOTHERM = 250 C

23-NOV-90 11:33

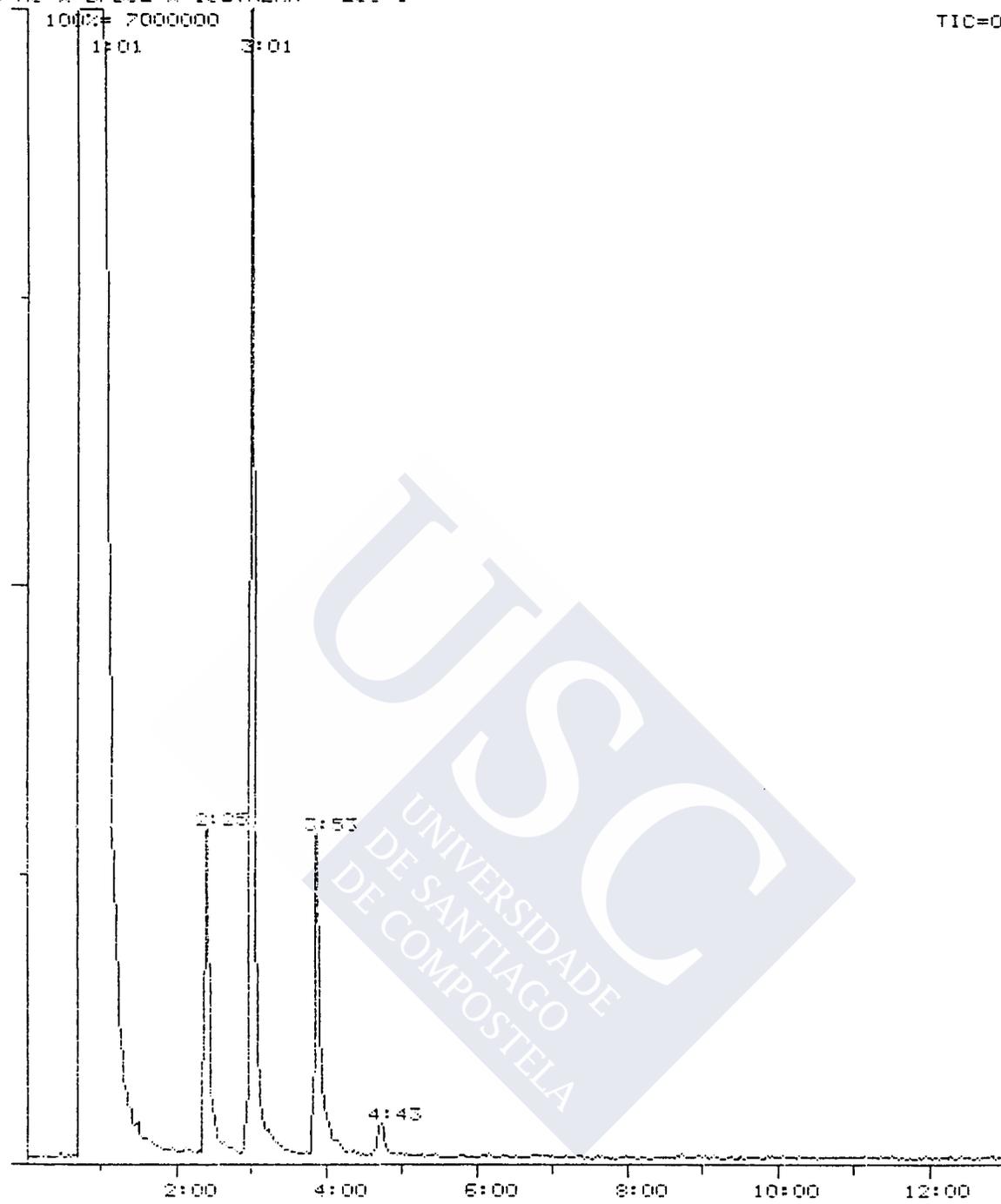


FIGURA 51.- Cromatograma de gases de BFDGE comercial.

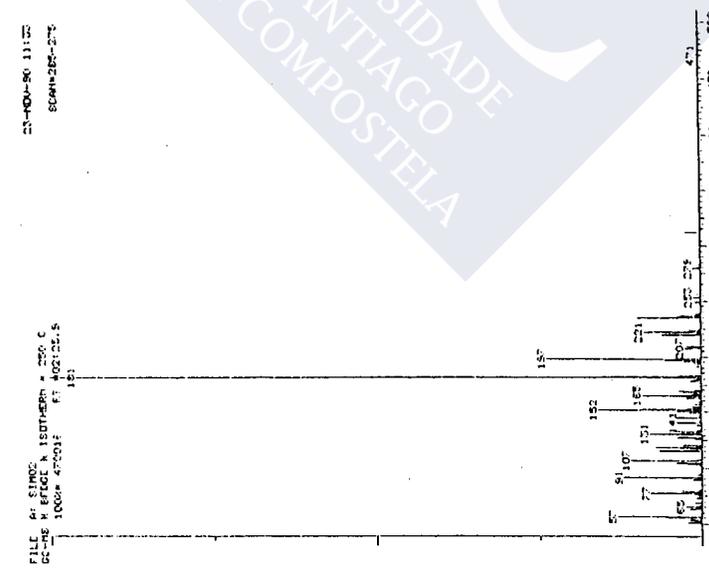
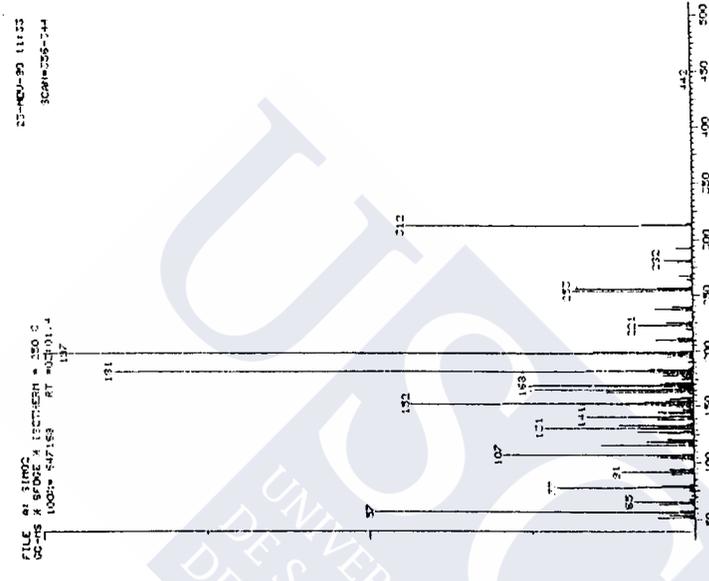
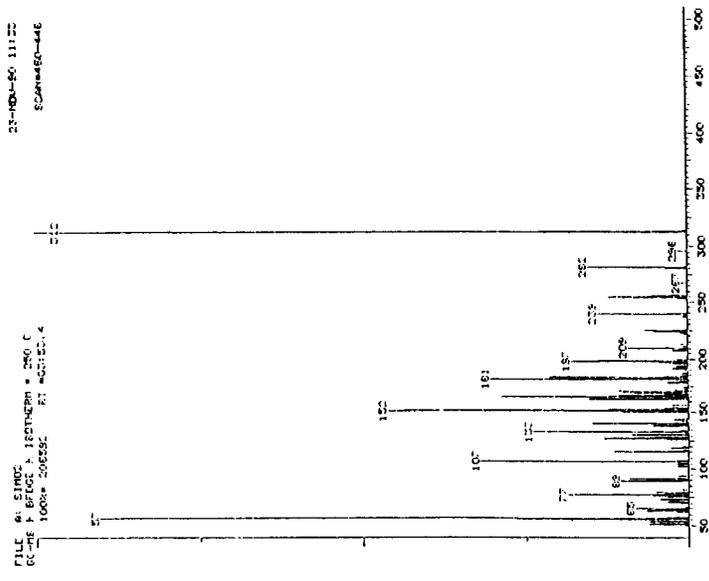


FIGURA 52.- Espectros de masas (EI(+)) de los isómeros del BFDGE.

FILE A: SIM02
GC-MS * BFDGE * ISOTHERM = 250 C
100% = 54528 RT = 04:43.4

23-NOV-90 11:33

SCAN=560-546

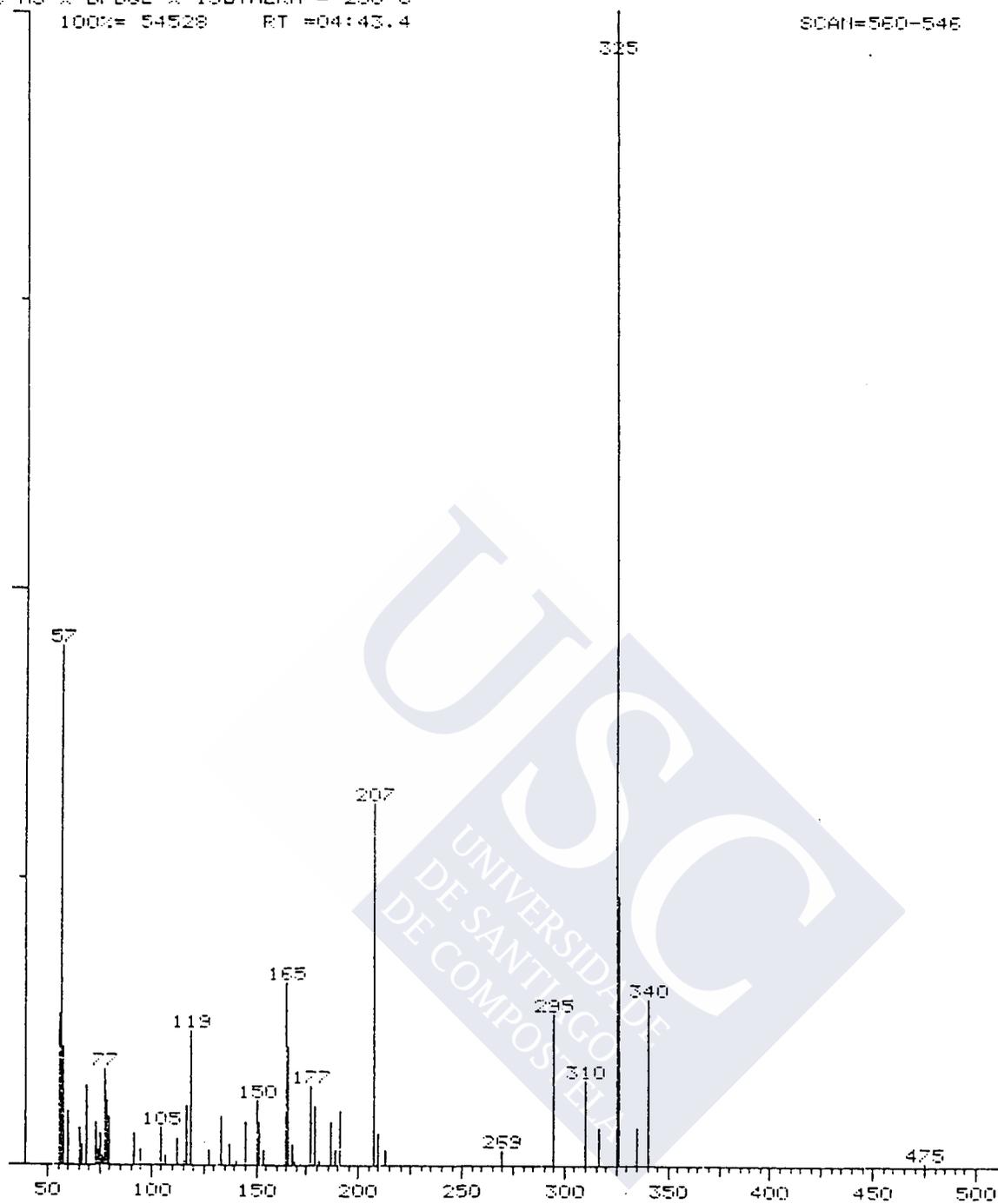


FIGURA 53.- Espectro de masas de la impureza del BFDGE, que resultó ser BADGE.

FILE A: SIM07
GC-MS * BADGE * ISOTHERME = 250 C

27-NOV-90 19:37

100% = 15000000
0:47

TIC=0

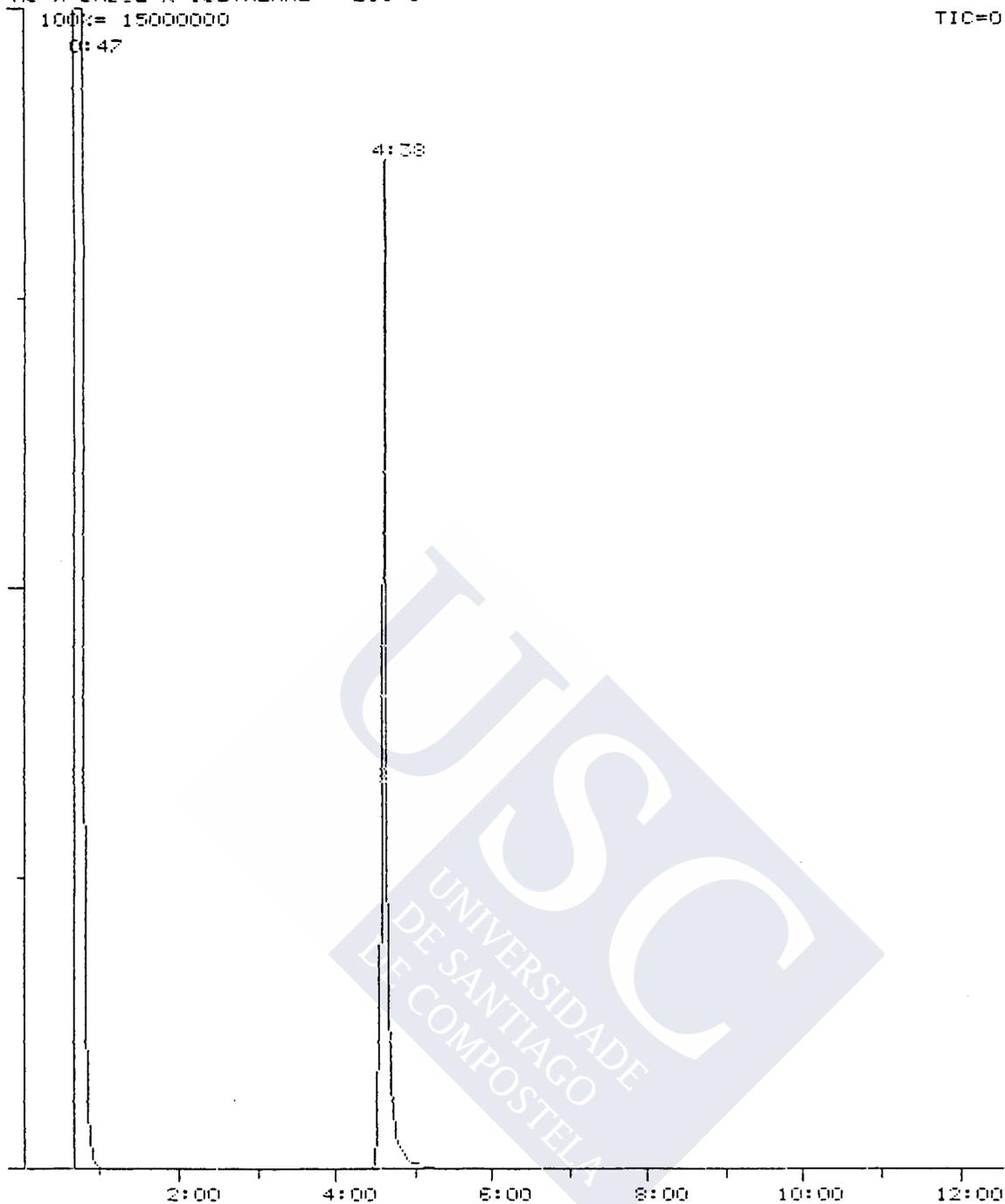


FIGURA 54.- Cromatograma de gases de BADGE de alta pureza.

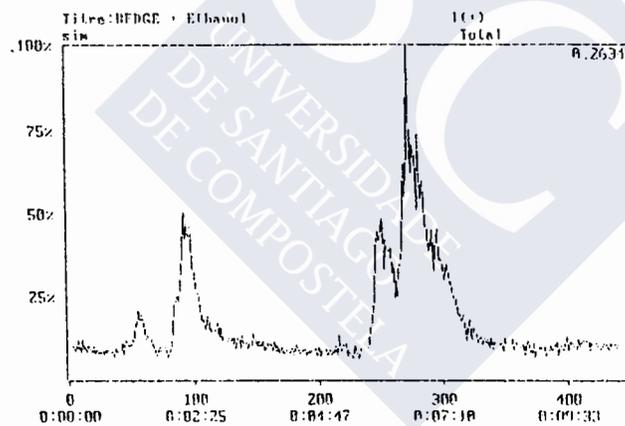
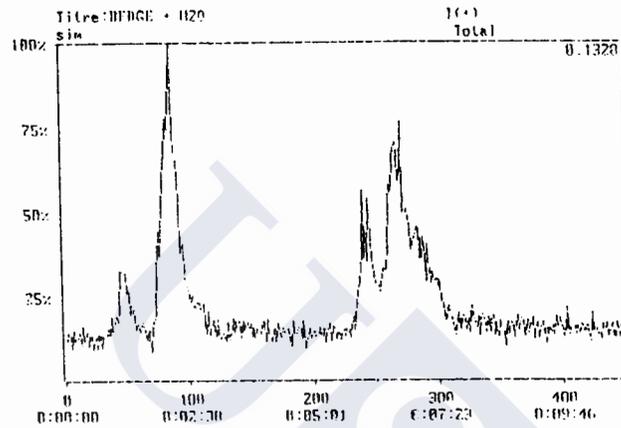
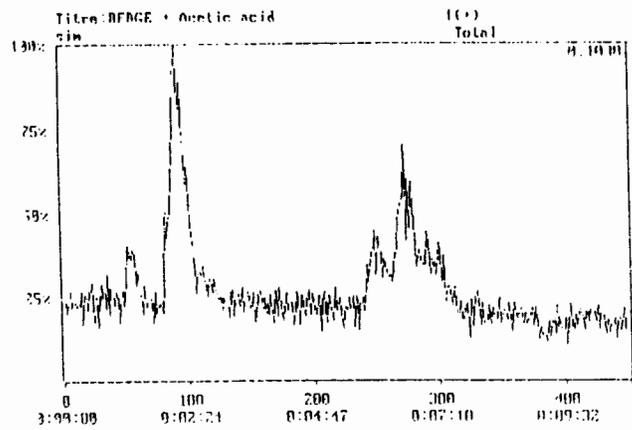


FIGURA 55.- Cromatogramas de los productos de hidrólisis de BFDGE: (a) en ácido acético al 3%(P/V), 2 horas a 60 °C; (b) en agua destilada, 3 horas a 60 °C; (c) en etanol al 15%(V/V), 4 horas a 60 °C.

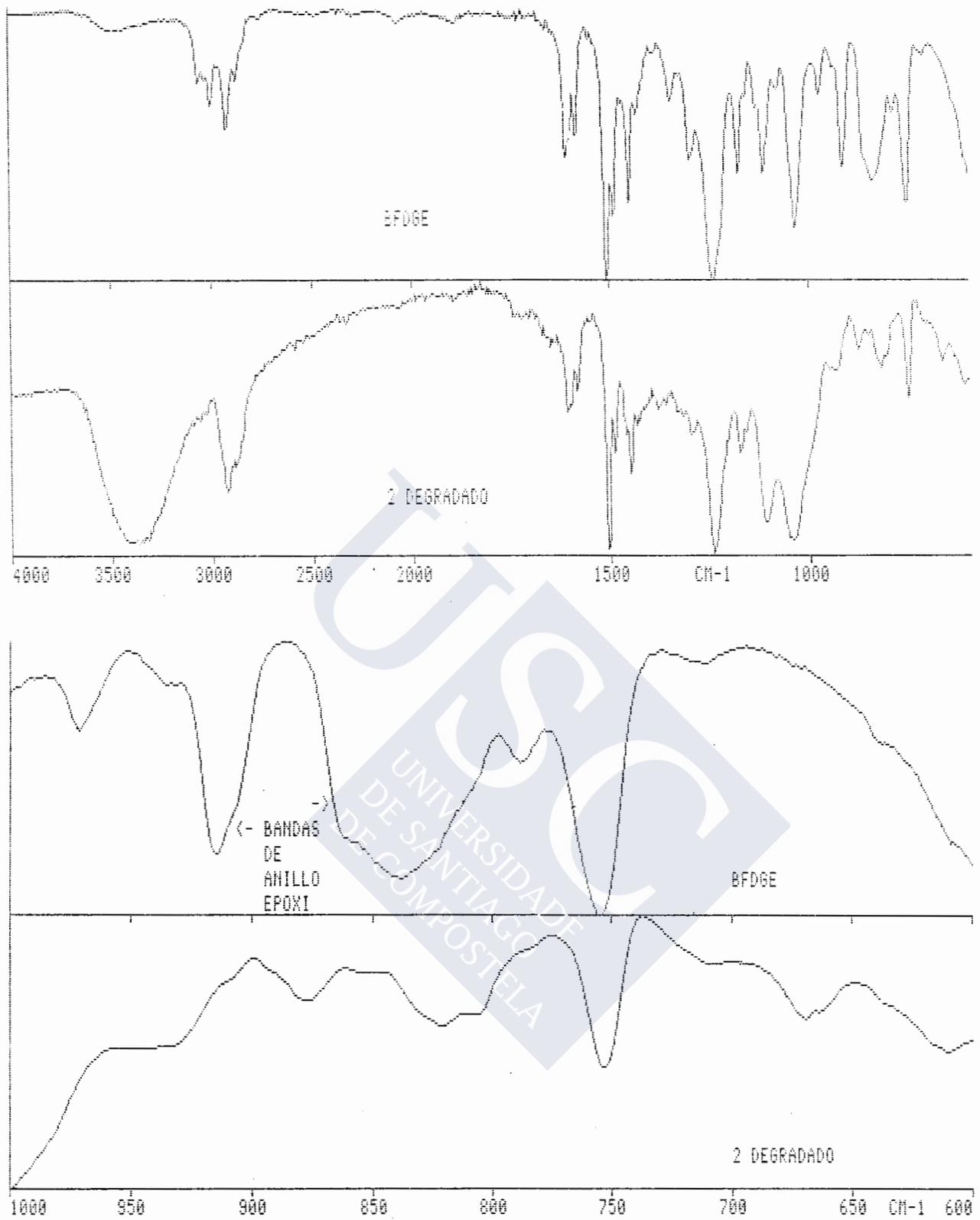


FIGURA 56.- Espectros de infrarrojos antes y después de la hidrólisis completa del BFDGE.

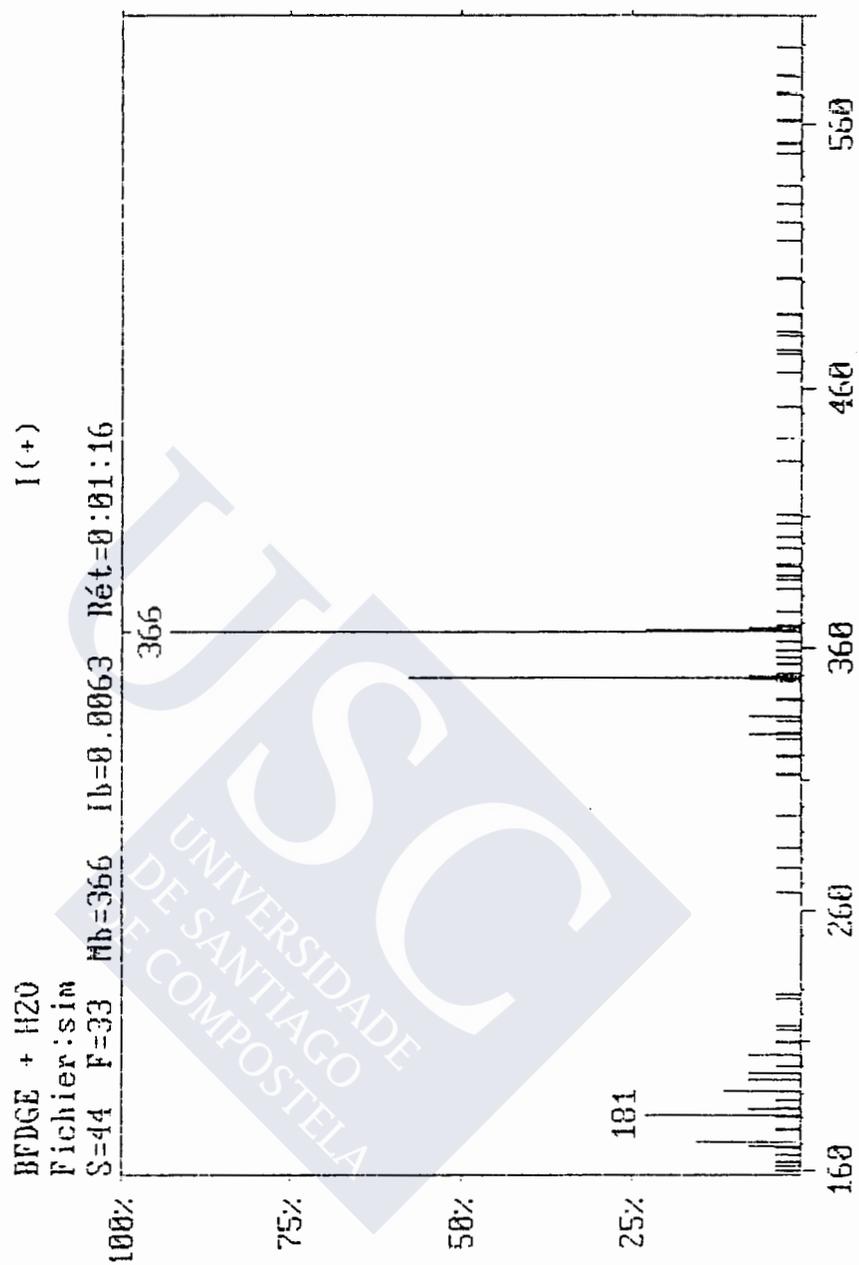


FIGURA 57.- Espectro de masas del producto de hidrólisis con los 2 anillos epoxi abiertos.

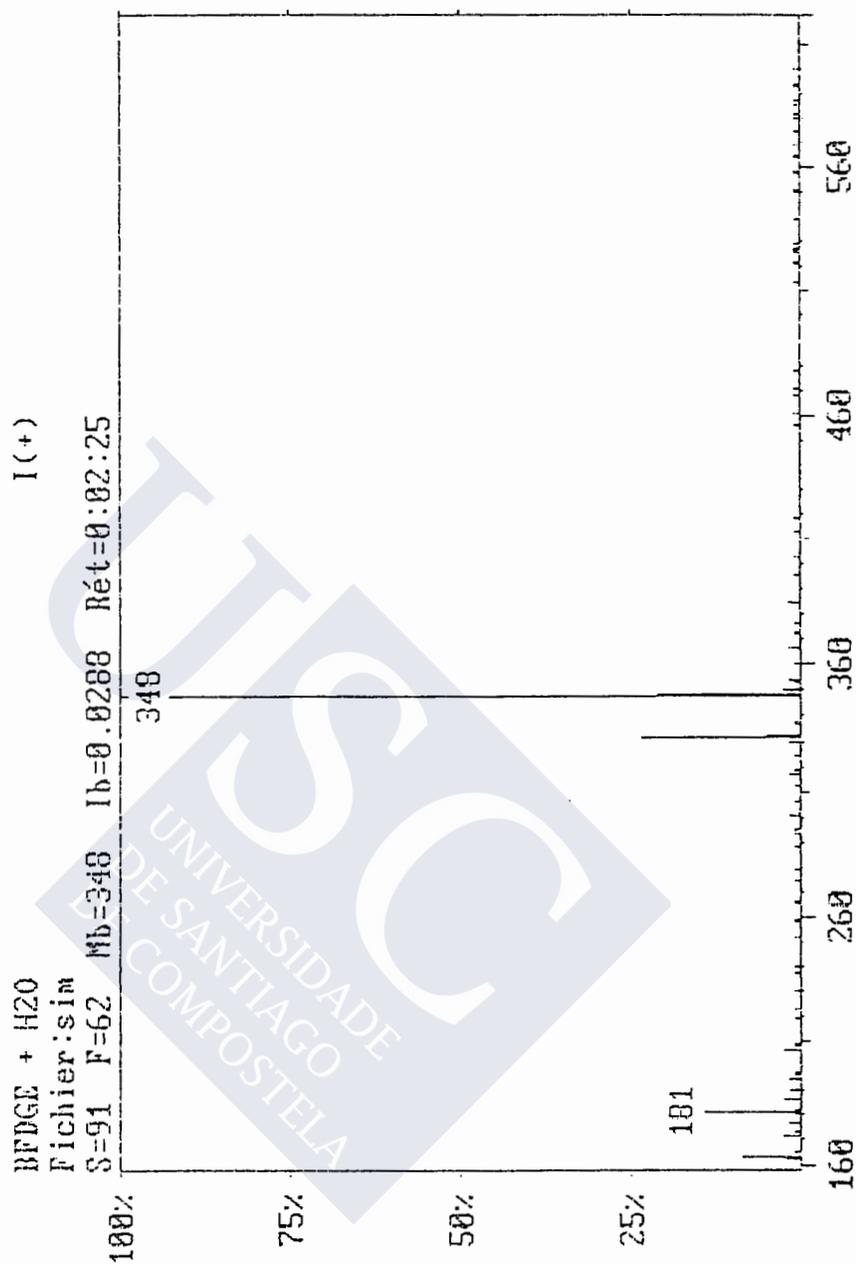
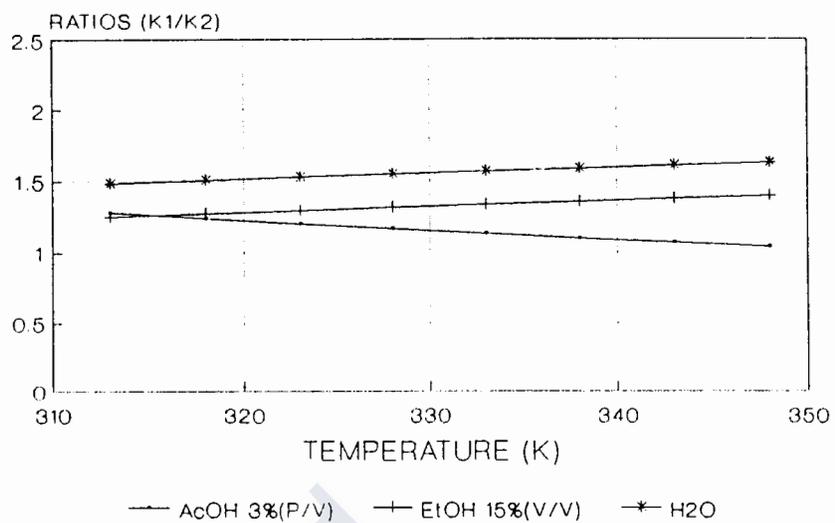


FIGURA 58.- Espectro de masas del producto de hidrólisis con sólo 1 anillo epoxi abierto.

BADGE



BFDGE

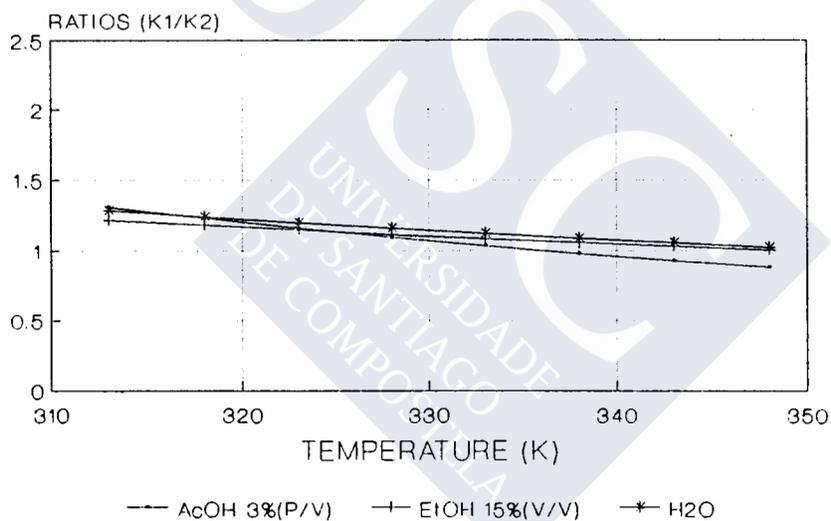
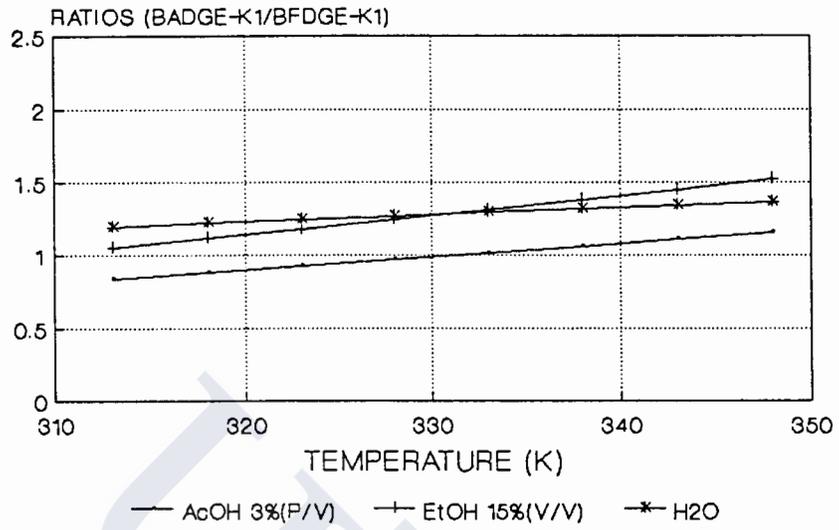


FIGURA 59.- Cocientes entre las constantes de velocidad K1 y K2 para el BADGE y el BFDGE (obtenidas según la ley de Arrhenius) frente a la temperatura de hidrólisis.

K1



K2

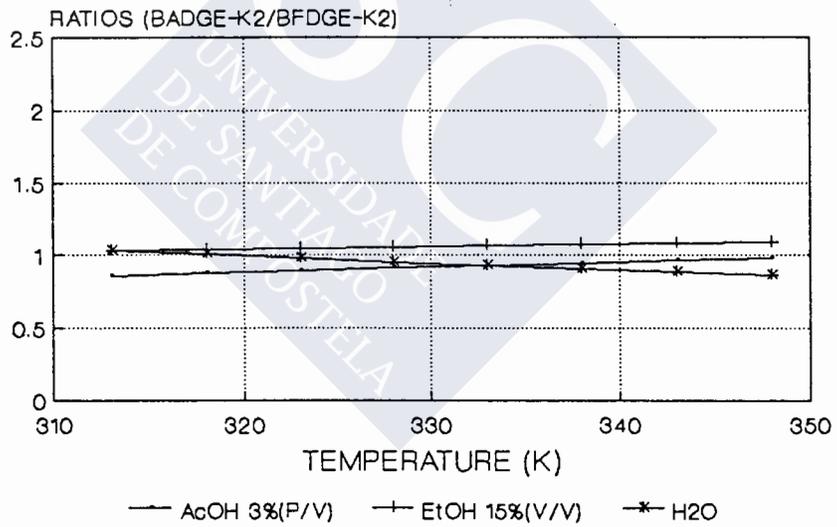


FIGURA 60.- Cocientes entre las constantes de velocidad K1-BADGE/K1-BFDGE y K2-BADGE/K2-BFDGE frente a la temperatura de hidrólisis.

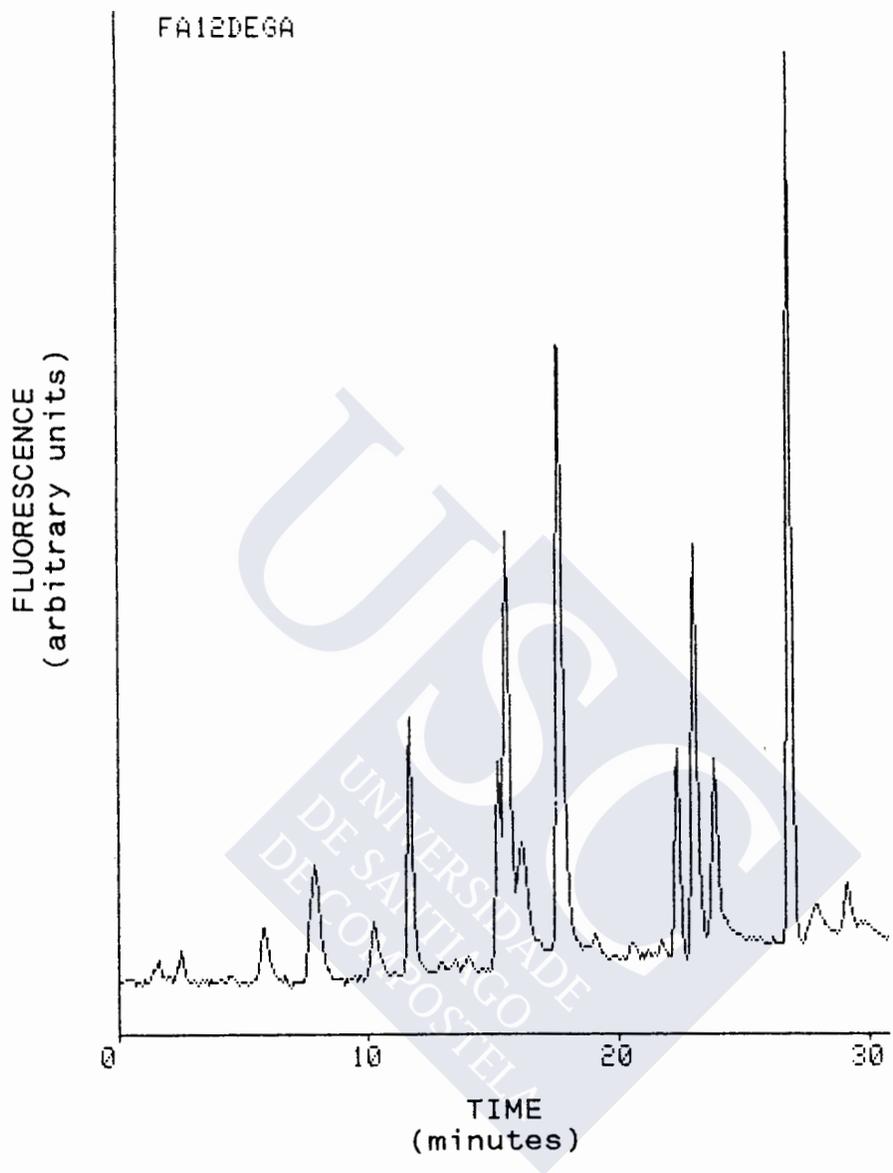


FIGURA 61.- Cromatograma de 400 ppb de BADGE y BFDGE en plena hidrólisis.