

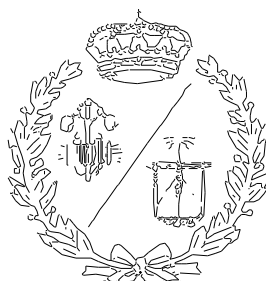


Biblioteca Universitaria

La consulta de este documento, que se lleva a cabo mediante claves de identificación y responsabilidad personal, es posible exclusivamente para fines de estudio personal o investigación. No se autoriza a reproducir su texto más que en forma de breves citas entrecomilladas, indicando el nombre del autor y la fuente. Por tanto, no se permite descargar, copiar, transformar ni grabar su contenido.

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Proyecto Fin de Carrera

DESARROLLO DE MÉTODOS DE ANÁLISIS POR GC-FID PARA LA DETERMINACIÓN DE VARIOS COMPUESTOS DISUELTOS EN EL DISOLVENTE EMPLEADO EN LA FABRICACIÓN DE CAUCHO HIDROGENADO

*(Development of methods of analysis by GC-FID
for the determination of several compounds in the
solvent used in the hydrogenated rubber
manufacture)*

Para acceder al Título de

**INGENIERO TÉCNICO INDUSTRIAL
ESPECIALIDAD EN QUÍMICA INDUSTRIAL**

Autor: Sara Ruiz Andrés
Julio - 2008

TÍTULO	Desarrollo de métodos de análisis por GC-FID para la determinación varios compuestos disueltos en el disolvente empleado en la fabricación de caucho hidrogenado			
AUTOR	Sara Ruiz Andrés			
DIRECTOR/PONENTE	Amparo Martínez Olivera / Ignacio Fernández Olmo			
TITULACIÓN	<i>Ingeniería Técnica Industrial</i> <i>Especialidad en Química Industrial</i>	FECHA	16 de Julio de 2008	TOMO I DE I

ÍNDICE:

1. PLANTEAMIENTO.....	3
1.1. Proceso de fabricación.....	4
1.1.1. Preparación de las materias primas y auxiliares.....	4
1.1.1.1. Butadieno.....	5
1.1.1.1.1. Acondicionamiento del butadieno	5
1.1.1.2. Estireno.....	6
1.1.1.2.1. Acondicionamiento del estireno	6
1.1.1.3. Disolvente	7
1.1.1.3.1. Acondicionamiento del disolvente	8
1.1.1.4. Hidrógeno	9
1.1.1.5. Antioxidantes	9
1.1.1.6. Catalizador de hidrogenación	10
1.1.1.7. Agentes dispersantes	10
1.1.1.8. Finalizador	10
1.1.1.9. Modificador polar	10
1.1.2. Reacción y mezclado	11
1.1.3. Sistema de hidrogenación	11
1.1.4. Strippers	12
1.1.5. Secado y envasado del producto	14
1.2. La polimerización aniónica.....	15
1.3. Técnicas analíticas para el control del proceso de fabricación de caucho.....	17
1.3.1. Introducción	18
1.3.2. Seguimiento de un análisis cromatográfico	21
1.3.3. El cromatograma	23
1.4. Calibración y validación de métodos analíticos.....	24
1.4.1. Parámetros de validación	26
1.4.1.1. Exactitud.....	27
1.4.1.2. Precisión	28
1.4.1.3. Límites de detección y cuantificación.....	28
1.4.1.4. Selectividad y especificidad	30

1.4.1.5. Rango	31
1.4.1.6. Linealidad	31
1.4.2. Sistema de validación	32
1.5. Análisis de antecedentes y objetivos del proyecto	36
2. DESARROLLO	38
2.1. Desarrollo del método para el análisis de DTHFP en el disolvente de planta por cromatografía de gases en el laboratorio	38
2.1.1. Definición del problema analítico	38
2.1.2. Descripción de los reactivos empleados	39
2.1.3. Equipos	40
2.1.4. Desarrollo del método.....	41
2.1.4.1. Influencia de las temperaturas de la columna y del inyector.....	42
2.1.4.2. Condiciones del método de análisis creado	48
2.1.4.2.1. Método DTHFP-A.....	49
2.1.4.2.2. Método DTHFP-B	53
2.1.4.2.3. Método MEZCLA	53
2.1.4.3. Calibración.....	54
2.1.4.3.1. Calibración del método DTHFP-A.....	54
2.1.4.3.2. Calibración del método DTHFP-B	58
2.1.4.3.3. Calibración del método MEZCLA	62
2.1.4.4. Validación.....	64
2.1.4.4.1. Validación del método DTHFP-A.....	64
2.1.4.4.2. Validación del método DTHFP-B	69
2.1.4.5. Análisis de muestras problema	73
2.2. Desarrollo del método de análisis por GC-FID para la determinación de DTHFP en el disolvente en el cromatógrafo de planta.	76
2.2.1. Definición del problema analítico	76
2.2.2. Reactivos	76
2.2.3. Equipos.....	77
2.2.4. Desarrollo del método.....	78
2.2.4.1. Influencia de las temperaturas del inyector y de las columnas.....	82
2.2.4.2. Influencia de la presión en las columnas	87

2.2.4.3. Influencia del ratio de split	88
2.2.4.4. Condiciones del método creado	90
2.2.4.4.1. Condiciones del instrumento	90
2.2.4.4.2. Eventos de integración	96
2.2.4.4.3. Identificación de picos	99
2.2.4.4.4. Identificación de grupos	100
2.2.4.4.5. Calibración	101
2.2.5. Repetibilidad del pinchazo manual	105
2.2.6. Análisis de muestras problema	106
2.3. Análisis in situ del disolvente empleado en la fabricación del caucho hidrogenado, Calprene H86230.	109
3. CONCLUSIONES	115
3.1. Desarrollo y validación de un método para analizar DTHFP en el disolvente de planta por GC-FID en el laboratorio.	115
3.2. Desarrollo de un método para analizar en planta por GC-FID distintos compuestos disueltos en el disolvente de fabricación	118
3.3. Análisis in situ del disolvente empleado en la fabricación del caucho hidrogenado, Calprene H86230.	119
4. BIBLIOGRAFÍA	121
5. ANEXOS	123
<i>Anexo I: Formato del registro de la validación</i>	<i>123</i>
<i>Anexo II: Fichas de seguridad de los reactivos empleados</i>	<i>125</i>
<i>Anexo III: Tabla de valores para el Test de Grubbs</i>	<i>146</i>

1. PLANTEAMIENTO

En 1966 se pone en marcha CALATRAVA S.A., empresa de la industria petroquímica para la producción de caucho sintético y negro de carbono. En 1986 pasa a llamarse ALCUDIA S.A. y al año siguiente REPSOL QUÍMICA S.A., manteniendo la misma fabricación.

En 1994 Repsol Química segrega parte de sus activos en el complejo industrial de Santander vendiendo los correspondientes a la planta de negro de carbono a COLUMBIAN CARBON SPAIN, continuando con la fabricación de caucho sintético. Finalmente, en 1999 Repsol Química y GIRSA llegan a un acuerdo de colaboración y forman la empresa DYNASOL ELASTÓMEROS S.A.

La planta está diseñada para la fabricación de diferentes tipos de caucho divididos en cinco grandes bloques: copolímeros estireno-butadieno (SBR) al azar, copolímeros estireno-butadieno (SBR) bloque, termoplásticos (SBS) y cauchos hidrogenados (SEBS).

Los cauchos hidrogenados son termoplásticos y como tales, las secuencias de carga, materias primas y aditivos principales son los mismos que para el resto de termoplásticos lineales. Sin embargo, se diferencian en su microestructura, conteniendo los hidrogenados un porcentaje de vinilo en la fracción butadiénica del 40%, frente al 10% en SBS convencionales. Los SEBS, además de poseer las propiedades mecánicas de los termoplásticos tradicionales, superan ampliamente a éstos en lo que se refiere a la resistencia a la degradación por oxígeno, ozono y radiación ultravioleta, incluso bajo condiciones de exposición severa.

Entre las aplicaciones de los productos hidrogenados están la industria del automóvil (perfiles, piezas pequeñas, etc.), juntas de ventanas, muebles de jardinería, adhesivos, asfaltos, modificación de plásticos, etc. Además, se pueden usar en combinación con otros materiales como base para formulaciones de otros compuestos que, debido a su estabilidad y resistencia a la degradación durante el procesado, tendrían grandes prestaciones.

El proceso productivo comienza con la purificación de las materias primas que llegan a la planta de Gajano, después se efectúan las diferentes reacciones que incluye el proceso y, más tarde, una serie de operaciones de separación/purificación destinadas a obtener el producto de acuerdo a las exigencias del mercado y para recuperar y reciclar parte de los recursos empleados. La descripción general del proceso de fabricación de los cauchos hidrogenados se puede dividir en cuatro apartados:

- Preparación de las materias primas y auxiliares
- Reacción y mezclado
- Sistema de hidrogenación
- Strippers
- Secado y envasado del producto

Además de estas etapas se desarrollan otras actividades auxiliares necesarias para el funcionamiento de la planta como son la generación de vapor, la obtención de nitrógeno e hidrógeno y el tratamiento de aguas residuales.

1.1. Proceso de fabricación

1.1.1. Preparación de las materias primas y auxiliares

Previo a su entrada en los reactores las materias primas y auxiliares requieren ser preparadas eliminando el agua, TBC (ter-butil-catecol) o impurezas (trazas de otros compuestos) según el caso:

- *Estireno*: para la eliminación del agua y TBC se utilizan torres de adsorción con alúmina activada. Hay dos líneas con tres torres cada una.

- *Butadieno*: para la eliminación del agua y TBC se cuenta con dos columnas de destilación y dos tanques de flash en cada una de ellas

- *Disolvente*: para la eliminación del agua se dispone de tres columnas de destilación y en cada una de estas líneas además dos torres de gel de sílice.

1.1.1.1. Butadieno

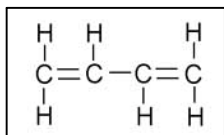


Figura 1. Estructura del butadieno

El butadieno es un gas licuado bajo presión, incoloro y de olor perceptible, extremadamente inflamable (temperatura de inflamabilidad -76°C) que forma mezclas explosivas con el aire, reacciona violentamente con sustancias oxidantes y puede formar nubes tóxicas.

Se trata de uno de los monómeros que se emplea en el proceso de polimerización, junto con estireno o sin él, para la obtención de diferentes tipos de cauchos sintéticos.

El butadieno se almacena en cuatro esferas a temperatura ambiente y bajo presión. Este butadieno contiene una cantidad variable de agua adquirida en el proceso de fabricación o en el transporte. También contiene una cantidad de un inhibidor de la polimerización, TBC (ter-butil-catecol).

1.1.1.1.1. Acondicionamiento del butadieno.

El agua y el TBC son “venenos” que consumen el catalizador en la reacción de polimerización, por lo que han de ser eliminados antes de emplearse en los reactores. Para ello, se dispone de dos columnas de destilación de donde, el agua se elimina por cabezas, y el butadieno seco acompañado del TBC sale por fondos. Estos fondos se alimentan a un tanque flash donde se separa el TBC del butadieno, saliendo por cabeza el butadieno y una vez condensado se almacena en un tanque de butadieno seco, disponible para cada línea de reactores.

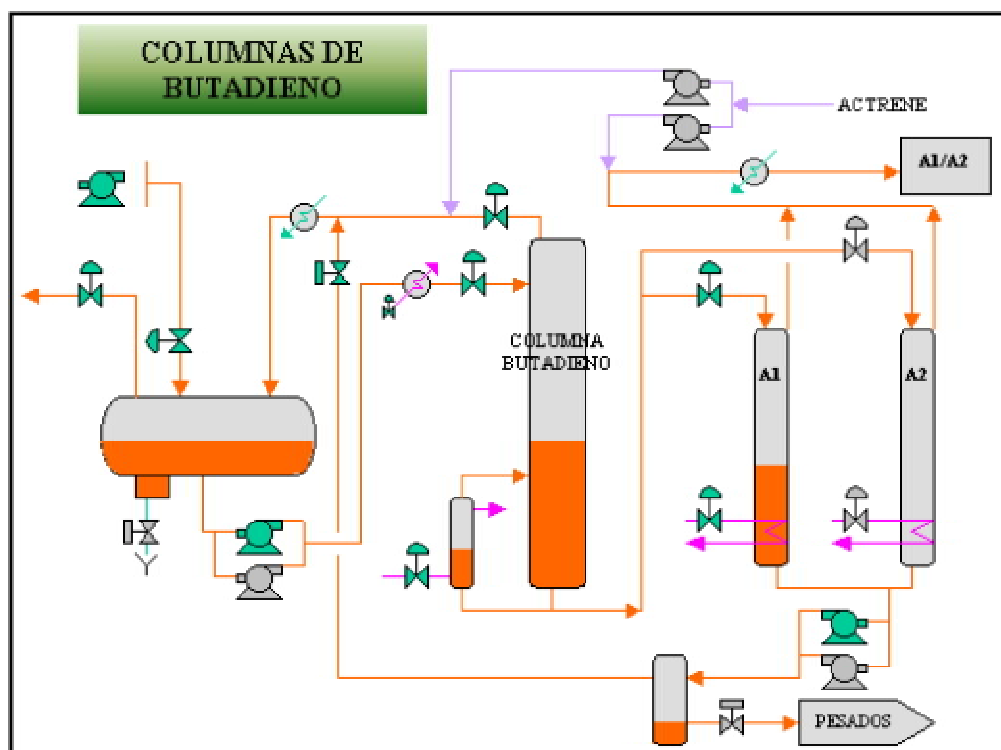
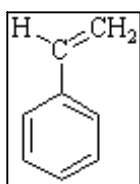


Figura 2. Diagrama de acondicionamiento del butadieno

1.1.1.2. Estireno



Se trata de un líquido incoloro de olor característico, más ligero que el agua e insoluble en ella. Es inflamable (punto de inflamación 34°C) cuyos vapores son más pesados que el aire y puede formar mezclas explosivas con el aire.

Figura 3.
Estructura
del estireno

Es uno de los monómeros que se emplea en el proceso de polimerización, junto con el butadieno, para la obtención de diferentes tipos de cauchos sintéticos.

El estireno se recibe en camiones cisterna. Se almacena en un tanque atmosférico calorifugado para aislar el depósito de la radiación solar y mantener lo más constante posible la temperatura del producto.

1.1.1.2.1. Acondicionamiento del estireno

Principalmente, el estireno pasa a través de una unidad de refrigeración, donde se enfría con el fin de eliminar una parte del agua que le acompaña debido a que, al disminuir la

temperatura baja la solubilidad del agua en el monómero, y esta agua se purga en un separador. A continuación, la corriente pasa a través de las torres de adsorción rellenas de alúmina activada, en las que se retiene la humedad restante y el TBC. Finalmente, el estireno seco y sin TBC pasa a un tanque de seco, desde donde se alimentará al reactor.

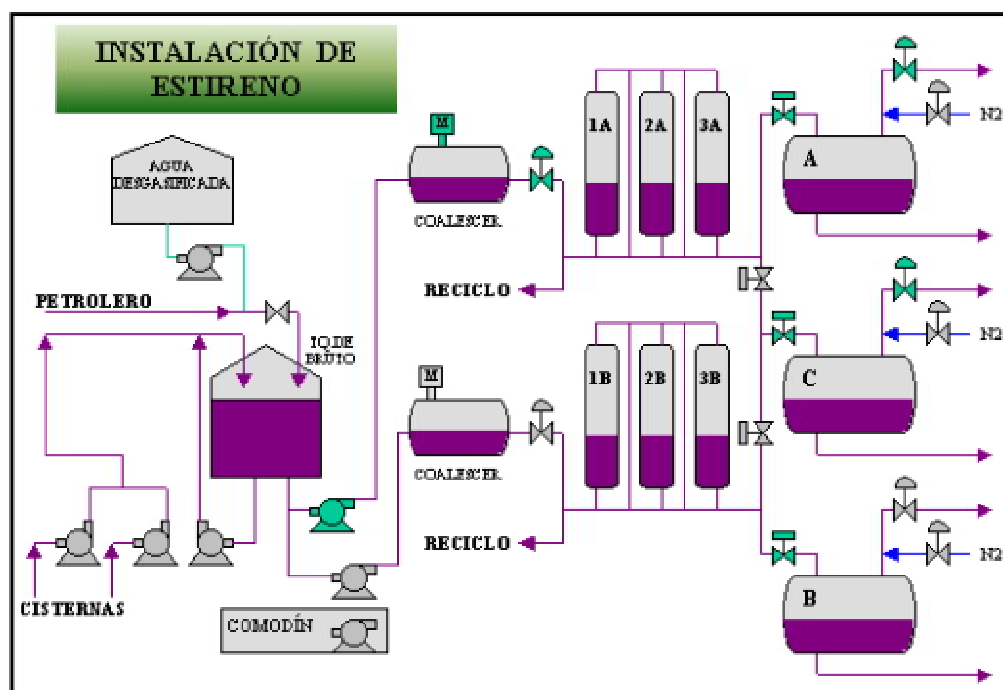


Figura 4. Diagrama de acondicionamiento del estireno

1.1.1.3. Disolvente

El disolvente utilizado en la planta es ciclohexano. Se trata de un líquido incoloro, de olor perceptible y más ligero que el agua e insoluble en ella. Es volátil y muy inflamable (punto de inflamación inferior a 21°C), puede formar mezclas explosivas con el aire, especialmente en recipientes vacíos que tienen restos, el vapor es invisible y más pesado que el aire.

Se usa este disolvente por ser el medio líquido más apropiado para contener el catalizador, monómero, etc.; absorber el calor desprendido en la reacción, por tratarse de reacciones exotérmicas; disolver el polímero formado facilitando su transporte y se puede recuperar con facilidad.

Por fondos de la columna se obtiene una mezcla de hidrocarburos pesados y de ciclohexano. Esta mezcla se destila en la columna de pesados obteniéndose disolvente seco por cabeza y una pequeña fracción de componentes pesados por fondos, que se utilizan como combustible para calderas.

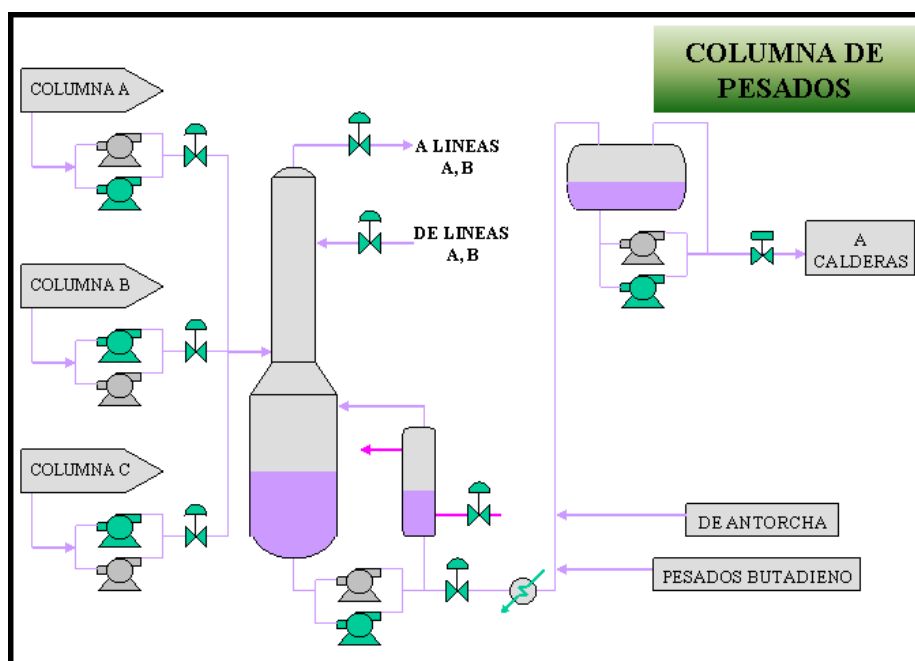


Figura 6. Diagrama de recuperación de disolvente de una mezcla de pesados

1.1.1.4. Hidrógeno

El hidrógeno es un gas incoloro, muy inflamable, ligero y que reacciona fácilmente en presencia de otros cuerpos químicos.

El proceso de producción de hidrógeno tiene lugar en las instalaciones pertenecientes al complejo.

Junto con el polímero precursor y el catalizador se alimenta, en forma de gas, al reactor de hidrogenación donde reacciona saturando los enlaces dobles del polímero.

1.1.1.5. Antioxidantes

Los antioxidantes se adicionan, disueltos en ciclohexano, en los strippers para prevenir la oxidación a largo plazo y proteger al polímero en las condiciones de procesado, el cual, debido a las características del polímero, se realiza a altas temperaturas ($> 200^{\circ}\text{C}$).

1.1.1.6. Catalizador de hidrogenación

Para los productos hidrogenados, generalmente, se introduce en el reactor para formar el polímero precursor.

1.1.1.7. Agentes dispersantes

Los agentes dispersantes que se adicionan en los strippers para la formación de los grumos de los productos hidrogenados.

1.1.1.8. Finalizador

Como finalizador de la polimerización se utiliza un compuesto que impida que la cadena de polímero pueda seguir creciendo.

1.1.1.9. Modificador polar

Es una sustancia de carácter básico que modifican la reactividad de los monómeros obteniéndose así copolímeros de estructura al azar. Cada familia de producto se fabrica con contenidos distintos de modificador polar.

Con la adicción de este tipo de compuestos se controla el porcentaje de vinilo del producto para que se encuentre dentro de las especificaciones requeridas. Para ello, el porcentaje de vinilo aumenta de forma parabólica con la concentración de modificador polar

Hay dos tipos de modificadores polares: THF (tetra-hidro-furano) y DEP (di-etoxi-propano). El primero de ellos, se utiliza para los productos hidrogenados, en general, excepto para un tipo de ellos, que utiliza un modificador polar distinto y más activo que el THF, el DEP.

1.1.2. Reacción y mezclado

La planta de caucho cuenta con cuatro líneas de reactores:

- Línea A1: compuesta por los reactores 0 (comodín), 1 y 2.
- Línea A2: compuesta por los reactores 3 y 4.
- Línea B: compuesta por los reactores 5, 6 y 10.
- Línea C: compuesta por los reactores 7, 8 y 9 (comodín).

La reacción es una polimerización aniónica en solución que se lleva a cabo en reactores de acero al carbono, provistos de camisa de refrigeración, agitación y tabiques deflectores.

Para cada tipo de producto existe una receta de polimerización donde se fijan las cantidades de monómeros, disolvente y aditivos cuya secuencia de carga lo realiza un autómata.

A continuación, el polímero precursor se descarga a un tanque flash de donde, aprovechando la temperatura y la presión con la que sale del reactor, se elimina parte del disolvente que, posteriormente, se reutilizará.

1.1.3. Sistema de hidrogenación

En esta etapa, la disolución del polímero almacenada en los tanques de mezcla se alimenta a una serie de 2 reactores en serie (reactor tipo tanque agitado seguido de un reactor tubular) y se precalienta previamente hasta una temperatura de 80 °C.

La operación se realiza en continuo, de forma que, además de alimentar polímero, se alimentan catalizador e hidrógeno al reactor tipo tanque agitado. En este reactor se logra alcanzar un grado de hidrogenación superior al 97%, completándose hasta el 99% en el segundo reactor tubular. La reacción es exotérmica y se controla mediante aporte de agua a la camisa del primer reactor.

Los reactores trabajan a una presión fija de que se controla mediante el aporte continuo de hidrógeno.

El polímero procedente del segundo reactor se descarga en continuo al tanque de flash, donde se recupera una parte del disolvente que vuelve al proceso.

Del depósito de flash dos bombas envían el producto a un tanque de mezcla o a otro tanque fuera de especificación. Estos tanques operan a una temperatura de 60-70° C y poseen agitador y serpentín.

Los vapores procedentes del flash pasan por un condensador y se almacena en un tanque acumulador de disolvente y los incondensables pasan a la línea de antorcha.

El control de presión de los tanques está conectado a antorcha con objeto de minimizar las pérdidas de disolvente vaporizado a la atmósfera, es decir, para controlar la emisión de compuestos orgánicos volátiles.

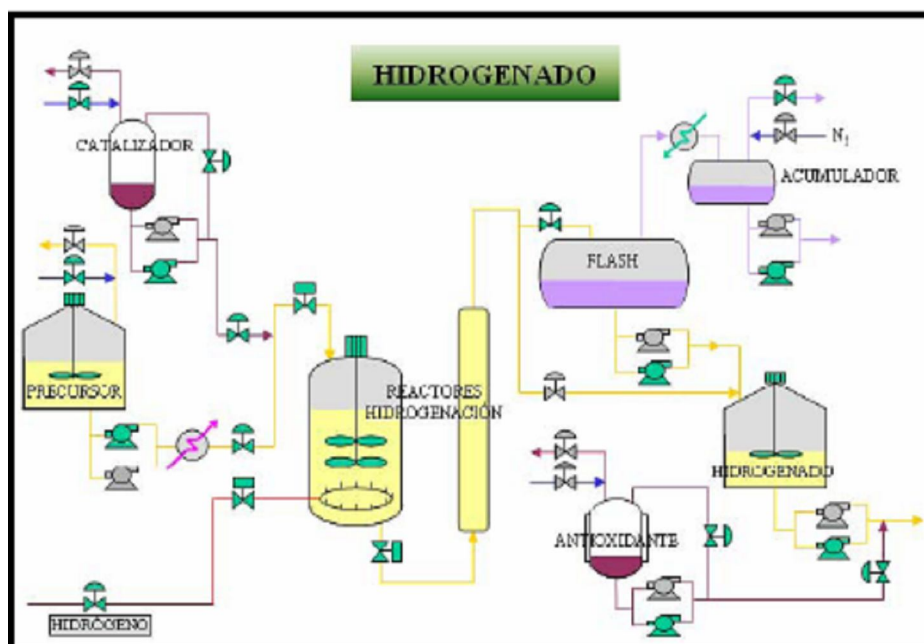


Figura 7. Diagrama del sistema de hidrogenación

1.1.4. Strippers

La eliminación de disolvente se realiza mediante dos separadores (strippers) por arrastre de vapor, consisten en dos tanques agitados que operan en serie. Existen cuatro líneas de strippers, uno por línea de reactores (A, B, C, D).

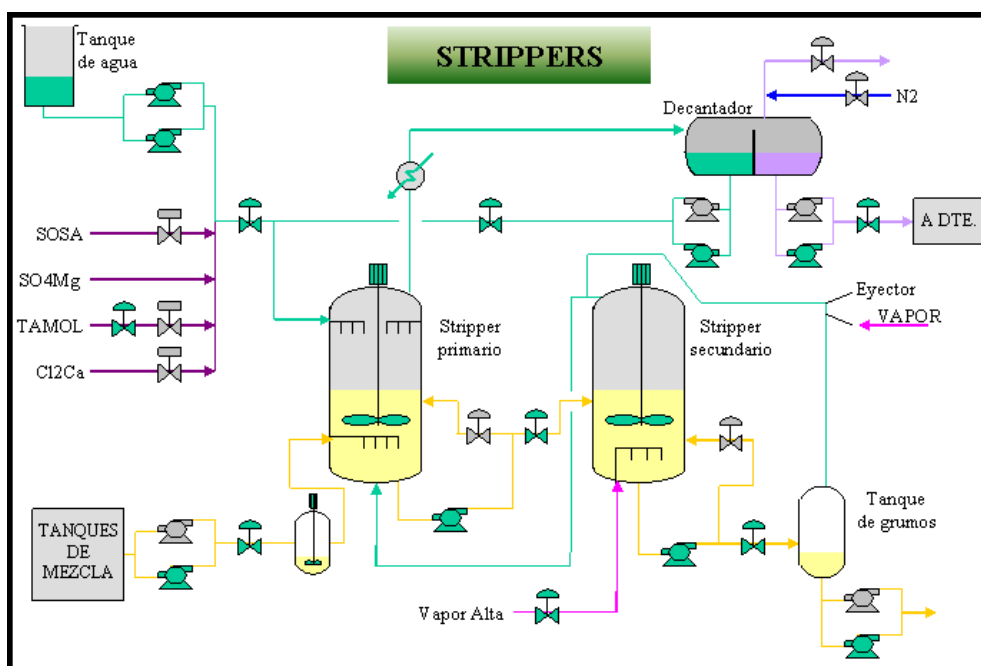


Figura 8. Diagrama de los strippers de hidrogenación

La disolución de polímero se alimenta al stripper primario, a través de unas boquillas. Asimismo una corriente de vapor procedente del stripper secundario y otra corriente de agua caliente procedente de la línea de acabado se alimentan a este stripper. Se añaden agentes dispersantes que, junto a la agitación del recipiente, promueven la formación del grumo y permiten controlar su tamaño.

Del stripper primario se obtiene una corriente por cabezas, que es una mezcla del disolvente eliminado y vapor de agua, y también se obtiene otra corriente de grumos de caucho en agua con restos de disolvente.

La mezcla de vapor y disolvente evaporada en el primer stripper se condensa y se envía a un decantador. Allí, agua y disolvente se separan por decantación, siendo reciclado el disolvente hacia el tanque de húmedo para su posterior reutilización. El agua separada, se envía de nuevo al stripper.

El segundo stripper recibe la corriente de grumos procedente del primer stripper y otra corriente de vapor de alta presión, que permite eliminar el disolvente restante en los grumos de caucho. La separación del disolvente en el stripper secundario está controlada

por un proceso de difusión. De este stripper se obtiene una corriente de grumos de caucho sin disolvente.

Tras los strippers, los grumos son alimentados a un tanque de grumos que se utiliza como lugar de acopio de polímero para evitar paros en el proceso de stripping originados por paradas cortas en las líneas de secado de caucho.

Para evitar el apelmazamiento de los grumos, se agita permanentemente el tanque y así se mantienen los grumos en suspensión.

Además, en estos tanques de grumos existen unos eyectores de vapor que devuelven los vapores generados (disolvente+vapor de agua) al stripper primario, con objeto de reducir las emisiones y el consumo de vapor en el proceso.

1.1.5. Secado y envasado del producto

Existen 6 líneas de secado:

- Las líneas B y C (Anderson) normalmente utilizadas para el secado de SBS porosos y algunos SEBS.
- Las líneas D y E (French) y las línea F y G (Welding) empleadas en el secado de termoplásticos.

Por tanto, será la línea F en la que se centre este documento por ser la utilizada para la producción del caucho hidrogenado, eje de este proyecto.

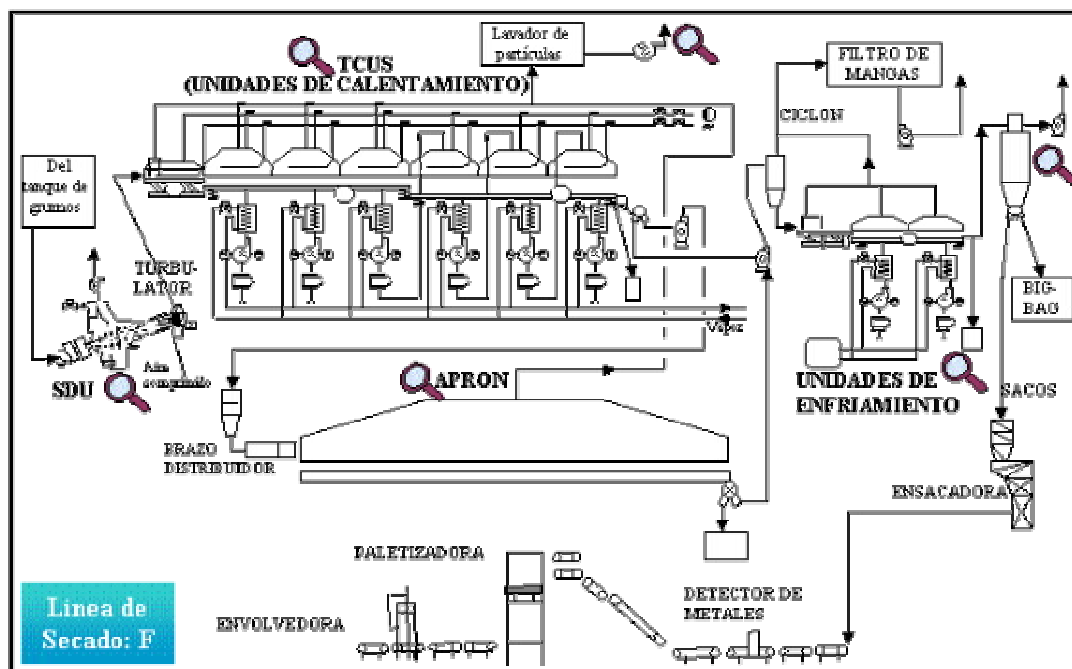


Figura 9. Diagrama de la línea F de secado del caucho

Los grumos de caucho son comprimidos por un tornillo de extrusión en la SDU, donde se extrae el agua que acompaña al polímero; esta agua es recogida en un colector que la lleva al desnatador. Al final de la SDU existe un equipo denominado “Turbulator” que permite que el caucho pase a través de unas boquillas y de un cortador, obteniéndose de este modo las partículas de tamaño deseado.

Una vez obtenidas las peletas de caucho y, por medio de un compresor de aire, el producto es enviado a las TCUs (unidades de cajas calientes) y Apron, lechos vibrantes a través de los que se hace circular aire caliente y en los que se consigue rebajar el contenido de humedad por debajo de 0,75%.

Al final del Apron el caucho se envía a un clasificador que separa los finos y gruesos del producto deseado que a su vez es alimentado a otro conjunto de lechos vibrantes en los que por medio de aire frío se reduce la temperatura del producto.

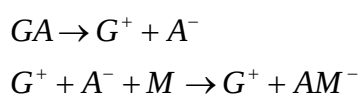
Una vez frío el producto es enviado mediante un transporte neumático al área de envasado donde el producto se envasa tanto en sacos como en Big-Bags.

1.2. La polimerización aniónica

La polimerización aniónica es un tipo de polimerización de crecimiento en cadena en el que unos monómeros se inician y a partir de ello, crece la cadena y, en este caso, lo que crece es un anión.

La polimerización se puede dividir en tres etapas:

- Iniciación: se trata de una reacción instantánea en la que el disolvente tiene una importancia crucial.

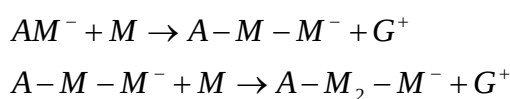


GA : iniciador, es un compuesto no recuperable, que para este proceso se suele utilizar el nButil-Litio (nC_4H_9Li) $\rightarrow BuLi^+$.

G^+ : el catión que quedará en la disolución.

A^- : anión, será el que inicie el monómero.

- Propagación: en esta etapa, se va uniendo un monómero a la cadena cada vez hasta que se consume toda la cantidad de monómero o se termina la reacción con un finalizador.

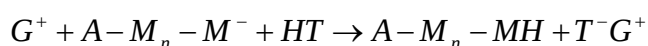


G^+ : el catión que quedará en la disolución.

A-M-M⁻: cadena en crecimiento.

M: monómero (butadieno y estireno).

- Terminación: si no hubiera reactivos de terminación, las cadenas quedarían activas indefinidamente (polímero vivo).



HT: finalizador de la polimerización.

A-M_n-MH: cadena de polímero terminada.

Además de tratarse de una polimerización aniónica, también es una polimerización homogénea, y más concretamente, en solución, es decir, utiliza un disolvente en el que es miscible el monómero, el catalizador y el polímero. El disolvente puede ser agua, que es el preferido cuando el monómero e iniciador son solubles en ella; o un disolvente orgánico, como ocurre en la mayoría de los casos.

Las ventajas de la polimerización en solución es que la eliminación de calor y el control de la temperatura es fácil y reduce la viscosidad de lo que se está formando, pero también presenta inconvenientes. Entre otros, se requieren grandes cantidades de disolvente que deberá ser tratado antes de su entrada al proceso, porque puede ir acompañado de impurezas que interfieren en la formación del polímero, además, si es necesario recuperar dicho disolvente, se requiere tecnología adicional y, por tanto, mayores costes.

1.3. Técnicas analíticas para el control del proceso de fabricación de caucho

A la hora de controlar un proceso industrial es necesario recurrir a diversas técnicas analíticas con las que se obtengan los valores de parámetros determinantes en la fabricación. La planta que Dynasol Elastómeros tiene en Gajano cuenta con un Laboratorio de Control de Calidad que lleva a cabo análisis de materias primas, productos químicos y aditivos, materiales en proceso, producto final y análisis de vertido.

Para ello, el laboratorio utiliza gran diversidad de técnicas analíticas, como cromatografía para la determinación de pesos moleculares, equipos de medida de DQO de las aguas de vertido a la bahía, el análisis de humedad en el disolvente del tanque de almacenamiento de disolvente seco mediante Karl-Fisher, o la carga de rotura del producto acabado. En este proyecto, se quiere determinar la concentración de determinados componentes en el disolvente empleado para la

fabricación de caucho hidrogenado, para lo que habrá que recurrir a la cromatografía de gases.

1.3.1. Introducción

La cromatografía es una técnica analítica esencialmente separativa cuya finalidad es separar y detectar, indistintamente, los componentes de una mezcla. La base está en la distribución o reparto de una muestra entre dos fases:

- Fase móvil: fluido inerte que atraviesa la columna con dos propósitos básicos: transportar los componentes de la muestra y crear una matriz adecuada para el detector. Debe ser económico, adecuado al detector, fácilmente disponible, puro e inerte para evitar interacciones. Según el estado de esta fase se pueden distinguir dos tipos de cromatografía, cromatografía de gases (G.C.) cuando se trata de un gas y cromatografía de líquidos (L.C.) si la fase portadora es un líquido. Este proyecto se centrará en la cromatografía gaseosa que generalmente empleará gases nobles, nitrógeno, etc.
- Fase estacionaria: a su vez, dentro de la cromatografía de gases se pueden ver dos tipos diferentes dependiendo de que esta fase sea líquida, cromatografía gas-líquido, o sea sólida, cromatografía gas-sólido. Esta última será la que se trate, son sólidos con gran superficie específica, pero cuanto más pequeñas sean las partículas, mayor resistencia ofrece a la entrada de la fase móvil. Es el relleno de la columna que depende del tipo de sustancias que se quieran separar. Normalmente serán tierras de diatomeas (fósiles vegetales), gel de sílice, etc.

El potencial químico del soluto debe ser idéntico en ambas fases porque, en caso contrario, las diferencias de dicho potencial motivarían la permanencia del soluto en una de ellas de modo irreversible. Dependiendo de la sustancia, tendrá mayor tendencia a ser arrastrado, con lo que será de las primeras en salir de la columna, o a quedarse retenido, con lo que será de los últimos en salir.

La cromatografía tiene dos importantes campos de aplicación. Por una parte, su capacidad para separar mezclas orgánicas y sistemas bioquímicos; y, por otra, como método para determinar cuantitativa y cualitativamente los componentes de una muestra. Para el análisis cualitativo, se suele emplear el tiempo de retención, que es único para cada compuesto en unas condiciones determinadas; o el volumen de retención.

Un cromatógrafo de gases consta, esencialmente, de inyector, columna y detector.

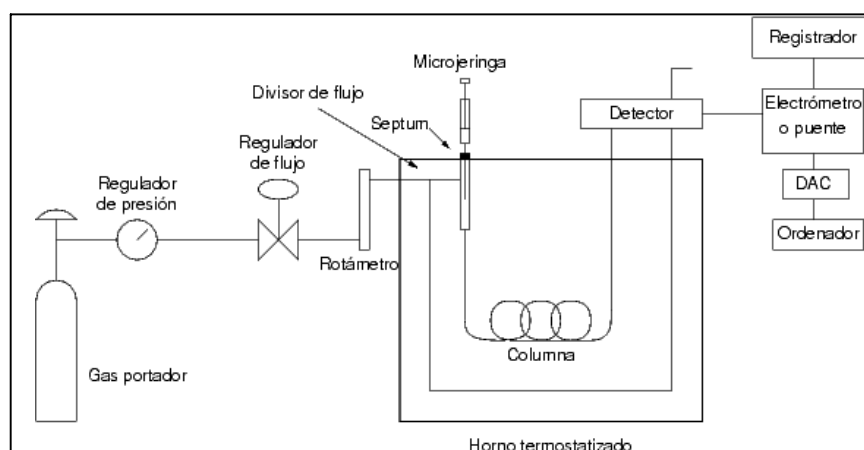


Figura 10. Esquema de la estructura de un cromatógrafo de gases

- El inyector: se trata de una jeringa situada en la cabeza de la columna por donde se inyecta una cantidad de muestra del orden de los microlitros. La inyección se hace a una cámara de vaporización instantánea a 50°C por encima del punto de ebullición del componente menos volátil y está sellada por una junta de goma septa o septum.

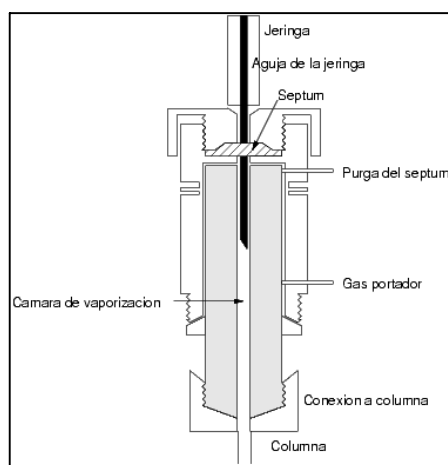


Figura 11. Inyector de un cromatógrafo

- La columna: la fase estacionaria está constituida por partículas empaquetadas dentro de la columna de vidrio o de acero inoxidable con un diámetro, normalmente, entre 2 y 4 mm. Se pueden distinguir dos tipos de columnas: empaquetadas y capilares. Los métodos de columnas empaquetadas están actualmente mucho menos extendidos que aquellos que utilizan columnas capilares. Las columnas capilares poseen diámetros internos menores de 1 mm y sus paredes interiores suelen estar recubiertos de una película de fase estacionaria. Las columnas que son de un diámetro interno de 540 micrómetros se llaman, normalmente, megabore; y las más pequeñas, con diámetro interno de 100 micrómetros, se denominan microbore. La razón principal por la que la cromatografía capilar está sustituyendo a la cromatografía empaquetada es porque la eficiencia cromatográfica es mayor, lo que significa mayor resolución y las columnas capilares pueden utilizarse para separar componentes rápidamente, por lo tanto, aumenta el rendimiento en el análisis de muestras. La columna se encuentra enrollada en forma helicoidal debido a su longitud y metida en un horno porque es fundamental el control de la temperatura, ya que de ella dependerá el grado de separación de los analitos.

Factores que afectan a la eficacia de la columna: longitud y diámetro de la columna, tamaño de las partículas del relleno, cantidad de fase estacionaria, temperatura de la columna, velocidad del gas portador, cantidad de muestra inyectada, material del que está elaborada la columna y el enrollado de la columna.

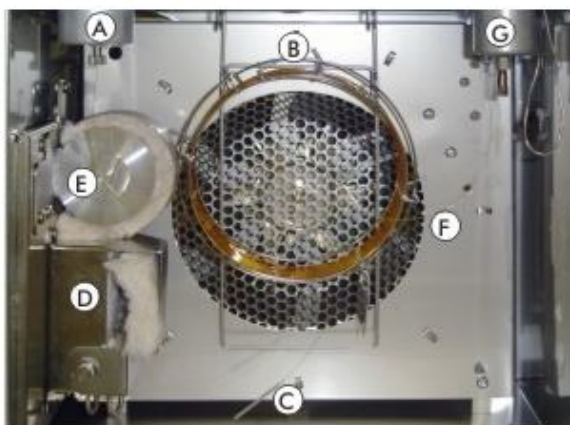


Figura 12. Columnas capilares en el interior del horno del cromatógrafo de gases

- El detector: se encuentra al final de la columna y por él pasa todo lo que sale de la columna dando un pico característico de cada componente, por tanto, tendrá tantos picos como componentes. A su vez, el área que encierra debajo de cada pico es proporcional a la cantidad de sustancia. Inicialmente se deja pasar sólo fase móvil y si al llegar al detector da alguna señal se hace cero, es lo que se conoce como línea base. Debe mantenerse a una temperatura superior a la de la columna para impedir la condensación de las sustancias eluidas. El detector más comúnmente empleado es el de ionización de llama (FID), que es el usado en este caso, pero también son conocidos el de conductividad térmica (TCD), captura electrónica (ECD), nitrógeno-fósforo y espectrometría de masa (MSD).

1.3.2. Seguimiento de un análisis cromatográfico

El gas portador llega al inyector, donde al encontrarse con la muestra inyectada, la arrastra hacia el interior de la columna. Es condición indispensable que la muestra salga del inyector en forma de vapor, a cuya finalidad el sistema de inyección se halla instalado en un bloque metálico termostatzado a temperatura conveniente. De ese modo, es posible introducir muestras gaseosas directamente, muestras líquidas calentando el inyector por encima del punto de ebullición de la sustancia menos volátil de la mezcla introducida, así como muestras sólidas mediante un sistema pirolizador que consiga vaporizarlas.

En el caso de las columnas capilares, como es el equipo utilizado en este estudio, se inyectan cantidades de muestra del orden de 10^{-3} μ l y para conseguirlo, se utiliza un divisor de flujo a la entrada de la columna, que desecha parte del analito introducido.

La muestra, una vez vaporizada en el inyector, llega, arrastrada por la fase móvil, a la columna, donde es separada en sus diferentes componentes, aprovechando la diferente interacción que sobre ellos produce la fase estacionaria. Ésta, se encuentra a una temperatura adecuada para evitar la condensación de la muestra en el interior de la columna.

El sistema de detección es un dispositivo que mide de modo continuo alguna propiedad del gas portador, propiedad que es constante mientras esté fluyendo sólo él en la columna y que proporciona una señal fija; pero en el momento en el que salga acompañado de una sustancia, cambiará la magnitud de la propiedad medida, lo que permitirá disponer de una señal diferente, que debidamente amplificada, será visualizada por un sistema de registro en el que aparecerá un pico. En el caso del detector FID, la respuesta se produce como resultado de la combustión de los compuestos orgánicos en una pequeña llama de aire-hidrógeno con exceso estequiométrico de oxígeno. En ausencia absoluta de compuestos no se producen iones, pero cuando pasan por el detector componentes separados de la muestra, éstos reaccionan en la llama para producir cationes en la corriente de afluente. Los iones son producidos mediante un campo eléctrico entre electrodos (200-300 V) hacia el colector. La corriente generada se amplifica para producir la respuesta.

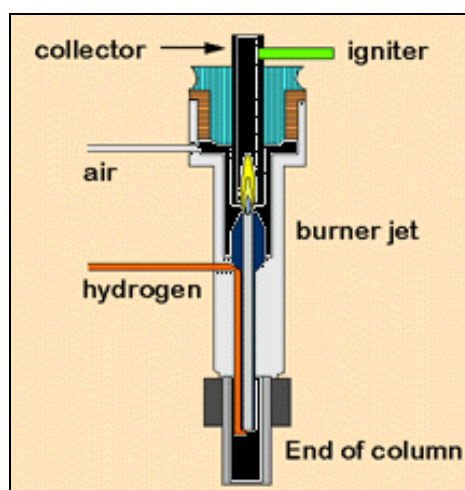


Figura 13. Detector de Ionización de llama

El gas de arrastre que sale de la columna se mezcla con hidrógeno y se quema con aire u oxígeno. Como la llama de hidrógeno genera pocos iones, éste es un pésimo conductor eléctrico y casi ninguna corriente pasa entre los electrodos. Al eluir un compuesto orgánico, éste es quemado y forman iones en la llama que pasa a conducir la corriente eléctrica, del orden de los pA, que es amplificada y constituye la señal cromatográfica. La mayoría de los átomos de carbono generan señales, lo que hace que del detector de ionización de llama un detector casi universal para los compuestos orgánicos. Durante la quema de un compuesto orgánico, se forman

varios iones y como consecuencia, la llama resultante se hace conductora de la electricidad.

1.3.3. El cromatograma

Un cromatograma es un dibujo de la respuesta del detector frente al tiempo o volumen de efluente. Los cromatogramas ideales obtenidos con detectores diferenciales e integrales para una sustancia no-retenida y un componente cualquiera se presenta en la figura 14.

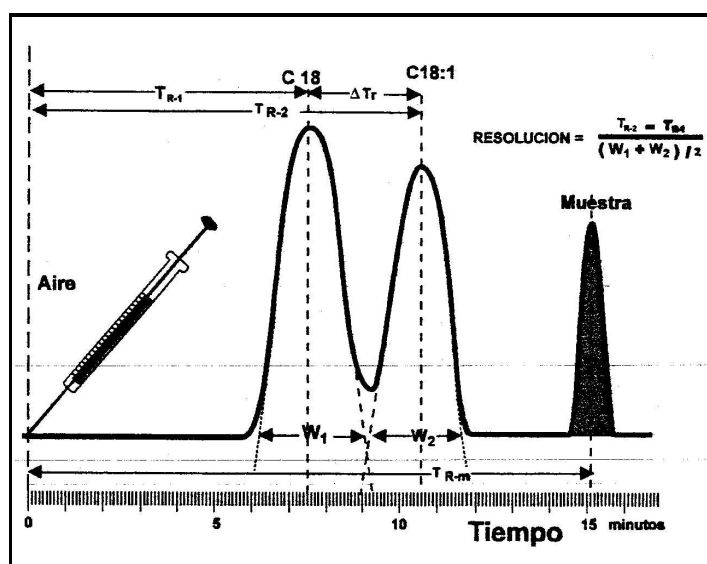


Figura 14. Ejemplo de un cromatograma

Los componentes básicos de un cromatograma son los siguientes:

- Línea base: antes de comenzar cualquier análisis se deja pasar sólo al gas portador (fase móvil), y si al llegar al detector da alguna señal, ésta se hace cero, es lo que se conoce como línea base.
- Pico cromatográfico: es la respuesta que se obtiene cada vez que un componente de una muestra llega al detector cuando es eluído desde la columna, por lo que saldrán tantos picos en el cromatograma como componentes tenga la muestra.

- Altura del pico: medida que se efectúa desde la línea base hasta el máximo del pico.
- Área del pico: se trata del área que hay debajo del pico formado por un componente de la muestra, y es proporcional a la cantidad que hay de éste. Existen varias técnicas para la determinación de este parámetro, que comprende la integración manual o automática.

1.4. Calibración y validación de métodos analíticos

La calibración se define como el conjunto de operaciones que establecen, en unas condiciones específicas, la relación que existe entre los valores indicados por un instrumento o sistema de medida, o los valores representados por una medida materializada y los correspondientes valores conocidos de una magnitud de medida. Existen dos tipos de calibraciones:

- a) Directa: en la que el valor conocido se expresa en la misma magnitud que mide el equipo.
- b) Indirecta: el equipo mide una magnitud que no es en la que se expresa el patrón. Por lo tanto, se analizarán muestras con valores de la propiedad conocida y se establecerá una relación con los valores respuesta dados por el instrumento. En la mayoría de los casos esta función toma la forma de una recta:

$$y = m \cdot x + b$$

donde

y: respuesta

x: concentración del elemento

Para obtener los valores de m y b se analizan una serie de muestras de concentración conocida obteniéndose una serie de respuestas, suponiendo que la ecuación que las liga es una recta, se realiza el ajuste por mínimos cuadrados de las dos series de puntos obteniéndose unos valores para m y b.

El mínimo número de puntos para realizar este tratamiento es de 3, ya que por dos puntos siempre pasa una recta y si no existiese un tercer punto no se podría tener una idea de cómo se comporta la función en el intervalo. Se puede deducir que mejorará la fiabilidad de los valores de m y b al aumentar el número de puntos. La división del intervalo se puede hacer en función de factores multiplicativos dependiendo del número de puntos y del intervalo cubierto, si bien, se pueden utilizar otros criterios, si se quiere obtener una descripción de zonas particulares.

Por otra parte, la validación de un método analítico consiste en el procedimiento que demuestra, mediante la aportación de evidencias objetivas, que éste es lo suficientemente fiable como para producir el resultado adecuado dentro de un intervalo específico y bajo ciertos requisitos definidos, es decir, sirve para confirmar la adecuación del proceso de medida a las necesidades (ISO/IEC 17025:1999).

Existen dos tipos de métodos analíticos, y según esto hay unas necesidades diferentes de validación:

- Métodos normalizados (ASTM, UNE, ISO...): métodos desarrollados por expertos, en los que está perfectamente definido su alcance, equipos y precisión, por lo que no es necesario validarlos, sino, en todo caso, comprobar los que se cumplen los requisitos de exactitud y precisión. En caso de realizar alguna modificación en el alcance o la metodología, sí es conveniente validarla.
- Métodos internos no normalizados: es aconsejable validarlos.

Se pueden distinguir tres tipos de validaciones:

- Validación prospectiva: aplicable a métodos nuevos.
- Validación retrospectiva: aplicable a métodos repetidamente utilizados y no validados anteriormente.

- Revalidación: repetición total o parcial de una validación debido a modificaciones introducidas en el método analítico.

1.4.1. Parámetros de validación

Los métodos analíticos poseen unas características de funcionamiento que se clasifican en tres grupos:

- Características de fiabilidad: demuestran la capacidad del método analítico para mantener invariables sus prestaciones básicas.
- Características de practicidad: demuestran la facilidad de realización del método.
- Características de idoneidad: demuestran, en el momento del análisis, su aptitud para el uso.

La validación de los métodos analíticos está incluida dentro del grupo de fiabilidad, ya que su objetivo es demostrar, de forma genérica, que el método funcionará cuando se aplique rutinariamente. Las características de idoneidad, no son de validación, sino que demuestran que el sistema instrumental responde, en el momento de su utilización, a los requisitos fijados en la validación.

Para ello, se parte de un material de referencia, que se trata de un material o sustancia en el que una o más valores de sus propiedades son suficientemente homogéneas y se encuentran suficientemente bien definidos para permitir emplearlo en la calibración de un instrumento, en la evaluación de un método de medida o en la atribución de valores a los materiales. El origen del valor de referencia puede estar en:

- Material de referencia certificado: antes de utilizarlo se debe comprobar que tanto la matriz como la incertidumbre del valor son las adecuadas.
- Método normalizado alternativo, siempre y cuando el material tenga un grado de homogeneidad conocido y adecuado. Además, tanto el valor de referencia obtenido así como la incertidumbre de su determinación por el método normalizado sea rigurosamente evaluada y estén conformes a nuestras necesidades.
- Ensayos de intercomparación, siempre y cuando la precisión del ensayo interlaboratorios sea aceptable.
- Métodos de adiciones, en cuyo caso, se deben realizar ensayos sobre muestras con concentraciones diferentes sobre las que se adicionan la misma cantidad de sustancia a determinar.

Los parámetros analíticos que deben considerarse en la validación de un método analítico son los siguientes:

1.4.1.1. Exactitud

La exactitud de un método analítico es el grado de concordancia entre el resultado de la medición y el valor de referencia aceptado.

Se puede expresar de las siguientes maneras:

$$\text{Exactitud} = \frac{VR - VO}{VR} \times 100$$

$$\text{Recuperación} = \frac{VO}{VR} \times 100$$

$$\text{Corrección} = VR - VO$$

Donde VR es el valor de referencia y VO es el valor obtenido. De manera que, la exactitud será mejor cuanto más cercano a cero (si VO=VR la exactitud resultará 0%).

1.4.1.2. Precisión

La precisión de un método analítico es la medida del grado de reproducibilidad del método bajo circunstancias normales de operación.

Se puede expresar como:

- Desviación típica (S , S_n , S_R)
- Como diferencia máxima permitida ($r = 2 \cdot \sqrt{2 \cdot S_r}$; $R = 2 \cdot \sqrt{2 \cdot S_R}$)
- Coeficiente de variación ($CV = \frac{S}{x} \times 100$)

Se determina ensayando un número suficiente de alícuotas de una muestra homogénea como para permitir el cálculo de la desviación estándar relativa.

1.4.1.3. Límites de detección y cuantificación

El límite de detección (LD) es la más baja concentración de analito que puede ser detectada por el método analítico, pero no necesariamente cuantificada con un valor exacto.

Para obtener dicho límite de detección del método de análisis hay que seguir los siguientes pasos partiendo de la calibración de dicho método:

- a) Se calculan las desviaciones típicas de los valores de x (concentraciones) e y (respuesta) respectivamente, con las expresiones que se muestran a continuación:

$$S_{xx} = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}$$

$$S_{yy} = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N}$$

donde N es el número de puntos

- b) Se calcula la desviación típica de los residuales con la siguiente expresión:

$$S_{res} = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 \cdot S_{xx}}{N - 2}}$$

Entendiéndose por residuales las diferencias entre el valor de respuesta obtenido y el valor real.

- c) Seguidamente, se obtiene la desviación típica de la ordenada, que se relaciona con la capacidad de desplazarse de la recta de calibrado. Por tanto, indica el error absoluto cometido en los puntos.

$$S_b = S_{res} \cdot \sqrt{\frac{1}{N - \frac{(\sum x_i)^2}{\sum x_i^2}}}$$

- d) Por último, partiendo de la desviación típica de la ordenada (S_b) se estima el límite de detección de acuerdo a las siguientes fórmulas:

$$b < 0 \quad LD = \frac{-b + 3 \cdot S_b}{m}$$

$$b > 0 \quad LD = \frac{3 \cdot S_b}{m}$$

El límite de cuantificación (LC) es la concentración de analito más baja que puede determinarse con un nivel aceptable de precisión y exactitud bajo las condiciones experimentales establecidas.

Viene a ser el menor valor cuantitativo que nuestro método puede definir con cierta seguridad. Debe definir el alcance del método, si se utiliza para medidas cuantitativas.

Para su cálculo se parte de algunos de los valores obtenidos en el cálculo del límite anterior, solo cambia la fórmula final, de manera que, el valor que se obtenga sea más restrictivo que el límite de detección.

$$b < 0 \quad LC = \frac{-b + 10 \cdot S_b}{m}$$

$$b > 0 \quad LC = \frac{10 \cdot S_b}{m}$$

1.4.1.4. Selectividad y especificidad

La selectividad o especificidad de un método analítico es la facultad que tiene dicho método para medir precisa y específicamente el analito en presencia de componentes que pueda esperarse que estén presentes en la muestra.

Se comprueba mediante la comparación de los datos de exactitud y precisión del analito obtenidos al analizar muestras con matrices diferentes (impurezas añadidas, productos de degradación, etc.) con los resultados obtenidos al analizar muestras sin sustancias añadidas.

Es recomendable realizar los ensayos en los rangos alto, medio y bajo del alcance del método y teniendo en cuenta las diferentes matrices.

1.4.1.5. Rango

El rango de un método analítico es el intervalo comprendido entre los límites superior e inferior de concentración de analito, donde se ha demostrado que este puede determinarse con precisión, exactitud y linealidad.

El rango del método analítico se valida verificando que éste proporciona aceptables precisión, exactitud y linealidad al analizar muestras con concentraciones situadas en los extremos del rango, así como, dentro del mismo.

1.4.1.6. Linealidad

La linealidad de un método analítico es la facultad del método para demostrar que los resultados analíticos obtenidos son directamente proporcionales a la concentración de analito de las muestras realizadas, dentro de un rango dado.

Se puede expresar como la varianza de la pendiente de la recta de regresión calculada a partir de los resultados obtenidos (coeficiente de correlación).

Una manera de cuantificar la linealidad de un método es a través de la calibración, siguiendo los pasos siguientes:

- a) Partiendo de la desviación típica de los residuales calculada en el proceso del límite de detección, se obtiene la desviación estándar de la pendiente con la siguiente expresión:

$$S_m = \frac{S_{res}}{\sqrt{S_{xx}}}$$

b) A continuación, puede utilizarse para calcular la linealidad de la recta, durante el proceso de validación calculando el coeficiente (C_m):

$$C_m = \left(1 - \frac{S_m}{m}\right) \cdot 100$$

Se considerarán válidos coeficientes de linealidad superiores a un valor establecido por el laboratorio en función de los métodos utilizados y el error que se permite. Generalmente, para métodos espectrofotometría se puede hablar de un $C_m \geq 98$ y para métodos cromatográficos de un $C_m \geq 95$.

1.4.2. Sistema de validación

En función de cómo se obtenga el valor de referencia necesario para realizar la validación, existen varios mecanismos para validar un método. En este caso, los valores de referencia se realizan por adiciones del compuesto puro a una matriz, por lo que se seguirá un método clásico basado en un valor de referencia estable. Los pasos a seguir son los siguientes:

1. Obtener tres muestras (rango medio, alto y bajo) de los que se conozca su valor de referencia y, preferentemente, su incertidumbre.

La incertidumbre es un parámetro que describe un intervalo dentro del cual se espera que se encuentre la cantidad medida, teniendo en cuenta todas las fuentes de error. Por una parte, la incertidumbre estándar o típica (u) expresa el concepto como una desviación estándar; y por otra parte, la incertidumbre expandida (U) define un intervalo que abarca una fracción grande de valores dentro de los cuales caerá la cantidad que se está midiendo. La relación entre ambas se puede expresar como:

$$U = u \cdot K$$

donde K es un factor de cobertura elegido según el grado de confianza exigido para el rango, se toma $K = 2$ generalmente si no se da otra información, en cuyo caso, proporciona un el intervalo de confianza del 95%.

Para hallar la incertidumbre combinada del valor de referencia (U_{VR}), primero hay que obtener la incertidumbre típica (u_i) de todos los pasos seguidos en su preparación, como por ejemplo la incertidumbre del material de partida o la incertidumbre de los instrumentos utilizados. De tal manera que, la incertidumbre típica del material de referencia se obtiene de la siguiente forma:

$$u_{VR}^2 = \sum_i u_i^2 \text{ (incertidumbre típica)} \rightarrow U_{VR} = K \cdot u_{VR} \text{ (incertidumbre expandida)}$$

La concentración del valor de referencia se expresará como $X_{VR} = x_{VR} \pm U_{VR}$, lo que quiere decir, que la mejor estimación del valor atribuible al mensurado X_{VR} es x_{VR} , y esperando que el intervalo que va desde $x_{VR} + U_{VR}$ a $x_{VR} - U_{VR}$ abarque una fracción importante de la distribución de valores que razonablemente pueden ser atribuidos a X_{VR} .

2. Analizar las muestras (preferentemente diez repeticiones cada una) en condiciones de reproducibilidad. Antes de hacer cualquier cálculo, es necesario realizar una comprobación de los datos para eliminar los datos aberrantes que puedan surgir en la serie, de manera inesperada, para ello, se recurre al test de Grubbs, cuyo procedimiento se detalla seguidamente:
 - a) Se colocan los datos en orden creciente.
 - b) Decidir si es el valor más pequeño, o el mayor, el valor sospechoso de ser anómalo, X_s .

- c) Se calcula la media y la desviación típica, utilizando todos los datos.
- d) Se calcula el valor de T con la siguiente expresión:

$$T = \frac{|\bar{x} - x_s|}{s}$$

- e) Se compara el valor de T con los valores tabulados en la tabla del anexo IV, dependiendo de n (número de datos).
 - f) Si el valor de T es mayor que el valor tabulado, el dato considerado sospechoso debe ser eliminado y habrá que recalcular la media y la desviación típica sin tenerlo en cuenta.
3. Obtener la media y la desviación estándar de cada una de las muestras, con los datos buenos.
 4. Calcular el índice de compatibilidad de cada muestra para identificar si existe alguna contribución a la incertidumbre debida al sesgo. Para ello hay que comprobar que:

$$IC = \frac{|\bar{V}_{Ri} - \bar{x}_i|}{\sqrt{U_{VRI}^2 + \left(\frac{S_i}{\sqrt{n}}\right)^2}} \leq 2$$

Donde U_{VRI}^2 es la incertidumbre combinada del valor de referencia

En cuyo caso se puede considerar que no existen diferencias significativas.

5. Estimar la exactitud con alguna de las tres fórmulas referenciadas.

6. Calcular la precisión y comprobar que no existan diferencias significativas entre los distintos puntos.
7. En caso de que se contemplen varias matrices distintas, comprobar exactitud y precisión con, al menos, una muestra de cada matriz definida en el alcance.
8. En el caso de haber incluido la incertidumbre en la validación, hay que calcularla según la siguiente fórmula:

$$U = \sqrt{U_{VR}^2 + \left(\frac{S_R}{\sqrt{n_R}}\right)^2 + \left(\frac{S_R}{\sqrt{n_M}}\right)^2 + \left(\frac{C}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

U_{VR} : incertidumbre del valor de referencia.

S_R : desviación estándar de las pruebas de precisión.

n_R : repeticiones para obtener S_R .

n_M : repeticiones que se realizarán habitualmente sobre la muestra.

C : corrección (diferencia entre el valor de referencia y la medida obtenida en los ensayos). Si $IC > 2$ no se aplicará corrección.

9. Calcular la incertidumbre expandida. Con lo que se confirma que es adecuada en todo el rango de trabajo.

Por haber hecho los valores de referencia por el método de adiciones se deben tener en cuenta lo siguiente:

- Las adiciones de deben realizar a partir de sustancias puras o mezclas de las mismas, con un valor o intervalo de incertidumbre conocido.
- Las adiciones se realizarán sobre una matriz que contenga, como máximo, un 30% de la cantidad adicionada.

- En caso de existir una preparación previa de la muestra, las adiciones se realizarán antes de dicha preparación.
- Se analizarán las alícuotas adiciona y sin adicionar. La diferencia de ambas es el valor de interés, para el cual se deben estimar exactitud y precisión.

1.5. Análisis de antecedentes y objetivos del proyecto

Dynasol comenzó en 1998 la producción de cauchos hidrogenados, SEBS (polímeros de estireno-etileno-butileno-estireno), Bajo la denominación comercial *Calprene H*, convirtiéndose en el segundo productor europeo. Paralelamente, se ha estado trabajando en otras áreas como las técnicas analíticas o el desarrollo de productos.

En la actualidad, se producen nueve tipos de SEBS denominados *Calprene H6110*, *Calprene H6120*, *Calprene H6140*, *Calprene H6170*, *Calprene H6171*, *Calprene H6150*, *Calprene H6174*, *Calprene H8650*, *Calprene H86230*. Es precisamente, el disolvente utilizado en la fabricación de este último producto, cuyo análisis estará sujeto a estudio en este proyecto. Para ello, los objetivos que se persiguen son los siguientes:

- Desarrollo y validación de un método para analizar DTHFP en el disolvente de planta por GC-FID en el laboratorio.

Se desarrollará un método de análisis capaz de identificar y cuantificar el DTHFP de una disolución procedente de la planta de fabricación. Este objetivo, además, servirá como punto de partida del resto de objetivos del proyecto.

- Desarrollo de un método para analizar en planta por GC-FID distintos compuestos en el disolvente de fabricación.

Se desarrollará en método de análisis capaz de identificar y cuantificar algunos de los compuestos que acompañan al ciclohexano como disolvente en la fabricación del *Calprene H86230*, tomando como referencia el objetivo anterior.

- Análisis in situ del disolvente empleado en la fabricación del caucho hidrogenado, *Calprene H86230*.

Se realizarán pruebas cuando se fabrique el *Calprene H86230* para comprobar el funcionamiento del equipo.

2. DESARROLLO

Dynasol Elastómeros, en su sede de Gajano, cuenta el Laboratorio de Control de Calidad donde se lleva a cabo el control del desarrollo de la producción a través de diversas técnicas analíticas. Entre estas, se encuentra el control de la calidad del disolvente empleado en la fabricación del caucho sintético, y más concretamente, el seguimiento del disolvente utilizado en la elaboración del caucho hidrogenado *Calprene H86230*, que es el que ocupa este proyecto. Para ello, se toman muestras a la salida del tanque de seco en donde se almacena este disolvente a la espera de entrar al proceso, y se analizan por cromatografía de gases en el propio laboratorio.

Este Proyecto Fin de Carrera trata de contribuir al avance de este propósito. Por ello, puede dividirse en los siguientes apartados:

2.1. Desarrollo del método para el análisis de DTHFP en el disolvente de planta por cromatografía de gases en el laboratorio

Se desarrollará un método para medir un nuevo modificador polar en el cromatógrafo de gases del laboratorio y así, poder analizar muestras de cualquier punto de la instalación de fabricación de caucho hidrogenado, que donde se va a utilizar dicho compuesto. Para ello, hay que determinar las condiciones óptimas del análisis y, posteriormente, una calibración que se adapte a las especificaciones de la producción. La creación del método estará dividida en varias etapas:

- Definición del problema analítico
- Descripción de los materiales y equipos empleados
- Desarrollo del método
- Análisis propiamente dicho

2.1.1. Definición del problema analítico

El objetivo del análisis será el disolvente que se emplea para la polimerización del caucho hidrogenado en la planta de producción de Dynasol Elastómeros. Este disolvente se analizará en puntos concretos de la instalación de hidrogenación para controlar la concentración.

El compuesto que se busca en el disolvente es el DTHFP, un modificador polar que se utilizará próximamente en la fabricación de uno de los productos hidrogenados que vende la empresa, el *Calprene H86230*. Para ello, se parte del método de análisis del actual modificador polar, el DEP, y, basándose en las propiedades del DTHFP se irá modificando el método hasta optimizarlo para usarlo con el nuevo compuesto.

2.1.2. Descripción de los reactivos empleados.

Ciclohexano

- Fórmula química: C_6H_{12}
- Peso molecular: 84.16 g/mol
- Punto de ebullición a 1 atm: 80.7°C
- Densidad a 15°C: 0.779 g/ml

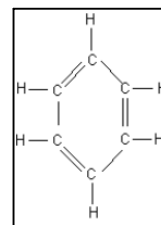


Figura 15. Molécula de ciclohexano

1,2- Dietoxipropano ó Propilenglicol dietiléter (DEP)

- Fórmula química: $C_7H_{16}O_2$
- Peso molecular: 132.07 g/mol
- Densidad: 0.8275 g/ml
- Punto de ebullición: 123.9 °C

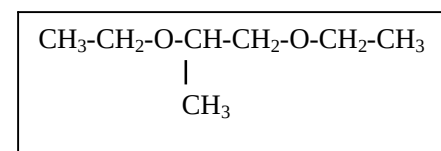


Figura 16. Molécula de DEP

- Color: incoloro
- Olor: característico

2,2- Di (tetrahidrofuril) propano (DTHFP)

- Fórmula química: $C_{11}H_{20}O_2$

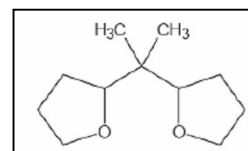


Figura 17. Molécula de DTHFP

- Peso molecular: 184.28 g/mol
- Punto de ebullición a 1atm: 241°C
- Presión de vapor: 0.0435 mm de Hg a 273 K
- Densidad: 1.0 g/ml
- Color: incoloro
- Olor: característico

2.1.3. Equipos

a) Balanza analítica

Para preparar los patrones que se utilizarán para la elaboración de este proyecto se disuelven cantidades específicas del compuesto puro en disolvente. La medida de dicho compuesto se toma por pesada en una balanza analítica, METTLER AE200.

b) Cromatógrafo de gases

El análisis se ha realizado con un cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama como el que se muestra a continuación.



Figura 18. Fotografía de un cromatógrafo de gases modelo 6890N (Agilent Technologies)

El equipo está formado por una bombona de gas portador (Helio), un inyector automático, un horno en cuyo interior se coloca la columna seleccionada (Crosslinked Methyl Silicone Ultra Performance), el detector de ionización de llama, un sistema de integración y de tratamiento eléctrico de la señal y un registrador de la señal.

Tabla 1. Características de la columna Crosslinked Methyl Silicone Ultra Performance

Especificaciones de la columna	
Fase estacionaria	Metil Silicona
Longitud de la columna	25 m
Diámetro	320 μm
Película de relleno	0.52 μm
Máxima temperatura de operación admisible	325°C

A su vez, el equipo debe contar con el aporte de aire y de hidrógeno para encender la llama del detector.

2.1.4. Desarrollo del método

Las muestras que se analizan no requieren preparación previa, se trata de una muestra líquida que se puede verter directamente sobre los viales para su posterior análisis.

Se realizarán tres métodos, dos para analizar el DTHFP solo y uno para cuando se encuentre mezclado con DEP. De los dos primeros métodos la única diferencia será el rango de calibración; por un lado, un método para rangos de bajas concentraciones del compuesto, para cuando se esté eliminando de la instalación; y por otro lado, uno de altas concentraciones para cuando se esté operando con el compuesto.

Por otra parte, hubo que hacer otro método con el que poder analizar DEP y DTHFP mezclados porque, tanto con el método de análisis del DEP, como con el del DTHFP, salen los dos compuestos juntos.

2.1.4.1. Influencia de las temperaturas de la columna y del inyector

La temperatura es crucial en las separaciones por cromatografía de gases. Dentro del control de las temperaturas se encuentran dos partes

✓ Temperatura del inyector

Esta temperatura debe ser lo suficientemente elevada para que la muestra se vaporice inmediatamente pero sin llegar a descomponerse.

Como regla general, la temperatura del inyector debe de estar 50°C por encima de la temperatura de ebullición del componente menos volátil.

Tabla 2. Puntos de ebullición de los compuestos sujetos a estudio

Componente	Tª de ebullición (°C)
Ciclohexano	81
DEP	123.9
DTHFP	241

Partiendo de la tabla anterior se determina que la temperatura del inyector debe ser 291°C que se redondeará a 300°C.

✓ Temperatura del horno de la columna

La columna que está instalada en el cromatógrafo de gases separa los compuestos sujetos de estudio por polaridad, por ello, se pueden clasificar como columnas polares, medio polares y apolares, de tal manera que, una columna polar separa componentes polares y así respectivamente. Por otra parte, se maneja la temperatura del horno en el que se encuentra la columna para separar cada compuesto de la misma clase. El aumento de la temperatura del horno acelerará tanto la elución como el ritmo de aproximación al equilibrio entre la fase móvil y la estacionaria. La temperatura óptima a determinar estará sujeta a restricciones en cuanto a la resolución y a la necesidad de reducir al mínimo el tiempo de análisis.

Como el compuesto sujeto a estudio es un compuesto pesado, es decir, de elevado peso molecular, la temperatura del horno estará especialmente limitada por la máxima temperatura que soporta la columna, teniendo en cuenta, a su vez, que no es bueno acercarse a dicha temperatura. Ya que si la temperatura fuera insuficiente, el compuesto se quedaría retenido en la columna, no saldría un pico bien definido, etc.

Se partió de un método ya creado para analizar DEP en el disolvente, así que las primeras pruebas se realizaron con el método intacto resultando el siguiente cromatograma.

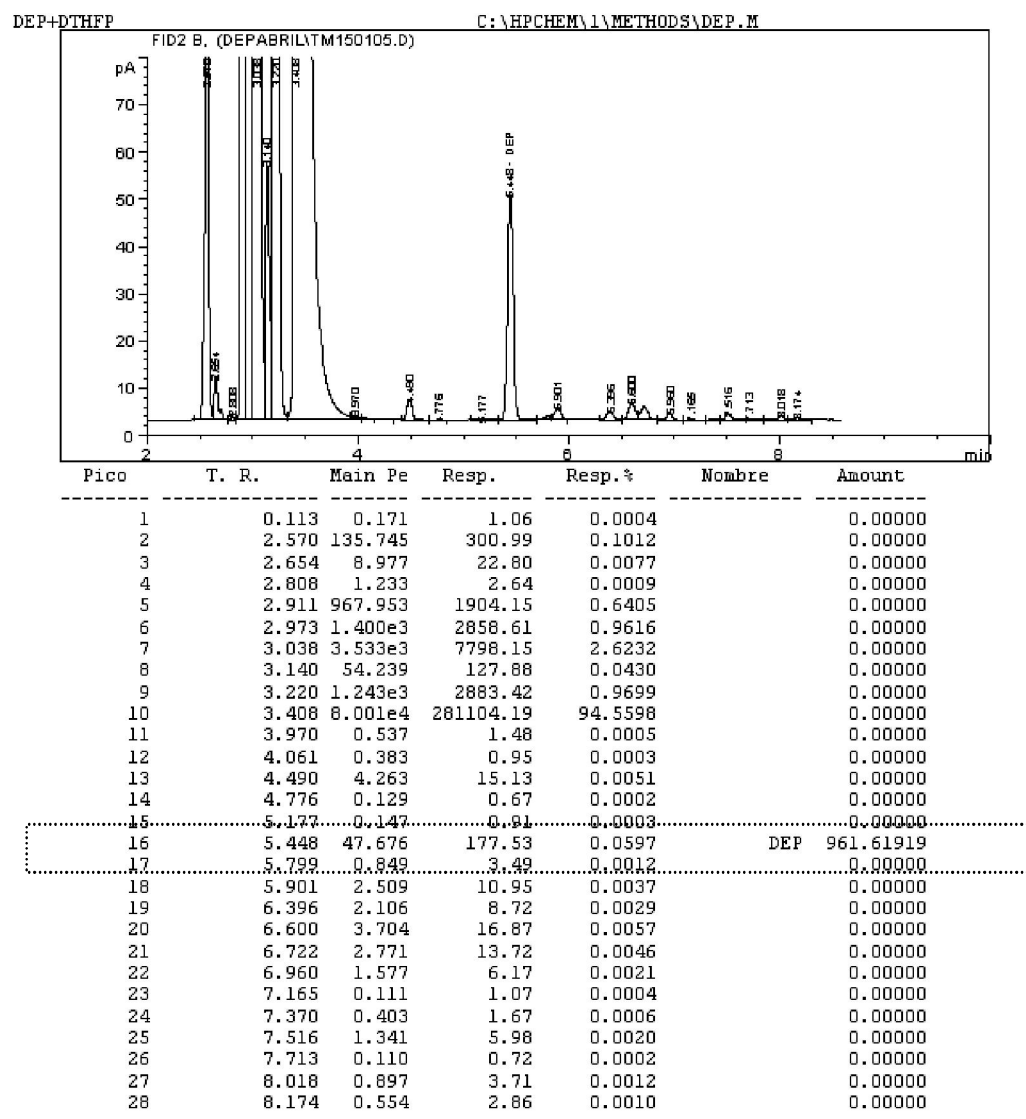


Figura 19. Cromatograma correspondiente a una disolución con DEP y DTHFP

Solo sale en DEP, el DTHFP no sale durante el análisis, por lo que es necesario modificar el método para identificar el pico del compuesto sujeto de estudio.

Se sube la temperatura del horno a 100°C desde 80°C y se analiza una disolución de 4000 ppm de DTHFP y el resultado es el siguiente:

Tabla 3. Intervalos de temperaturas del método

	Tiempo (min)
Temperatura inicial: 100°C	3
Temperatura final: 150°C	6
Tiempo del análisis	10

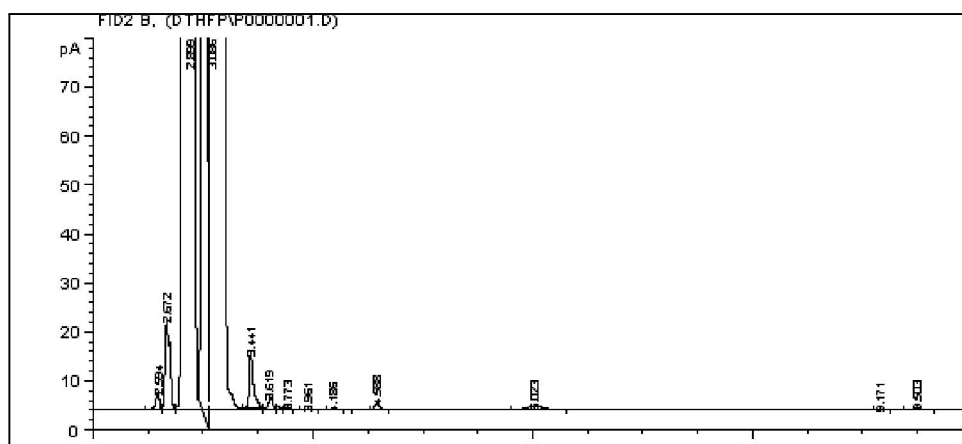


Figura 20. Cromatograma correspondiente a una disolución de 4000 ppm de DTHFP

Sigue sin salir nada durante el tiempo de análisis, en este caso, se ve que sale posteriormente, ya que el flujo de carrier no se corta entre análisis, por lo que, habrá que seguir modificando la temperatura aumentándola, y así, acelerar la elusión de los compuestos.

Tabla 4. Intervalos de temperaturas del método

	Tiempo (min)
Temperatura inicial: 150°C	2
Temperatura final: 200°C	6
Tiempo del análisis	9

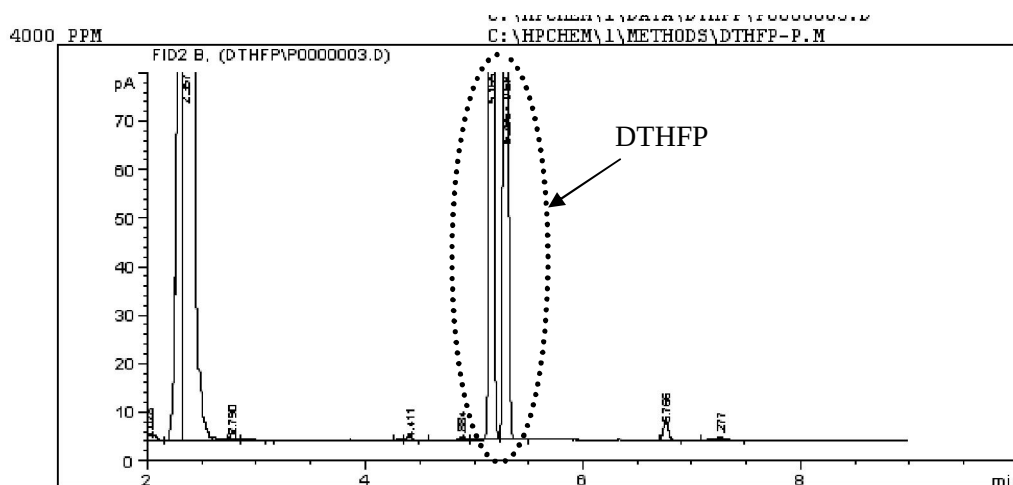


Figura 21. Cromatograma correspondiente a una disolución de 4000 ppm de DTHFP

Los dos picos grandes que se encuentra redondeados son los que corresponden el DTHFP.

Se vuelve a modificar los rangos de temperaturas para optimizar el método. Como con este método tan solo se busca localizar y cuantificar el DTHFP, con tal de que el resto de compuestos que acompañen a la muestra salgan a distintos tiempos de retención, no importa si salen como un solo pico con el ciclohexano. Por ello, se invierten los intervalos de temperatura, de manera que, la temperatura inicial es mayor y ocupa la mayor parte del análisis, terminando éste, con una temperatura menor para agilizar el proceso de enfriado de la columna, de cara a análisis posteriores.

Tabla 5. Intervalos de temperaturas del método

	Tiempo (min)
Temperatura inicial: 200°C	6
Temperatura final: 120°C	1
Tiempo del análisis	8.60

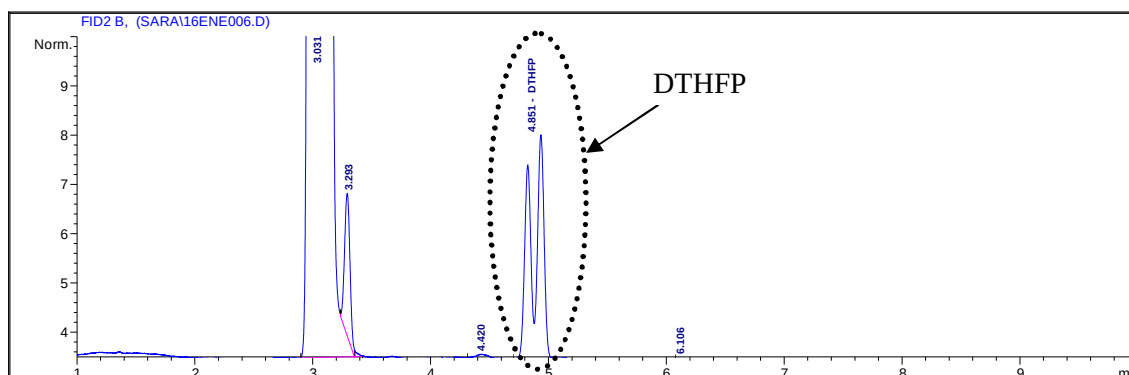


Figura 22. Cromatograma correspondiente a una disolución de DTHFP

Inicialmente, se dejó que el método finalizara a 120°C para ir bajando la temperatura, ya que el resto de métodos del cromatógrafo de gases son a menor temperatura, y así, agilizar los análisis, pero se llega a la conclusión de que no es necesario. Se elimina la rampa de temperaturas, de manera que se acorta el tiempo de análisis a 8 minutos y la temperatura se mantiene constante a 200°C todo ese tiempo. Además no hay ninguna diferencia entre los resultados obtenidos con la rampa o sin ella porque los compuestos de la muestra salen antes de que comenzara el descenso de temperatura.

Por último, se le incorpora al método una sesión de lavados de la jeringa de inyección con disolvente para evitar que posibles restos de DTHFP se incorporen a otro análisis o se quede pegado en la jeringa, taponándola. En un principio, los cromatogramas se obtenían como se muestra a continuación.

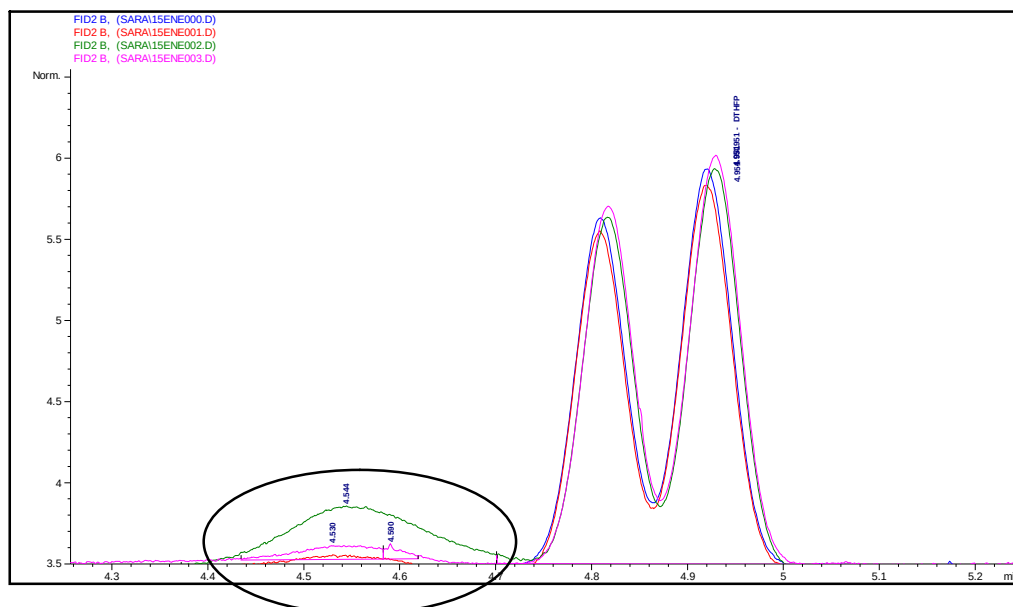


Figura 23. Cromatograma correspondiente a una disolución de DTHFP sin lavado de jeringa

Como puede verse el pequeño pico que sale delante de los picos correspondientes al DTHFP va creciendo a medida que se realizan inyecciones de dicho compuesto. Para solucionarlo, se incluye un vial con disolvente y se incluye en el método que realice tres lavados de la jeringa del inyector. Una vez modificado el método se obtienen cromatogramas como el que se muestra a continuación.

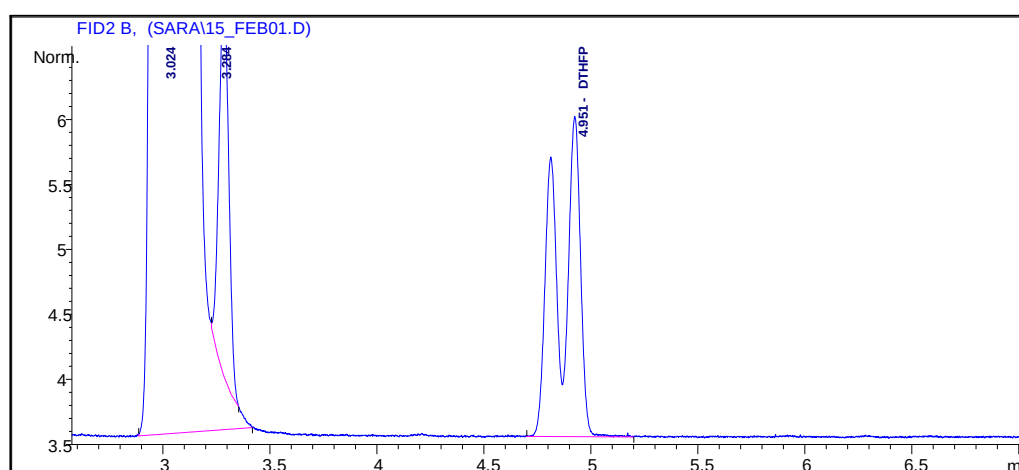


Figura 24. Cromatograma correspondiente a una disolución de DTHFP con lavado de jeringa

2.1.4.2. Condiciones del método de análisis creado

2.1.4.2.1. Método DTHFP-A

✓ Inyección: automática

Volumen de inyección: 2 μ l

Tamaño de la jeringa: 10 μ l

Lavados: 3

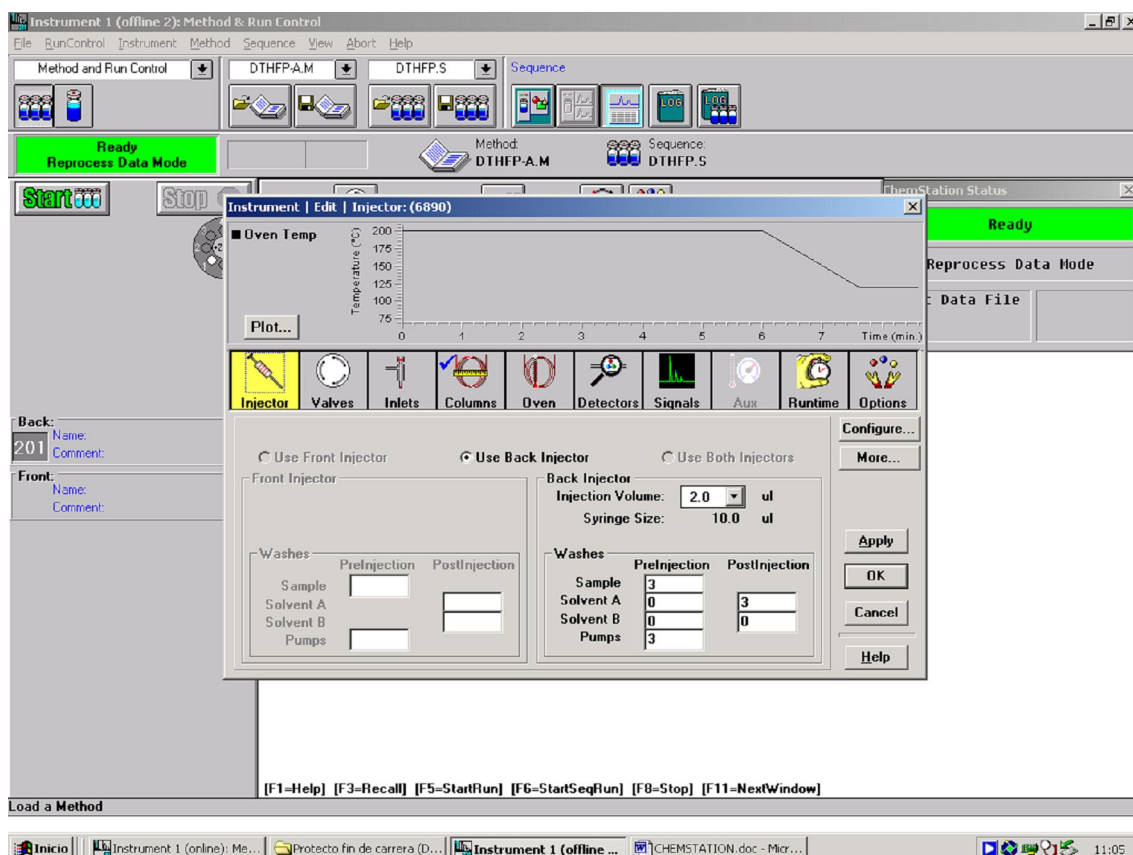


Figura 25. Pantalla del inyector del método de DTHFP-A del software del cromatógrafo, CHEMSTATION

✓ Inyector

Inyector trasero (split/splitless)

Modo: split

T^a inicial: 300°C

Presión: 5 psi (On)

Ratio de split: 52.594:1

Flujo de split: 25.5 ml/min

Flujo total: 29.2 ml/min

Tipo de gases de arrastre: helio

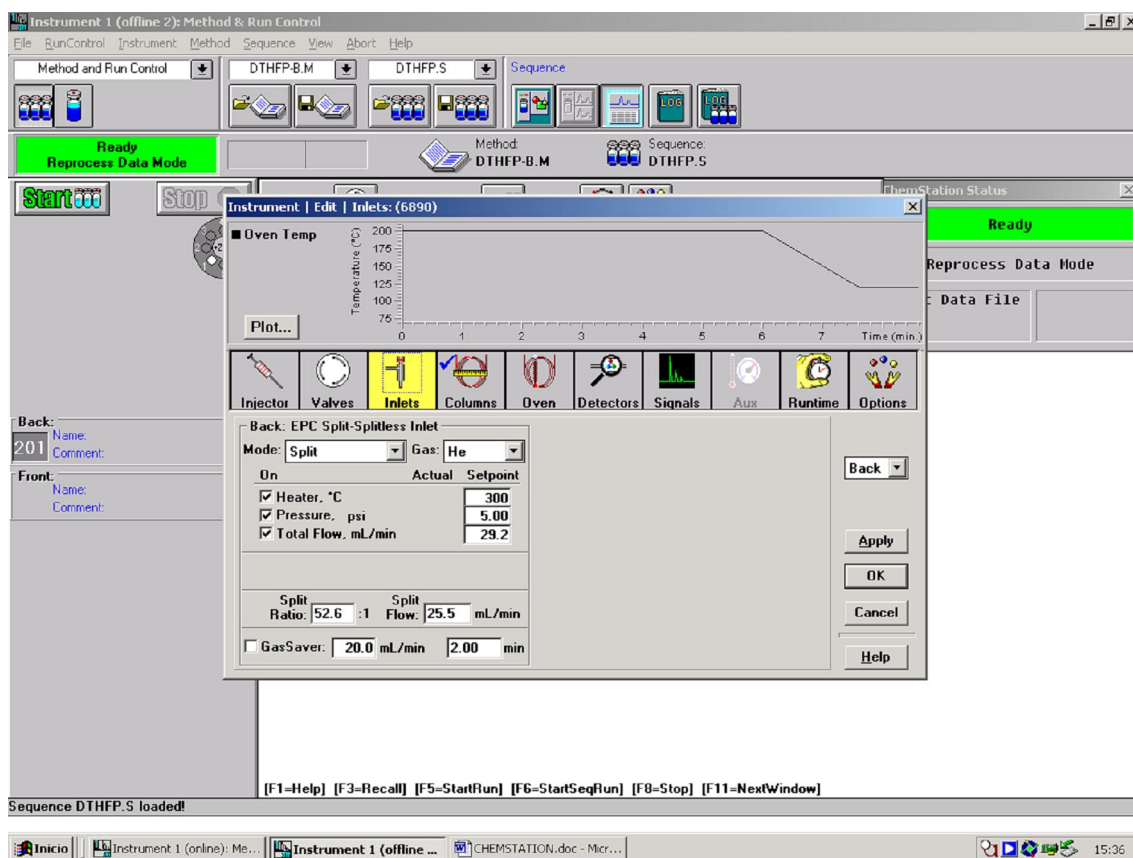


Figura 26. Pantalla de la entrada de muestra del método de DTHTP-A del software del cromatógrafo, CHEMSTATION

✓ Horno

T^a inicial: 200°C (On)

Tiempo inicial: 8.00 min

Rampa

	Ratio	T ^a final	Tiempo final
1	0.0 (off)		

Tiempo de análisis: 8.00 min

T^a máxima: 300°C

Tiempo de equilibrio: 0.50 min

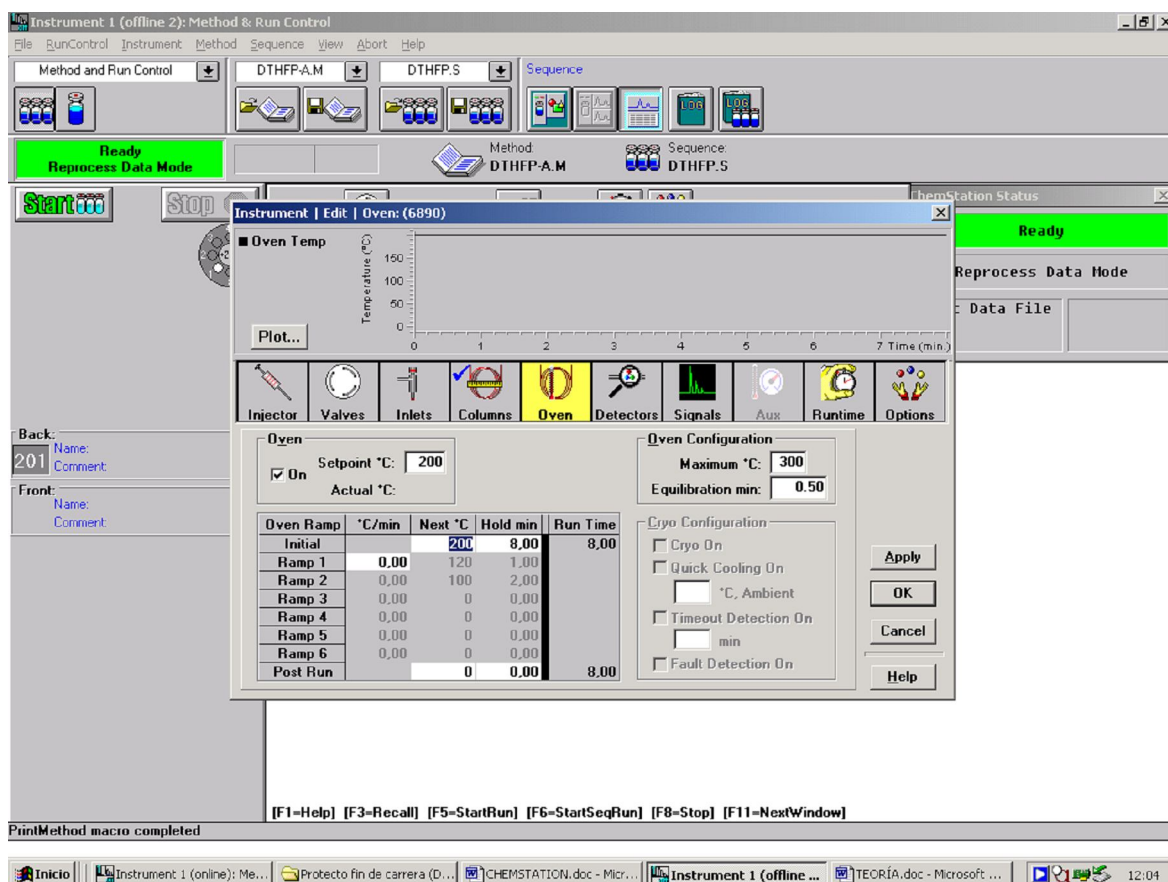


Figura 27. Pantalla del horno del método de DTHFP-A del software del cromatógrafo, CHEMSTATION

✓ Columna

Columna capilar

Modelo: Agilent 19091 J-113

T^a máxima: 325°C

Longitud nominal: 30 m

Diámetro nominal: 320 µm

Relleno: 0.5 µm

Modo: presión constante

Presión: 5.00 psi

Flujo inicial nominal: 0.5 ml/min

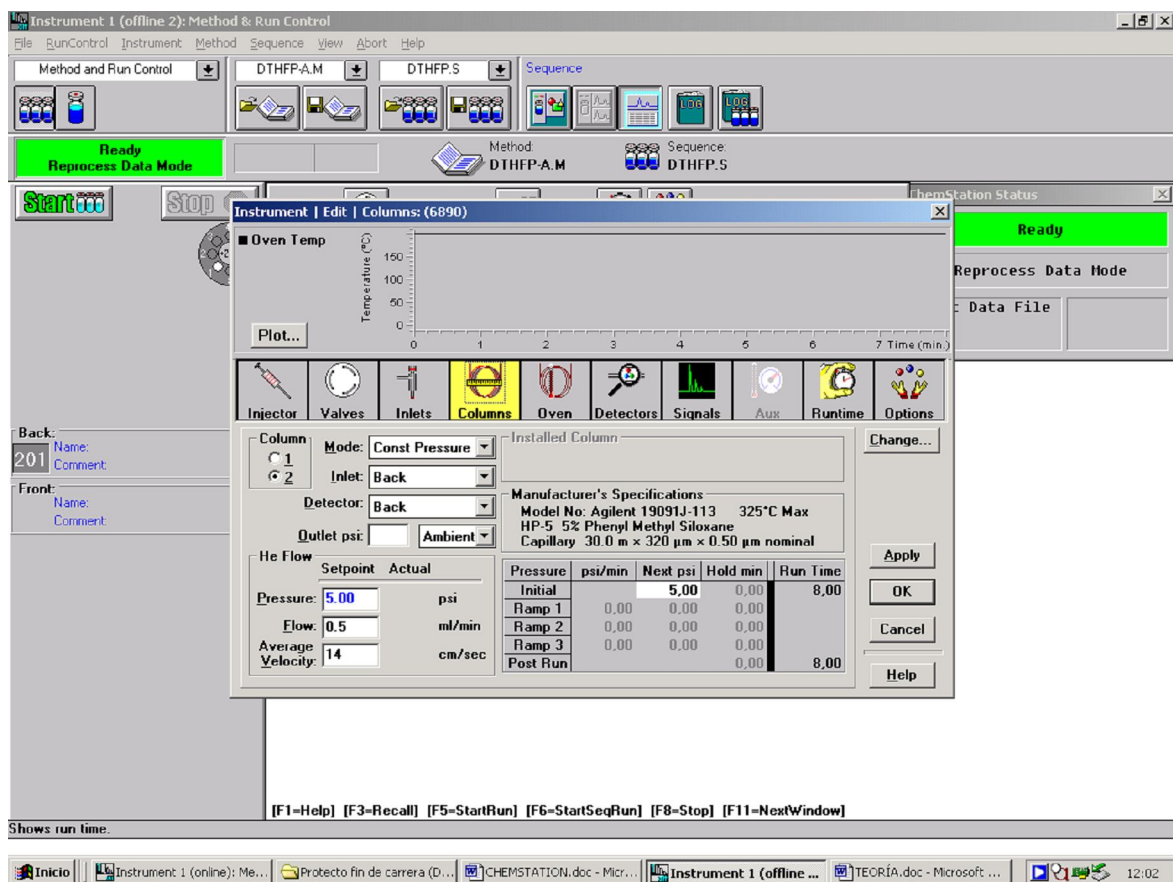


Figura 28. Pantalla de la columna del método de DTHFP-A del software del cromatógrafo, CHEMSTATION

✓ Detector

Detector trasero (FID)

Temperatura: 250°C (On)

Flujo de hidrógeno: 20.0 ml/min (On)

Flujo de aire: 250 ml/min (On)

Modo: flujo makeup constante

Flujo makeup: 12.0 ml/min (On)

Gas portador: helio

Llama: On

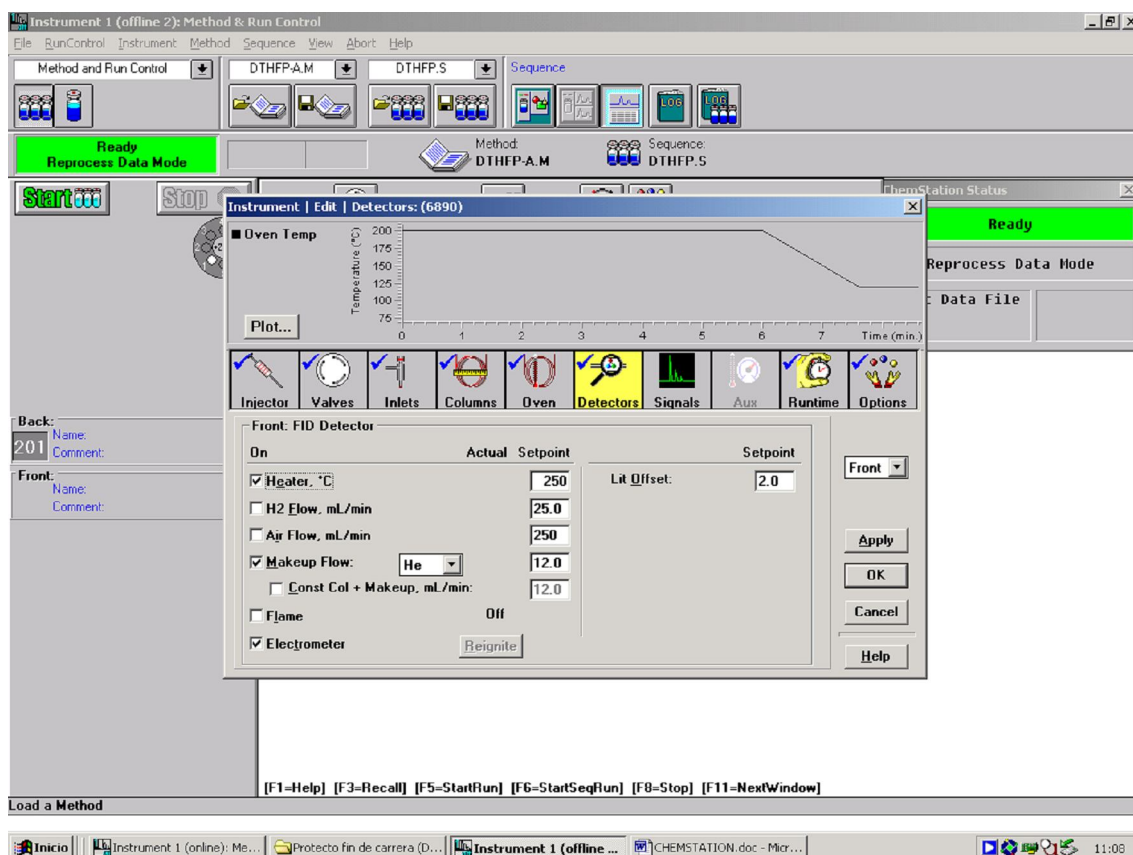


Figura 29. Pantalla del detector del método de DTHFP-A del software del cromatógrafo, CHEMSTATION

2.1.4.2.2. Método DTHFP-B

El método es el mismo, solo cambia el rango de calibración, es decir, el método DTHFP-B va desde 9.6 ppm hasta 160 ppm, en cambio, el método DTHFP-A tiene una calibración que va desde 120 ppm hasta 400 ppm.

2.1.4.2.3. Método MEZCLA

Tomando como referencia el desarrollo del método DTHFP-A, se parte por poner el rango de temperatura del horno a la inversa para que salga primero el DEP por ser el más ligero, y después, el DTHFP, componente más pesado que el anterior.

Tabla 6. Intervalos de temperaturas del método

	Tiempo (min)
Temperatura inicial: 120°C	4
Temperatura final: 200°C	5
Tiempo del análisis	10

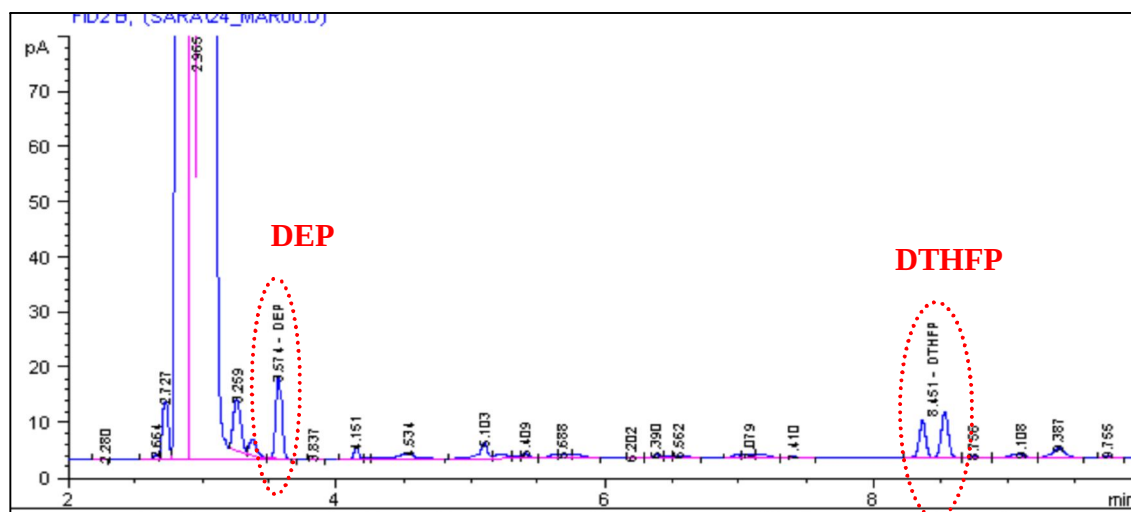


Figura 30. Cromatograma de una muestra con una disolución DEP y DTHFP

Este método tan solo tendrá importancia al comenzar el uso del DTHFP en la instalación porque, posteriormente, cuando se comience a utilizar de forma habitual en la fabricación, solo habrá DTHFP en el disolvente, no se encontrará DEP acompañándolo.

2.1.4.3. Calibración

2.1.4.3.1. Calibración del método DTHFP-A

Se preparan 6 disoluciones de DTHFP que se encuentren en un intervalo desde 120 ppm hasta 400 ppm, y a continuación, se analizan por triplicado en el cromatógrafo de gases dando los siguientes resultados:

Tabla 7. Calibración del método DTHFP-A

x	y
Concentración (ppm)	Respuesta
120	30.80
120	31.33
120	31.32
200	52.14
200	51.93
200	52.73
240	60.53
240	63.05
240	63.14
320	83.05
320	82.08
320	84.96
360	95.04
360	90.63
360	95.67
400	104.19
400	106.11
400	105.24

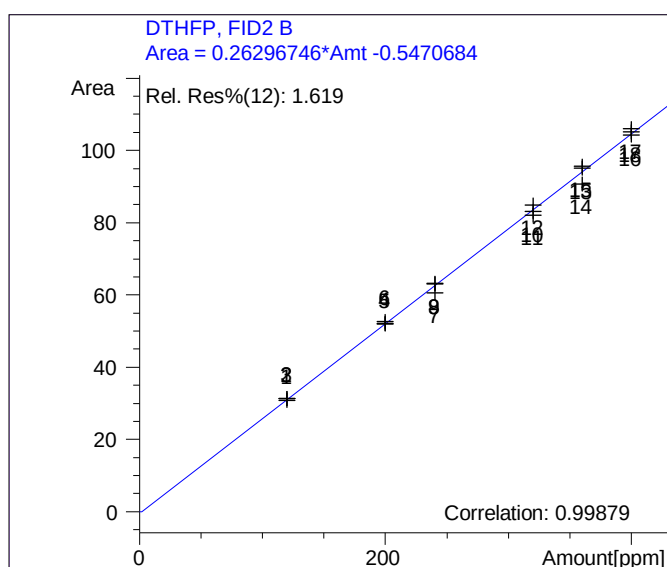


Figura 31. Recta de calibrado del método DTHFP-A

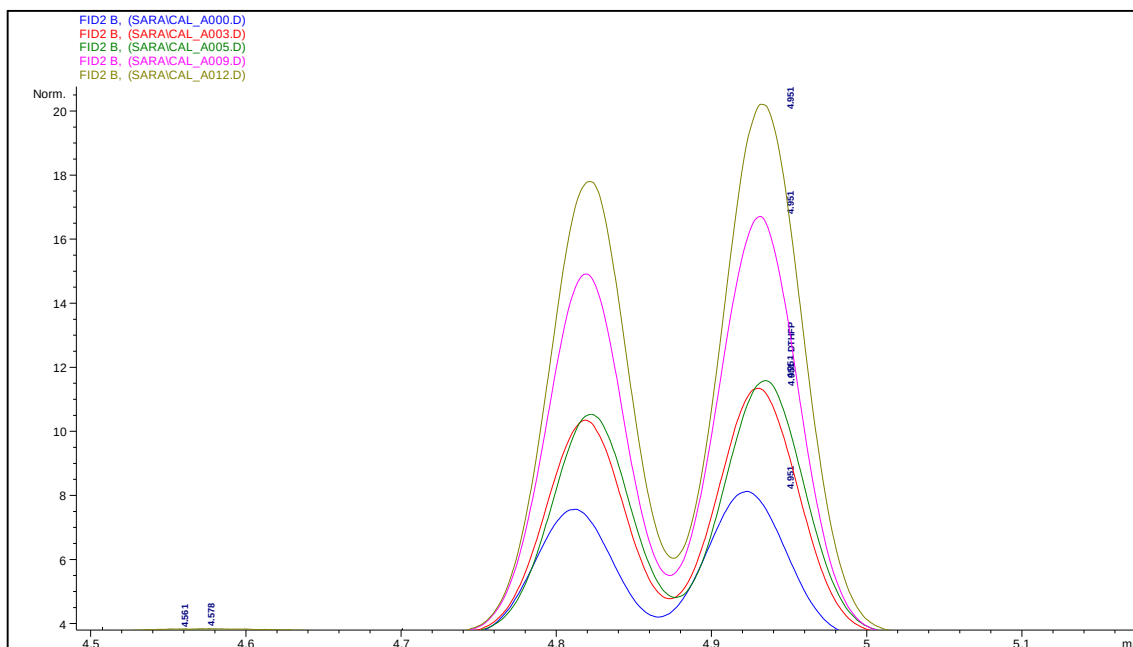


Figura 32. Picos superpuestos de los cromatogramas de calibración del DTHFP-A

A continuación, se calcula el límite de detección del método, para ello, se parte de los resultados obtenidos en la calibración y se procede de la siguiente manera:

Tabla 8. Cálculo del límite de detección del método DTHFP-A

Límite de detección (LD)	
pendiente (m)	0,263
ordenada en el origen (b)	-0,547
Σx	4920
Σx^2	1512000
S_{xx}	167200
Σy	1283,94
Σy^2	103174,87
S_{yy}	11591,43
S_{res}	1,35
S_b	0,96
LD en ppm	13,01
LD en señal	2,87

Seguidamente, se calcula el límite de cuantificación del método, para ello, se analiza repetidamente una muestra de blanco, es decir, de disolvente, y con la desviación típica de la serie de valores se obtiene dicho límite como se muestra.

Tabla 9. Cálculo del límite de cuantificación del método DTHFP-A

Límite de cuantificación (LC)	
LC en ppm	38.518
LC en señal	9.582

Finalmente, se procede a calcular el coeficiente de linealidad de la recta de calibrado de este método siguiendo los pasos descritos en la teoría. Los resultados obtenidos se muestran seguidamente:

Tabla 10. Cálculo de la linealidad del método DTHFP-A

Coeficiente linealidad (C_m)	
pendiente (m)	0.263
S_{xx}	167200
S_{res}	1.35
S_m	0.0033
C_m (%)	98.74

Como el coeficiente de linealidad (C_m) es superior al 95 % se confirma que los resultados analíticos obtenidos son directamente proporcionales a la concentración del DTHFP.

2.1.4.3.2. Calibración del método DTHFP-B

Se preparan 7 disoluciones de DTHFP que se encuentren en un intervalo desde 9.6 ppm hasta 160 ppm, añadiendo las cantidades adecuadas del compuesto sobre ciclohexano para cada patrón. A continuación, se analizan 3 veces en el cromatógrafo de gases dando los siguientes resultados:

Tabla 11. Calibración del método DTHFP-B

x	y
Concentración (ppm)	Respuesta
9,6	3,12
9,6	3,15
9,6	3,27
24	6,76
24	6,72
24	6,78
32	8,62
32	8,6
32	8,69
60	15,99
60	16,18
60	16,24
80	21,13
80	21,25
80	21,21
120	31,46
120	31,38
120	31,84
160	42,73
160	42,75
160	42,65

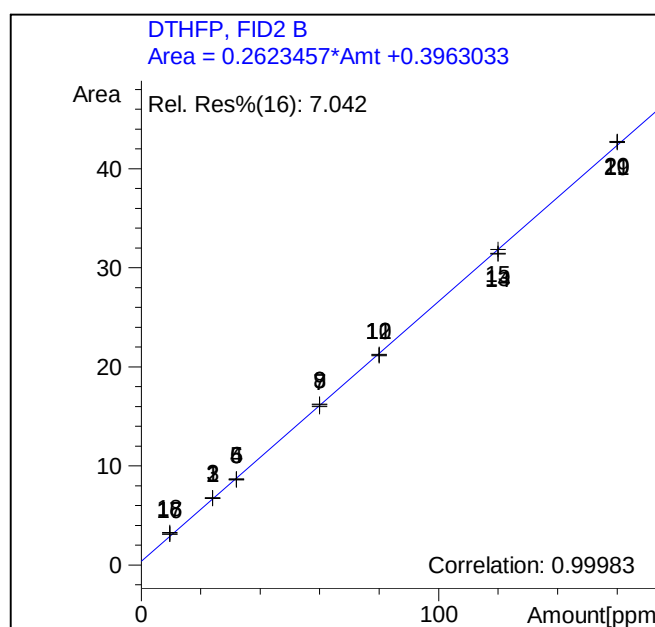


Figura 33. Recta de calibrado del método DTHFP-B

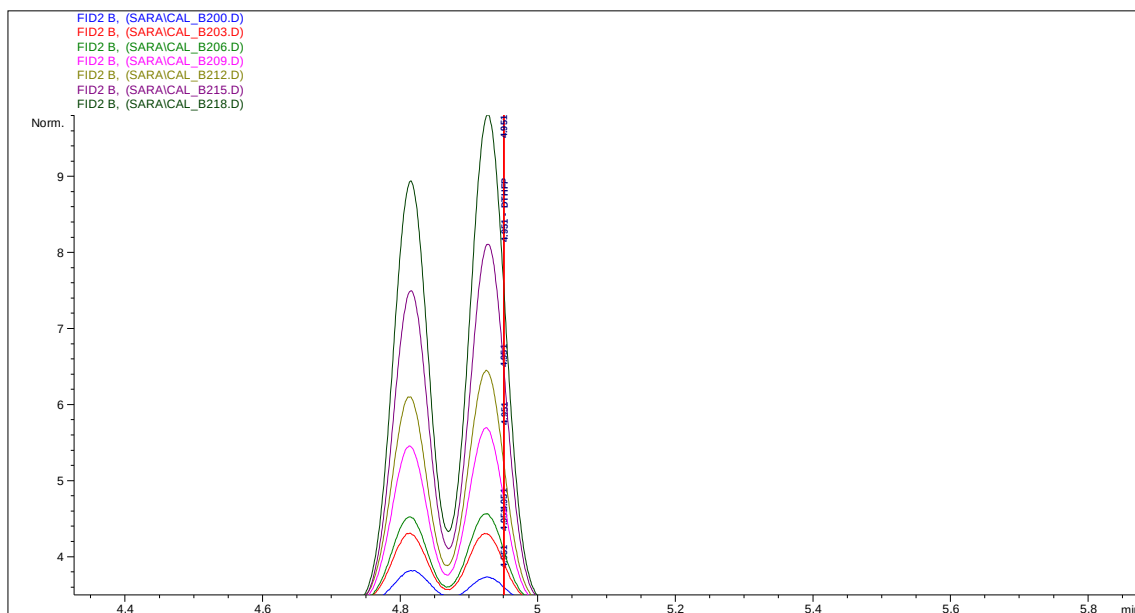


Figura 34. Picos superpuestos de los cromatogramas de calibración del DTHFP-B

A continuación, se calcula el límite de detección del método, para ello, se parte de los resultados obtenidos en la calibración y se procede de la siguiente manera:

Tabla 12. Cálculo del límite de detección del método DTHFP-B

Límite de detección (LD)	
pendiente (m)	0.262
ordenada en el origen (b)	0.396
Σx	1456,8
Σx^2	155076,48
S_{xx}	54016,18
Σy	390,52
Σy^2	10980,73
S_{yy}	3718,54
S_{res}	0,212
S_b	0,078
LD en ppm	0,898
LD en señal	0,632

Seguidamente, se calcula el límite de cuantificación del método, para ello, se analiza repetidamente una muestra de blanco, es decir, de disolvente, y con la desviación típica de la serie de valores se obtiene dicho límite como se muestra:

Tabla 13. Cálculo del límite de cuantificación del método DTHFP-B

Límite de cuantificación (LC)	
LC en ppm	2.993
LC en señal	1.181

Se continua calculando el coeficiente de linealidad de la recta de calibrado de este método siguiendo los pasos descritos en la teoría. Los resultados obtenidos se muestran seguidamente:

Tabla 14. Cálculo de la linealidad del método DTHFP-B

Coeficiente linealidad (C_m)	
pendiente (m)	0.262
S_{xx}	54016.18
S_{res}	0.21
S_m	0.0009
C_m (%)	99.65

Como el coeficiente de linealidad (C_m) es superior al 95 % se confirma que los resultados analíticos obtenidos son directamente proporcionales a la concentración del DTHFP.

Finalmente, se procede a calcular el límite de detección del equipo, para ello, se analiza 7 veces una muestra del blanco, es decir, se analiza un vial con disolvente. Es en este punto cuando se realiza porque se utiliza la recta de calibrado de este método para dar el resultado en unidades de concentración (ppm), por ser la de más baja concentración, y por tanto la más cercana al origen.

Tabla 15. Cálculo del límite de detección del equipo

	Respuesta blanco
	0,44
	0,38
	0,3
	0,28
	0,26
	0,24
	0,24
desv. típica	0,076
media	0,306
Límite de detección	0,535 (señal)
	0.528 (ppm)

2.1.4.3.3. Calibración del método MEZCLA

Se preparan 7 disoluciones de DTHFP que se encuentren en un intervalo desde 125.5 ppm hasta 393.2 ppm, añadiendo las cantidades adecuadas del compuesto sobre ciclohexano para cada patrón y otras 6 disoluciones de DEP en un intervalo desde 25 ppm hasta 700 ppm en ciclohexano. A continuación, se analizan en el cromatógrafo de gases dando los siguientes resultados:

Tabla 16. Calibración del método MEZCLA

Compuesto	Concentración (ppm)	Respuesta
DEP	25	4.295
	50	8.5324
	50	8.5397
	100	17.0940
	100	17.1821
	200	34.0136
	200	34.3643
	300	51.6351
	300	51.2820
	700	122.3776
DTHFP	125.5	27.5281
	125.5	30.9457
	156.9	38.8066
	156.9	38.8112
	196.1	48.2830
	196.1	48.9242
	235.3	57.8709
	235.3	58.1403
	275	70.6639
	275	70.8877
	313.7	77.9636
	313.7	77.9779
	392.2	99.0868
	392.2	101.0923

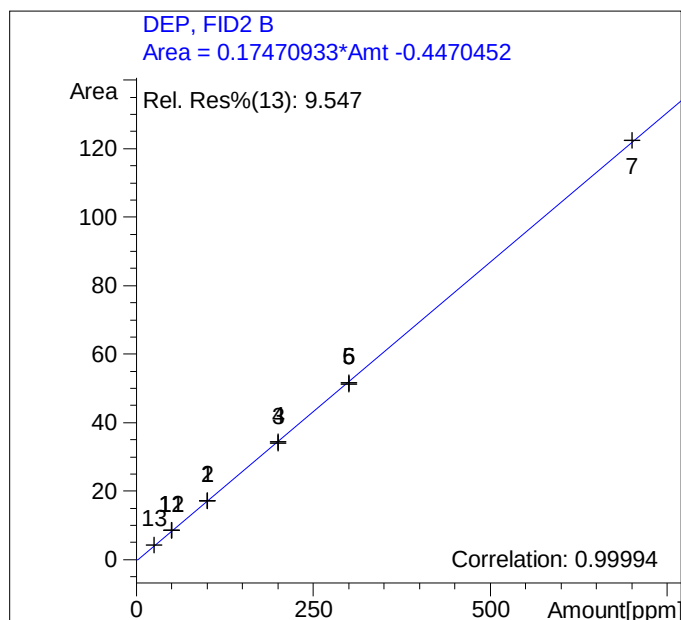


Figura 35. Recta de calibrado del DEP del método MEZCLA

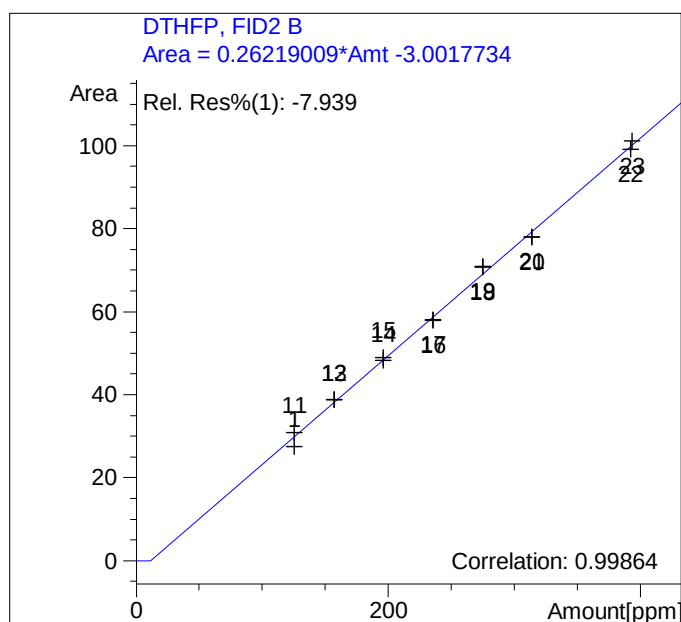


Figura 36. Recta de calibrado del DTHFP del método MEZCLA

2.1.4.4. Validación

2.1.4.4.1. Validación del método DTHFP-A

- ✓ Se preparan 3 disoluciones, una de concentración baja (160 ppm), otra de concentración media (240 ppm) y otra alta

(360 ppm). Y para cada disolución se realiza el mismo procedimiento.

- ✓ Se realizan 10 medidas de la disolución en el cromatógrafo de gases. A dicha secuencia se le aplica el test de Grubbs para identificar los datos aberrantes, es decir, para detectar la existencia de valores que pueden ser debidos a errores y no deben ser considerados en el cálculo estadístico final.
- ✓ Se calcula la media y la desviación típica de la secuencia.

Tabla 17. Análisis realizados para la validación del método DTHFP-A

	V.R. = 160 ppm	V.R. = 240 ppm	V.R. = 360 ppm
	Concentración	Concentración	Concentración
	160,43	231,12	362,34
	162,55	239,16	356,09
	167,43	229,69	369,92
	164,06	229,21	352,69
	163,19	229,51	356,78
	163,97	243,07	361,01
	161,69	247,12	357,25
	165,79	235,95	362,28
	163,50	247,10	365,84
	164,41	229,98	359,66
media	163,70	236,19	360,39
desv. Típica	1,98	7,41	5,05

- ✓ Calcular el índice de compatibilidad para identificar si existe alguna contribución a la incertidumbre debida al sesgo. Para ello comprobar que :

$$IC = \frac{|V_{Ri} - \bar{x}_i|}{\sqrt{U_{VRI}^2 + \left(\frac{S_i}{\sqrt{n}}\right)^2}} \leq 2$$

En cuyo caso se puede considerar que no existen diferencias significativas.

Para ello, inicialmente hay que obtener la incertidumbre del material de referencia utilizado:

Tabla 18. Incertidumbres típicas del material de laboratorio

Material de laboratorio	Incertidumbre típica
Balanza METTLER AE200	0.06
Matraz de 500 ml.	0.15
Matraz de 50 ml.	0.06
Matraz de 25 ml.	0.04
Matraz de 10 ml.	0.025
Pipeta de 50 ml.	0.05
Pipeta de 25 ml.	0.03
Pipeta de 20 ml.	0.03
Pipeta de 10 ml.	0.1
Pipeta de 5 ml.	0.015
Pipeta de 2 ml.	0.01

La incertidumbre típica aportada por el material de laboratorio utilizado en la preparación de las disoluciones se obtiene como la suma de los cuadrados de las incertidumbres típicas de cada instrumento:

$$u_{material}^2 = \sum_i u_i^2$$

Tabla 19. Incertidumbres típicas del material de laboratorio empleado en la preparación de los patrones

Concentración	Incertidumbre típica del material empleado
160 ppm	0.16
240 ppm	0.19
360 ppm	0.19

A su vez, habrá que considerar la incertidumbre que aporta al análisis el componente puro objeto de estudio. Para ello, se toma el intervalo máximo de incertidumbre y se aplica la siguiente fórmula:

$$u_{\text{compuesto}} = \frac{\text{máx. intervalo}}{\sqrt{\text{máx. intervalo}}} \rightarrow \text{para este caso, } u_{\text{compuesto}} = 1.73$$

Por último, se calcula la incertidumbre de la balanza analítica empleada en la elaboración de los patrones, ésta, vendrá dada en el certificado de calibración del equipo. Para la balanza analítica METTLER AE200 usada en este proyecto tiene una incertidumbre típica de 0.06 mg.

Para hallar la incertidumbre del valor de referencia se sigue el siguiente proceso:

- ✓ Se suman los cuadrados de todas las incertidumbres que intervienen en la elaboración.

$$u_{VR}^2 = u_{\text{material}}^2 + u_{\text{compuesto}}^2 + u_{\text{balanza}}^2$$

- ✓ Se calcula la incertidumbre expandida del valor de referencia tomando como factor de cobertura, $K = 2$.

$$U_{VR} = K \cdot u_{VR}$$

Tabla 20. Incertidumbres expandidas de los valores de referencia

Concentración	Incertidumbre expandida del valor de referencia
160 ppm	3.48
240 ppm	3.49
360 ppm	3.49

Tabla 21. Índices de compatibilidad de la validación del método DTHFP-A

Método	Concentración	IC
DTHFP-A	160 ppm	1.047
	240 ppm	1.21
	360 ppm	0.146

Como en todos los casos $IC < 2$, no es necesario aplicar corrección a los resultados que se obtengan.

- ✓ Estimar la exactitud con alguna de las tres fórmulas referenciadas. Se escoge la fórmula de la exactitud y se obtienen los siguientes resultados:

Tabla 22. Exactitudes de la validación del método DTHFP-A

Método	Concentración	Exactitud (%)
DTHFP-A	160 ppm	-2.314
	240 ppm	1.59
	360 ppm	-0.11

Cuanto más cercano a cero sea el valor resultante de la exactitud, quiere decir que, el valor medio de la secuencia obtenido más se acerca al valor de referencia.

- ✓ Calcular la precisión, a través del coeficiente de variación, y comprobar que no existen diferencias significativas entre los distintos puntos.

Tabla 23. Coeficientes de variación de la validación del método DTHFP-A

Método	Concentración	CV (%)
DTHFP-A	160 ppm	1.210
	240 ppm	3.14
	360 ppm	1.40

Cuanto menor sea el coeficiente de variación mejor, porque quiere decir que la desviación típica será pequeña. Se establece que el coeficiente de variación debe ser menor del 5 % para darlo por válido.

2.1.4.4.2. Validación del método DTHFP-B

- ✓ Se preparan 3 disoluciones, una de concentración baja (24 ppm), otra de concentración media (80 ppm) y otra alta (144.2 ppm). Y para cada disolución se realiza el mismo procedimiento.
- ✓ Se realizan 10 medidas de la disolución en el cromatógrafo de gases. A dicha secuencia se le aplica el test de Grubbs para identificar los datos aberrantes, es decir, para detectar la existencia de valores que pueden ser debidos a errores y no deben ser considerados en el cálculo estadístico final.
- ✓ Se calcula la media y la desviación típica de la secuencia.

Tabla 24. Análisis realizados para la validación del método DTHFP-B

	V.R. = 24 ppm	V.R. = 80 ppm	V.R. = 144,2 ppm
	Concentración	Concentración	Concentración
	22,27	78,72	142,26
	22,16	80,61	144,11
	23,54	80,15	146,54
	23,75	79,75	143,82
	22,96	79,58	143,81
	23,84	78,68	144,11
	23,66	79,98	143,32
	23,90	79,65	143,97
	22,65	80,38	143,43
	21,77	79,16	144,33
Media	23,05	79,66	143,97
Desv. Típica	0,79	0,65	1,08

- ✓ Calcular el índice de compatibilidad para identificar si existe alguna contribución a la incertidumbre debida al sesgo. Para ello comprobar que :

$$IC = \frac{|V_{Ri} - \bar{x}_i|}{\sqrt{U_{VRI}^2 + \left(\frac{S_i}{\sqrt{n}}\right)^2}} \leq 2$$

En cuyo caso se puede considerar que no existen diferencias significativas.

Para ello, inicialmente hay que obtener la incertidumbre del material de referencia utilizado:

Tabla 25. Incertidumbres típicas del material de laboratorio

Material de laboratorio	Incertidumbre típica
Balanza METTLER AE200	0.06
Matraz de 500 ml.	0.15
Matraz de 50 ml.	0.06
Matraz de 25 ml.	0.04
Matraz de 10 ml.	0.025
Pipeta de 50 ml.	0.05
Pipeta de 25 ml.	0.03
Pipeta de 20 ml.	0.03
Pipeta de 10 ml.	0.1
Pipeta de 5 ml.	0.015
Pipeta de 2 ml.	0.01

La incertidumbre típica aportada por el material de laboratorio utilizado en la preparación de las disoluciones

se obtiene como la suma de los cuadrados de las incertidumbres típicas de cada instrumento:

$$u_{material}^2 = \sum_i u_i^2$$

Tabla 26. Incertidumbres típicas del material empleado en la preparación de los patrones

Concentración	Incertidumbre típica del material empleado
24 ppm	0.19
80 ppm	0.17
144.2 ppm	0.22

A su vez, habrá que considerar la incertidumbre que aporta al análisis el componente puro objeto de estudio. Para ello, se toma el intervalo máximo de incertidumbre y se aplica la siguiente fórmula:

$$u_{compuesto} = \frac{\text{máx. intervalo}}{\sqrt{\text{máx. intervalo}}} \rightarrow \text{para este caso, } u_{compuesto} = 1.73$$

Por último, se calcula la incertidumbre de la balanza analítica empleada en la elaboración de los patrones, ésta, vendrá dada en el certificado de calibración del equipo. Para la balanza analítica METTLER AE200 usada en este proyecto tiene una incertidumbre típica de 0.06 mg.

Para hallar la incertidumbre del valor de referencia se sigue el siguiente proceso:

- ✓ Se suman los cuadrados de todas las incertidumbres que intervienen en la elaboración.

$$u_{VR}^2 = u_{material}^2 + u_{compuesto}^2 + u_{balanza}^2$$

- ✓ Se calcula la incertidumbre expandida del valor de referencia tomando como factor de cobertura, $K = 2$.

$$U_{VR} = K \cdot u_{VR}$$

Tabla 27. Incertidumbres expandidas de los valores de referencia

Concentración	Incertidumbre expandida del valor de referencia
24 ppm	3.49
80 ppm	3.48
144.2 ppm	3.49

Tabla 28. Índices de compatibilidad obtenidos en la validación del método DTHFP-B

Método	Concentración	IC
DTHFP-B	24 ppm	0.27
	80 ppm	0.10
	144.2 ppm	0.07

Como en todos los casos $IC < 2$, no es necesario aplicar corrección a los resultados que se obtengan.

- ✓ Estimar la exactitud con alguna de las tres fórmulas referenciadas. Se escoge la fórmula de la exactitud y se obtienen los siguientes resultados:

Tabla 29. Exactitudes obtenidas en la validación del método DTHFP-B

Método	Concentración	Exactitud (%)
DTHFP-B	24 ppm	3.96
	80 ppm	0.42
	144.2 ppm	0.16

Cuanto más cercano a cero sea el valor resultante de la exactitud, quiere decir que, el valor medio de la secuencia obtenido más se acerca al valor de referencia.

- ✓ Calcular la precisión, a través del coeficiente de variación, y comprobar que no existen diferencias significativas entre los distintos puntos.

Tabla 30. Coeficientes de variación obtenidos en la validación del método DTHFP-B

Método	Concentración	CV (%)
DTHFP-B	24 ppm	3.44
	80 ppm	0.82
	144.2 ppm	0.75

Cuanto menor sea el coeficiente de variación mejor, porque quiere decir que la desviación típica será pequeña. Se establece que el coeficiente de variación debe ser menor del 5 % para darlo por válido.

2.1.4.5. Análisis de muestras problema

Una vez que ya se ha desarrollado el método, calibrado y validado, se pasa a analizar muestras problema del disolvente recuperado de las pruebas que se realizan en la planta piloto. Se trata de disoluciones preparadas en la propia planta, de concentración conocida y utilizadas en sus ensayos, por lo que se puede tomar como valor de referencia para comparar con los resultados obtenidos por cromatografía.

- Muestra 1: disolución de 130 ppm de DTHFP en disolvente con el método DTHFP-A.

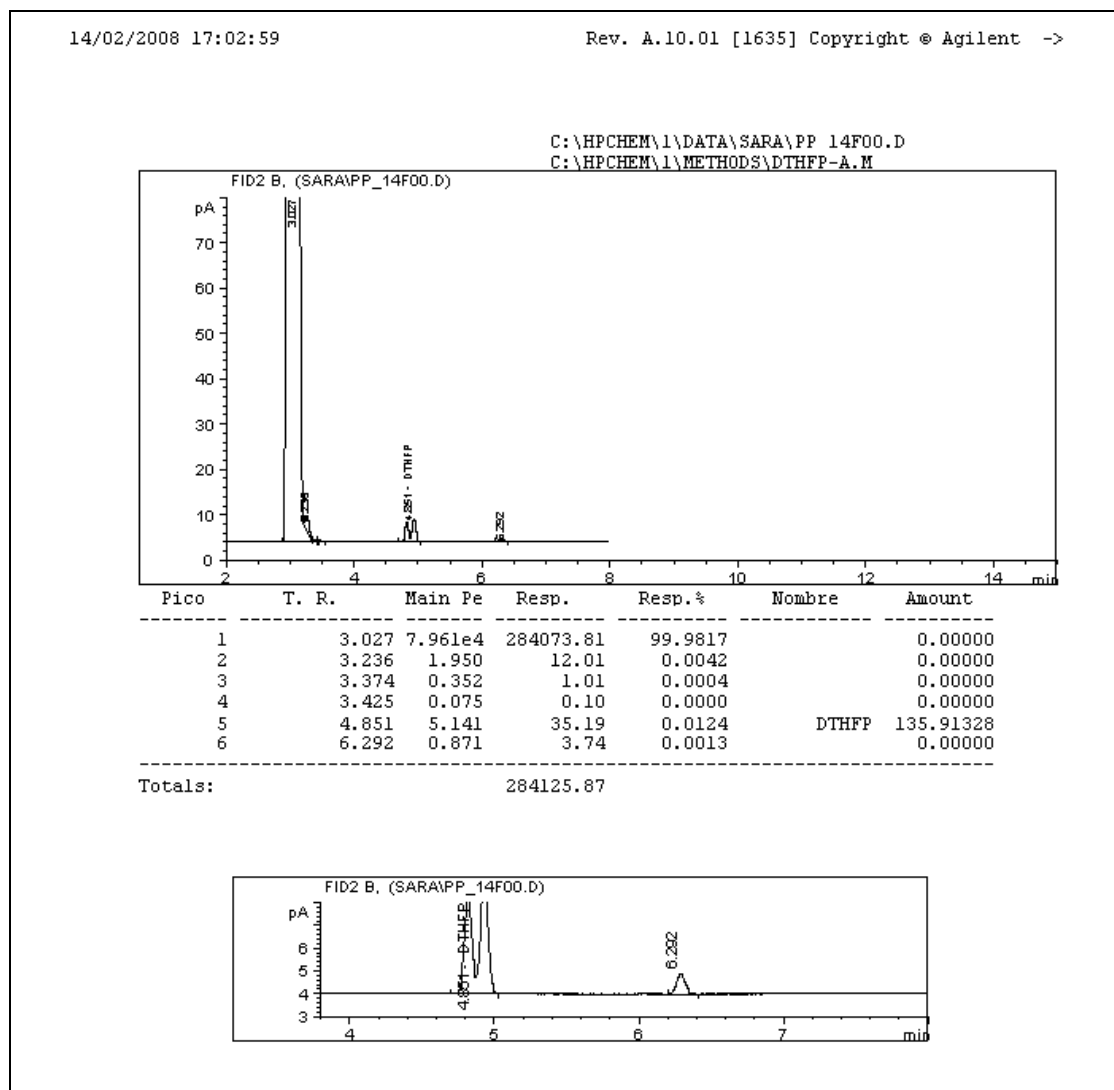


Figura 37. Informe de resultados de la muestra 1

- Muestra 2: disolución de 97 ppm de DTHFP en disolvente con el método DTHFP-B.

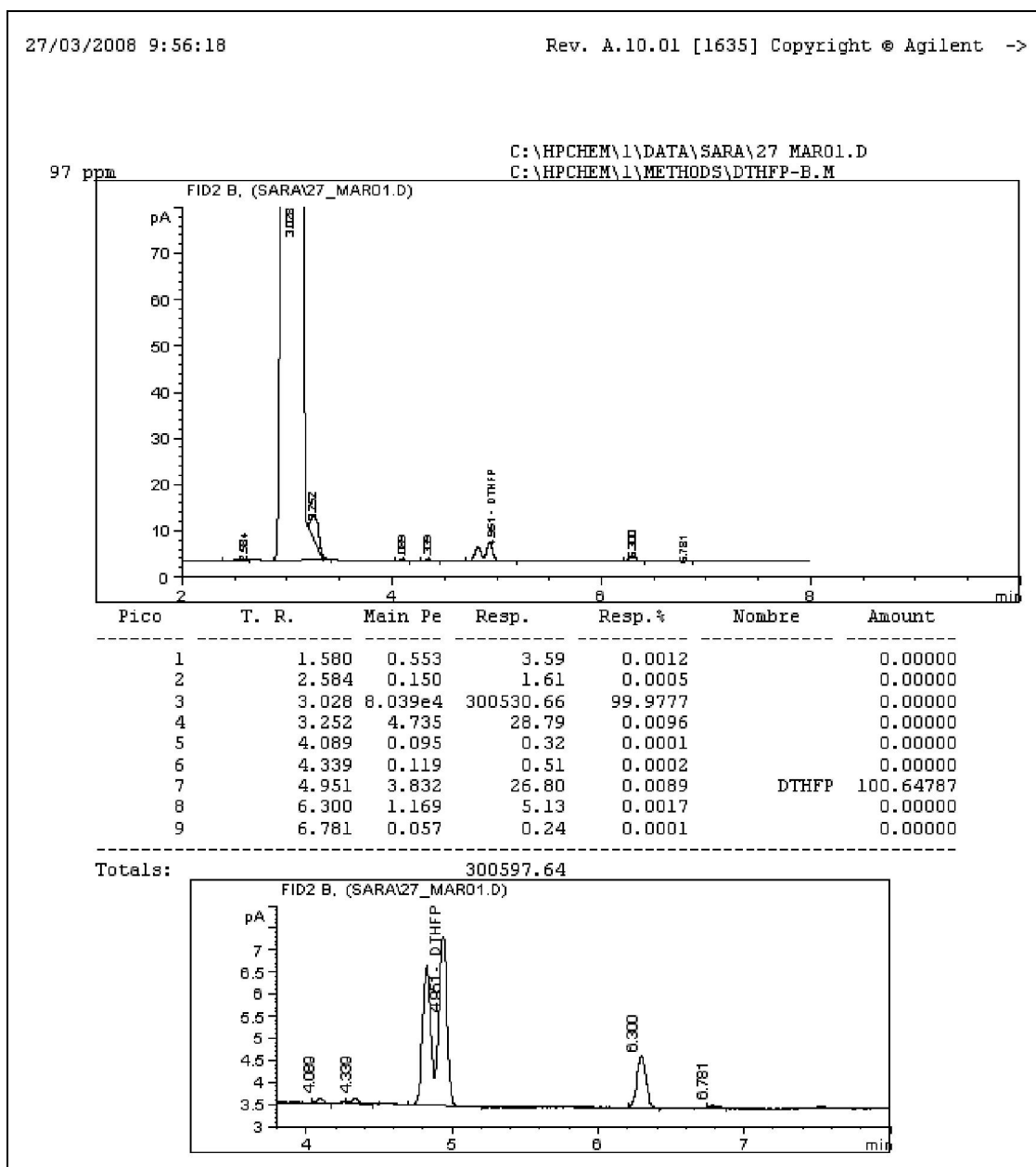


Figura 38. Informe de resultados de la muestra 2

En la tabla siguiente se muestra un resumen de los resultados obtenidos de las muestras problema:

Tabla 31. Resumen de los resultados de muestras problema

Muestra	Valor obtenido (ppm)	Valor de referencia (ppm)
Muestra 1	135	130
Muestra 2	100.6	97

2.2. Desarrollo del método de análisis por GC-FID para la determinación de DTHFP en el disolvente en el cromatógrafo de planta.

2.2.1. Definición del problema analítico

Se dispone de un cromatógrafo de gases con detector FID en la planta de fabricación de caucho. Este cromatógrafo dispone de una válvula de entrada de muestra de cinco vías, de las cuales solo se da uso a cuatro; una para la inyección manual a través de jeringas; otra que toma muestra de una botella presurizada en la que se ha introducido previamente una disolución patrón; una de baja presión procedente de la salida de la columna de acondicionamiento de disolvente; y, otra de alta presión procedente del tanque de disolvente seco.

2.2.2. Reactivos

✓ **Ciclohexano**

✓ **Tetrahidrofurano (THF)**

- Fórmula química: C_4H_8O
- Peso molecular: 72.11 g/mol
- Densidad: 0.89 g/ml
- Punto de ebullición: 65.5°C
- Presión de vapor: 0.173 bar a 20°C
- Color: incoloro
- Olor: acetona

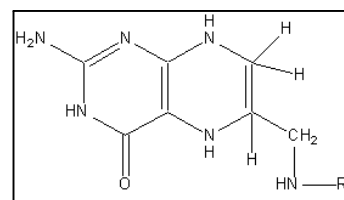


Figura 39. Molécula de THF

✓ 1,2- Dietoxipropano ó Propilenglicol dietiléter (DEP)

✓ 2,2- Di (tetrahidrofuril) propano (DTHFP)

2.2.3. Equipos

Este apartado del proyecto se ha realizado con un cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama como que se encuentra en la planta industrial.

El equipo está formado por un inyector automático, un horno en cuyo interior se coloca la columna seleccionada, el detector de ionización de llama, un sistema de integración y de tratamiento eléctrico de la señal y un registrador de la señal.

A su vez, el equipo debe contar con el aporte de gas portador (Helio), de aire y de hidrógeno para encender la llama del detector, y un suministro de nitrógeno para crear la atmósfera inerte que requiere dicha llama. Todos estos gases se encuentran en bombonas situadas en el exterior de la caseta en que se encuentra el cromatógrafo.

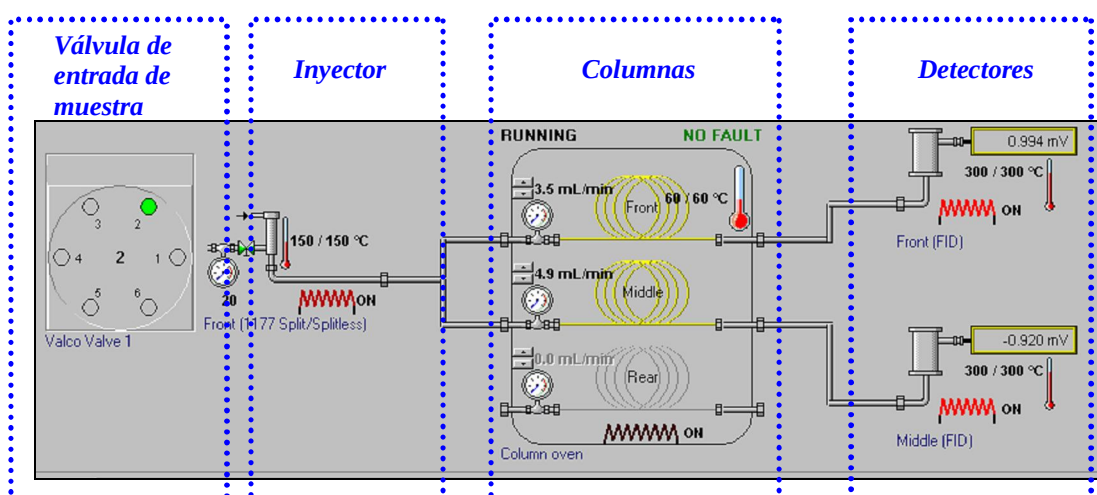


Figura 40. Disposición del cromatógrafo de gases

2.2.4. Desarrollo del método

Se parte de un método que ya estaba incorporado en la biblioteca de métodos del software del cromatógrafo (GALAXI). Lo que se busca es poder analizar con un mismo método los tres modificadores polares que se utilizan en la fabricación de los distintos cauchos hidrogenados. Además, con el mismo método, se podría analizar a su vez, un veneno que se genera en el proceso, que es el ciclopentadieno (Cp). Este último compuesto se forma como producto secundario de la hidrogenación del polímero precursor, y actúa como veneno de la reacción de polimerización porque consume catalizador de manera muy rápida. Además, el ciclopentadieno se acumula en el disolvente al ser recuperador, aumentando la concentración del veneno.

Este análisis es posible gracias a la disposición del equipo, que consta de tres columnas, una precolumna que realiza una separación previa de los componentes de la muestra, seguida de otras dos columnas que son las que realmente realizan el análisis.

- Columna front: es la columna encargada de retener el ciclopentadieno de una muestra para que seguidamente sea detectado en el detector front.

Tabla 32. Características de la columna front

Especificaciones de la columna	
Tipo de columna	WCOT Fused Silica
Fase estacionaria	CP-Sil 5 CB LOW BLEED/MS
Longitud de la columna	30 m
Diámetro interno	0.25 mm
Diámetro externo	0.39 mm
Película de relleno	1 µm
Máxima temperatura de operación admisible	325°C

- Columna middle: es la encargada de separar el THF, DEP y DTHFP de una muestra.

Tabla 33. Características de la columna middle

Especificaciones de la columna	
Tipo de columna	WCOT Fused Silica
Fase estacionaria	CP-Wax 52 CB
Longitud de la columna	30 m
Diámetro interno	0.25 mm
Diámetro externo	0.39 mm
Película de relleno	0.50 μ m
Máxima temperatura de operación admisible	250°C

- Precolumna: es capaz de retener THF, DEP y DTHFP pero deja pasar al Cp, de tal forma que, este último es el primero en salir, separado del resto de compuestos de la muestra, y pasa por la columna front en la que sí es retenido. Para ello, entre la precolumna y las columnas front y middle se encuentra una válvula que dirige el flujo de muestra que sale de la precolumna inicialmente a la columna front y cuando este ha terminado se cambia para que el flujo pase por la columna middle. La dirección de esta válvula se especifica en el método teniendo la posibilidad de programarla según las necesidades requeridas.

Tabla 34. Características de la precolumna

Especificaciones de la columna	
Tipo de columna	WCOT Fused Silica
Fase estacionaria	CP-Wax 52 CB
Longitud de la columna	15 m
Diámetro interno	0.25 mm
Diámetro externo	0.39 mm
Película de relleno	0.25 μm
Máxima temperatura de operación admisible	250°C

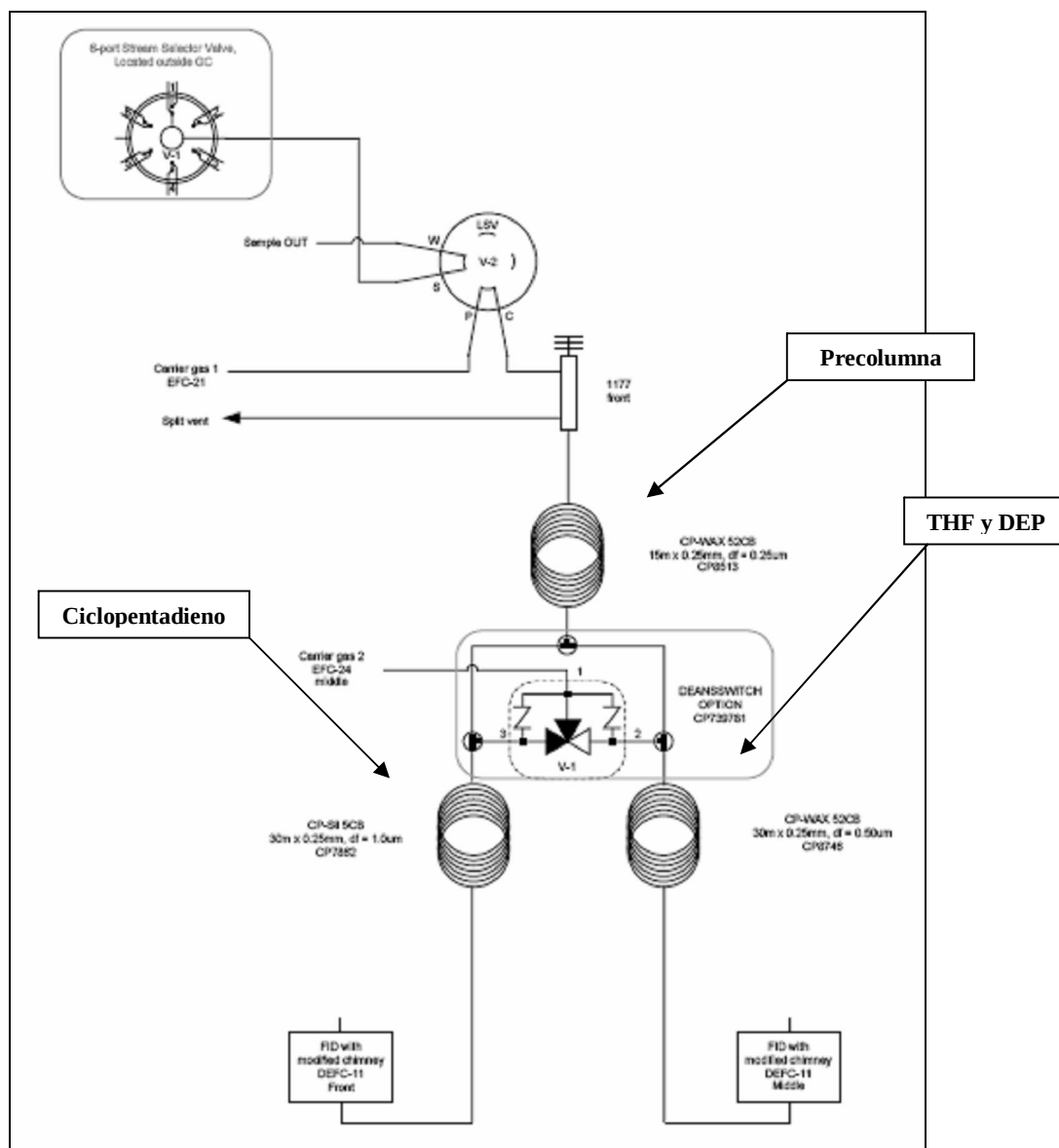


Figura 41. Disposición del conjunto de columnas del cromatógrafo de gases

2.2.4.1. Influencia de las temperaturas del inyector y de las columnas.

✓ Temperatura del inyector

Tabla 35. Temperaturas de ebullición de los compuestos involucrados

Componente	T^a de ebullición (°C)
Ciclohexano	81
Cp	42
THF	66
DEP	123.9
DTHFP	241

Inicialmente se sigue el criterio del método empleado en el cromatógrafo de gases del laboratorio por haber resultado satisfactorio; pero, el cromatógrafo no permite pasar de los 250°C. Esto es debido a la certificación que el cromatógrafo de gases ha tenido que pasar por estar situado en la planta de fabricación, se trata de un certificado ATEX. Para que este requerimiento se cumpla sin excepción, el propio cromatógrafo tiene puesto como límite superior de temperatura en el inyector de 280°C.

Definitivamente, se dejó una temperatura de 250°C en el inyector del equipo, ya que da resultados favorables de cara a los análisis ideados.

El certificado ATEX se trata de una serie de obligaciones, generalmente restricciones, que se imponen a las características del equipo debido al lugar que ocupa en la instalación. En el caso del cromatógrafo de gases que ocupa este proyecto, se encuentra situado en plena instalación de producción del caucho sintético, por lo que debe cumplir los requisitos para prevenir posibles incidentes, como podría ser, en este caso, un incendio.

✓ Temperatura del horno de las columnas

Se partió de un método ya creado, para analizar Cp, THF y DEP en el disolvente empleado en la fabricación de caucho hidrogenado, llamado *CALIBRACION*. De tal manera que, lo primero es localizar los componentes ya calibrados para no disiparlos entre los cambios que se hagan en el método.

Tabla 36. Intervalos de temperatura del hornodel método *CALIBRACION*

Ratio (°C/min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Tiempo acumulado (min)
Inicial	60	10	10
25	200	4.40	20

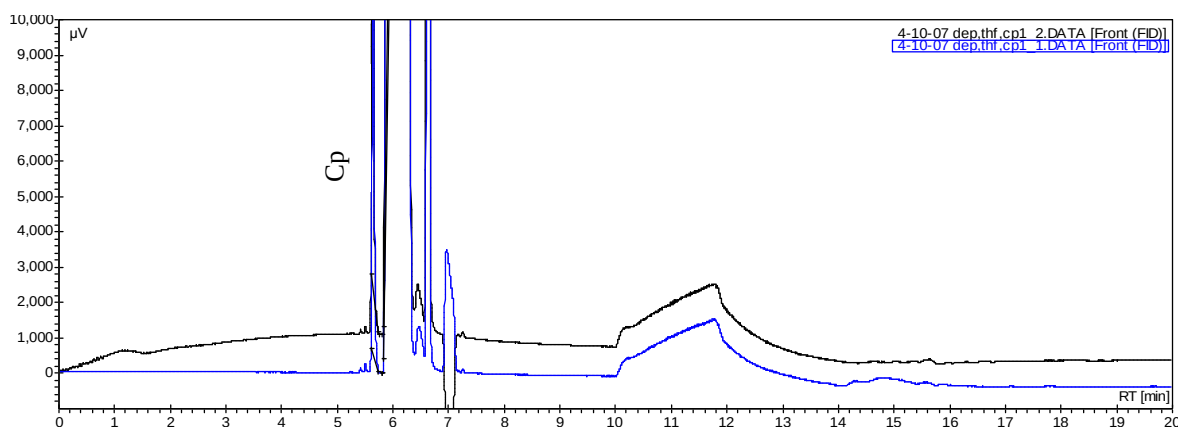


Figura 42. Cromatograma de la columna front de una disolución de Cp, THF y DEP con el método *CALIBRACIÓN*

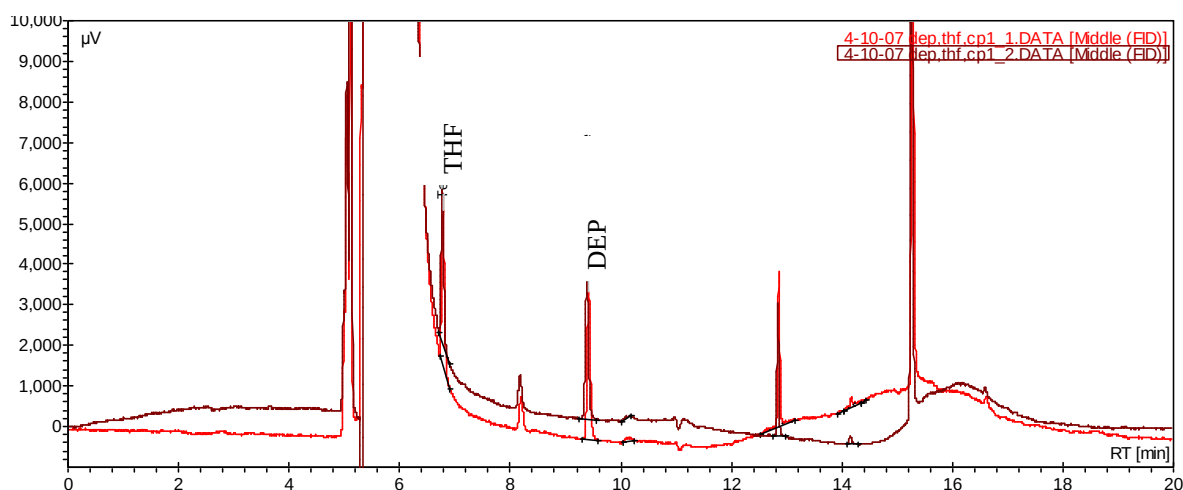


Figura 43. Cromatograma de la columna middle de una disolución de Cp, THF y DEP con el método *CALIBRACIÓN*

Tabla 37. Tiempos de retención del Cp, DEP y THF en el método CALIBRACION

	Ciclopentadieno	Dietoxipropano	Tetrahidrofurano
Tiempo de retención (min)	5.64	9.45	6.81

1

nuevo método, en que se realizarán las modificaciones, se llamará *CALIBRACION_DTHFP*.

Seguido, se pasa de tener una rampa de temperaturas que va desde 60°C hasta 200°C, se modifica haciendo una rampa en tres tramos, tomando como referencia, la temperatura de ebullición de los compuestos que intervienen.

Tabla 38. Intervalos de temperatura en el método CALIBRACION_DTHFP

Ratio (°C/min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Tiempo acumulado (min)
Inicial	70	3	3
20	120	3	8.50
20	200	6	18.50

Se analiza una disolución que contenga Cp, THF y DEP por un lado para ver como se mueven los tiempos de retención de los compuestos, y por otro lado, se analiza una disolución de 200 ppm de DTHFP aproximadamente, para compararlos y ver si es factible que todos los componentes se puedan analizar con un mismo método. Además, se sabe que se quedará retenido en la columna middle, por tener un comportamiento similar al DEP y saldrá por detrás del DEP, por ser más pesado que éste.

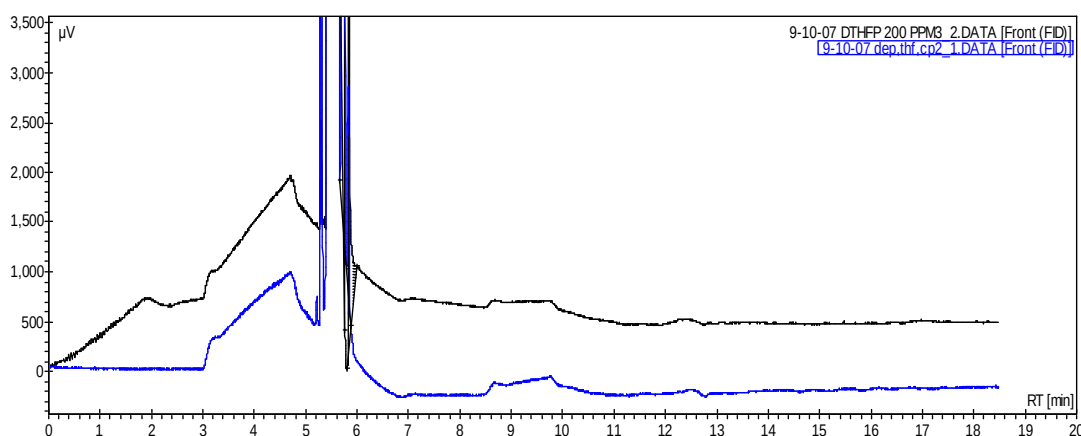


Figura 44. Comparación de un cromatograma de la columna front de una disolución de Cp, THF y DEP (azul) con otro de una disolución de DTHFP (negro) con el método CALIBRACIÓN_DTHFP

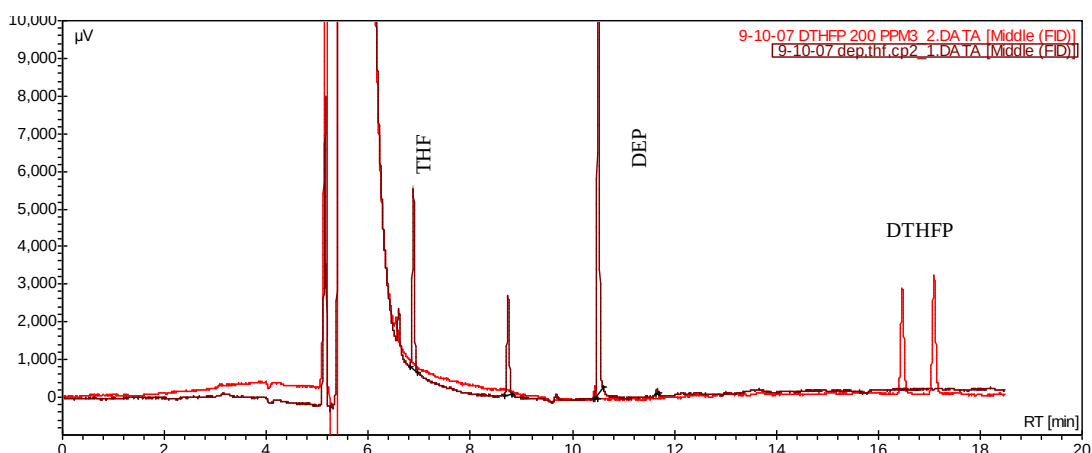


Figura 45. Comparación de un cromatograma de la columna middle de una disolución de Cp, THF y DEP (marrón) con otro de una disolución de DTHFP (rojo) con el método CALIBRACIÓN_DTHFP

Se sigue trabajando con las temperaturas del horno para tratar de mejorar los cromatogramas, especialmente el correspondiente a la columna front, que sale con muchas distorsiones, habrá que comprobar que no se queda DTHFP retenido en las columnas, y se tratará de acortar el tiempo de análisis.

Por una parte, se tratará de subir la temperatura hasta donde sea posible para acelerar el análisis y asegurarse que no se queda DTHFP retenido; pero por otra parte, se encuentra con una limitación, la temperatura límite que soportan las columnas y, que si se aumenta demasiado la temperatura, el pico del THF se incorporará al gran pico correspondiente al disolvente (ciclohexano) que sale delante de él. Por lo tanto, se disminuye la

temperatura inicial del análisis para que el THF se identifique bien y se aumenta la temperatura final para que el DTHFP salga primero. Haciendo un seguimiento del análisis anterior se obtienen que, el THF se detecta cuando la temperatura del horno llega a 100°C y el DEP cuando la temperatura del horno alcanza los 120°C, por ello, se toman estos valores como referencia para los siguientes cambios en la temperatura del horno.

Tabla 39. Intervalos de temperatura en el método CALIBRACION_DTHFP

Ratio (°C/min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Tiempo acumulado (min)
Inicial	50	4.00	4.00
15	120	0.40	7.73
50	230	6.30	16.63

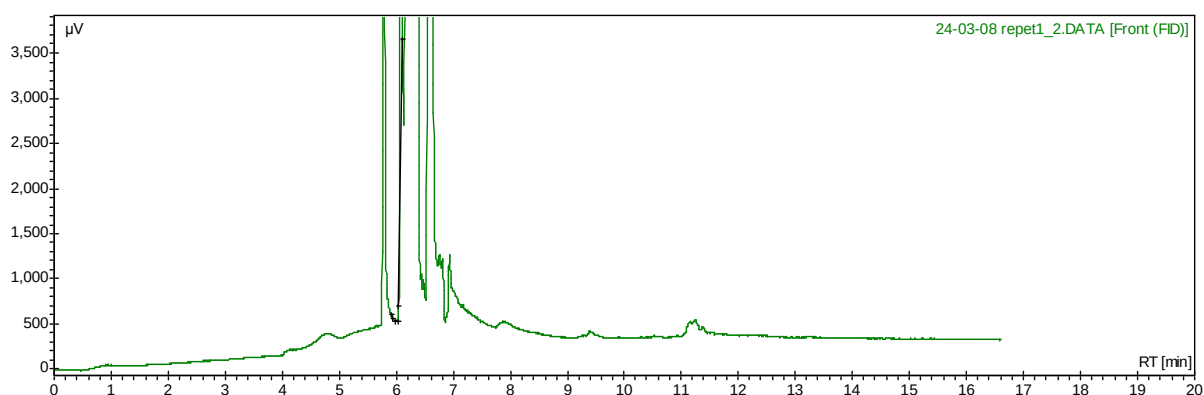


Figura 46. Cromatograma de la columna front de una disolución de Cp, THF y DEP con el método CALIBRACIÓN_DTHFP

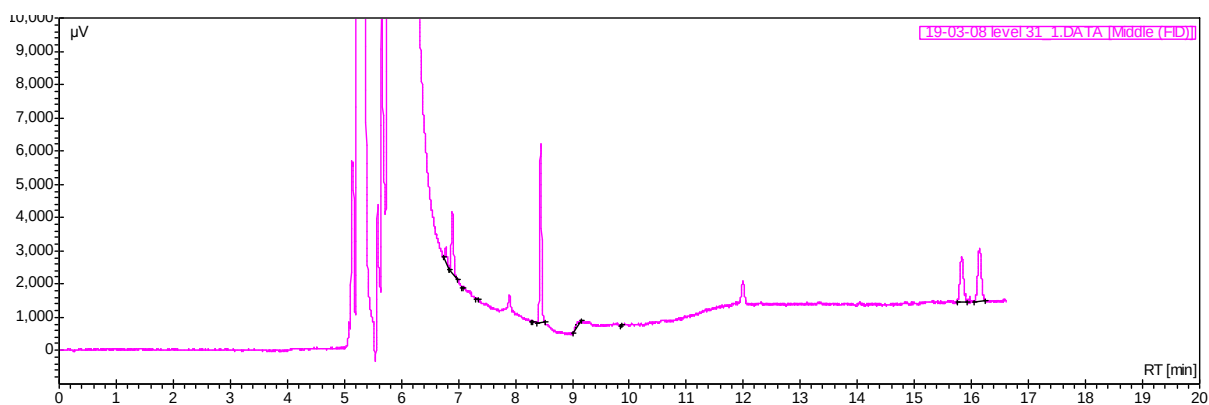


Figura 47. Cromatograma de la columna middle de una disolución de THF, DEP y DTHFP con el método CALIBRACIÓN_DTHFP

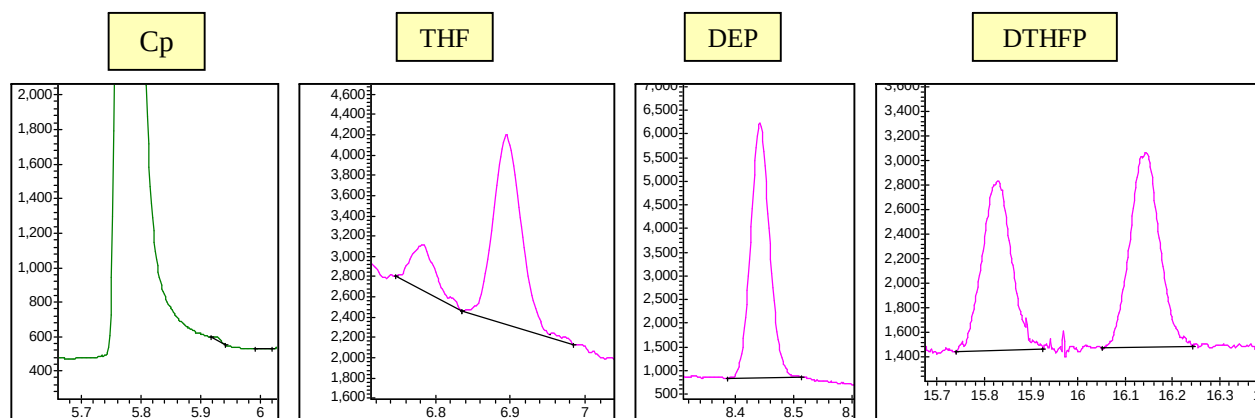


Figura 48. Los picos de los compuestos de interés obtenidos con los intervalos de temperaturas definitivos

Tabla 40. Tiempo de retención de los compuestos involucrados en el método CALIBRACION_DTHFP

Componente	Tiempo de retención (min)
Ciclopentadieno	5.9
Tetrahidrofurano	7.1
Dietoxipropano	8.8
Di (tetrahidrofuril) propano	15.8

El pico del THF no puede separarse más del pico que sale delante, correspondiente al ciclohexano, manipulando las temperaturas del horno porque la columna separa por polaridad, y, la polaridad del ciclohexano y del THF son muy similares. Por tanto, se retocarán otros parámetros para tratar de mejorar esta circunstancia.

2.2.4.2. Influencia de la presión en las columnas

Para intentar separar un poco más el pico del THF del pico del ciclohexano se disminuye la presión de la columna middle, se parte de una presión de 38 psi, que es la que tenía el método de partida y se disminuye a 30 psi. De esta manera, al disminuir la presión los picos de los componentes de la muestra tardarán más en salir. Los resultados obtenidos son los siguientes:

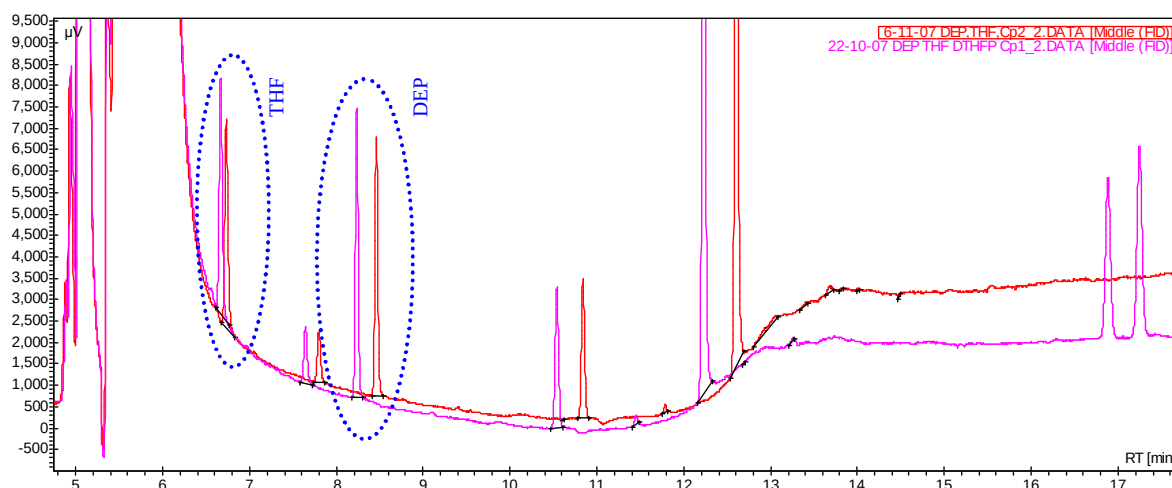


Figura 49. Comparación de unos cromatogramas de la columna middle de dos disoluciones que contienen THF y DEP con el método CALIBRACION_DTHFP con un apresión de 38 psi (rosa) y una presión de 30 psi (rojo)

Lo que se pretendía era alejar el pico del THF y apenas se nota diferencia respecto a ese pico con la modificación de la presión, por lo que se deja en 38 psi, y no se considera un parámetro relevante en el desarrollo del método de análisis, para este caso.

2.2.4.3. Influencia del ratio de split

El término split se refiere a la cantidad de muestra que tras entrar en el inyector del cromatógrafo sale por la purga porque tan solo es analizada una pequeña parte de ésta. Por ejemplo, si el ratio de split es de 10, quiere decir que de cada 10 partes que se desechan por el split, 1 parte entra al equipo.

Al aumentar el split se introduce menor cantidad de muestra en el cromatógrafo y, como consecuencia, los picos que salen en el cromatograma serán más estrechos.

Se aumenta el ratio de split desde 20, que tiene el método anterior, hasta 30 para que el gran pico del ciclohexano, que sale en el middle, sea más fino y, así, el pico del THF no salga en la rampa del ciclohexano. A su vez, también se pretende mejorar la resolución del pico del ciclopentadieno del cromatograma front.

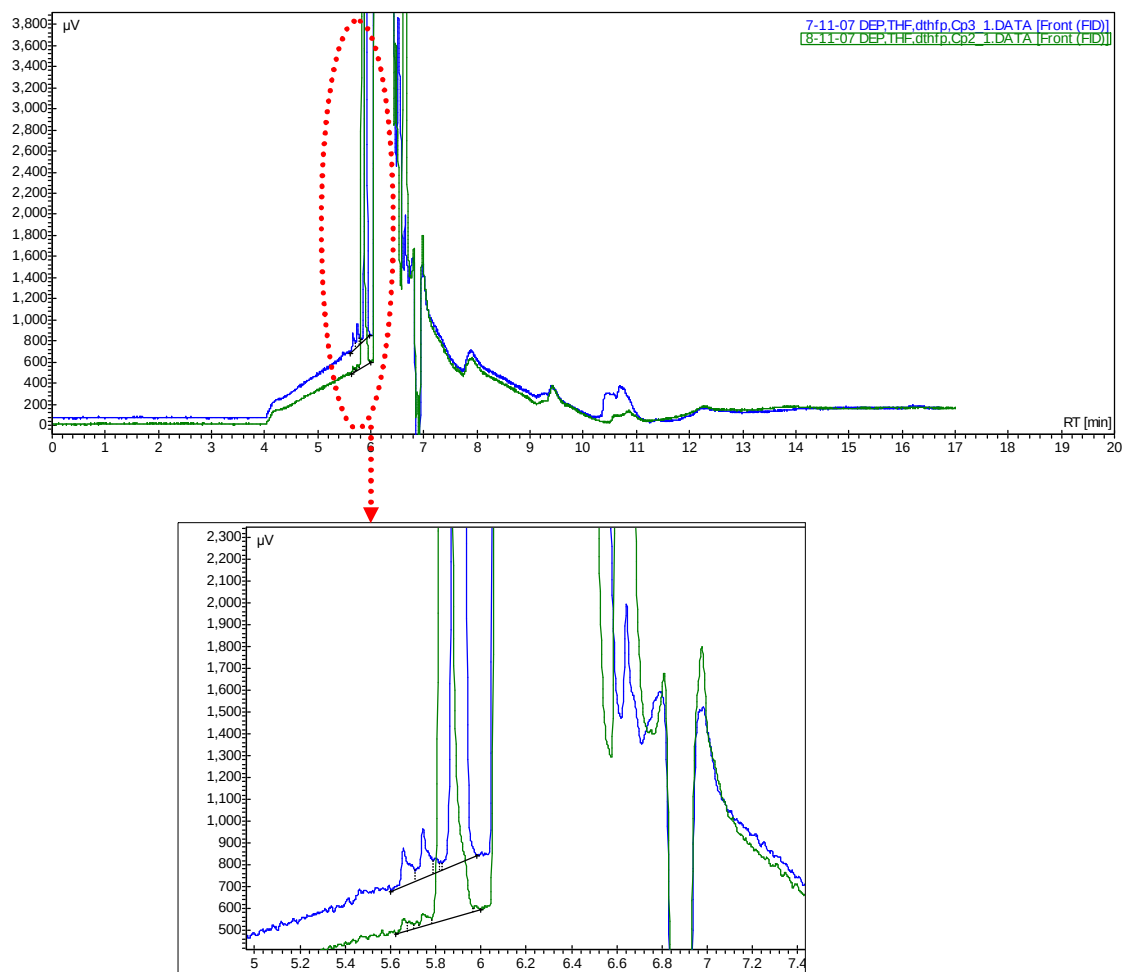


Figura 50. Comparación de los cromatogramas resultantes de la columna front de unas disoluciones que contienen Cp, THF y DEP con el método CALIBRACION_DTHFP con un ratio split de 20 (azul) y un ratio split de 30 (verde)

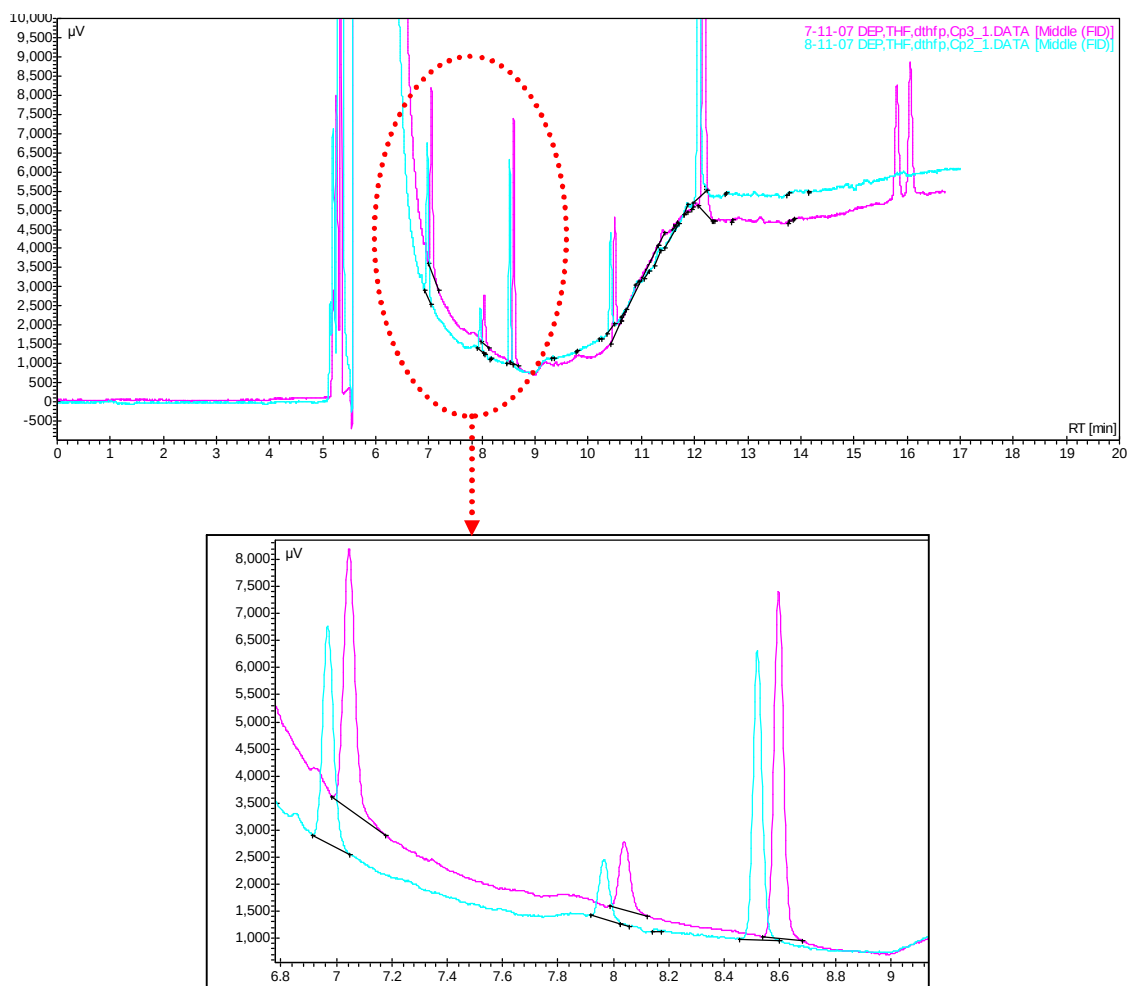


Figura 51. Comparación de los cromatogramas resultantes de la columna middle de unas disoluciones que contienen Cp, THF y DEP con el método CALIBRACION_DTHFP con un ratio split de 20 (rosa) y un ratio split de 30 (azul)

El aumento en el split no mejora la obtención del pico del THF pero sí que se ve cierta mejoría en la resolución del pico del ciclopentadieno. De modo que, se deja este ratio de split para el método definitivo.

2.2.4.4. Condiciones del método creado

2.2.4.4.1. Condiciones del instrumento

✓ Inyector

Inyector Front 1177 Split

Estado del split: ON

Ratio de split: 30

Temperatura: 250°C

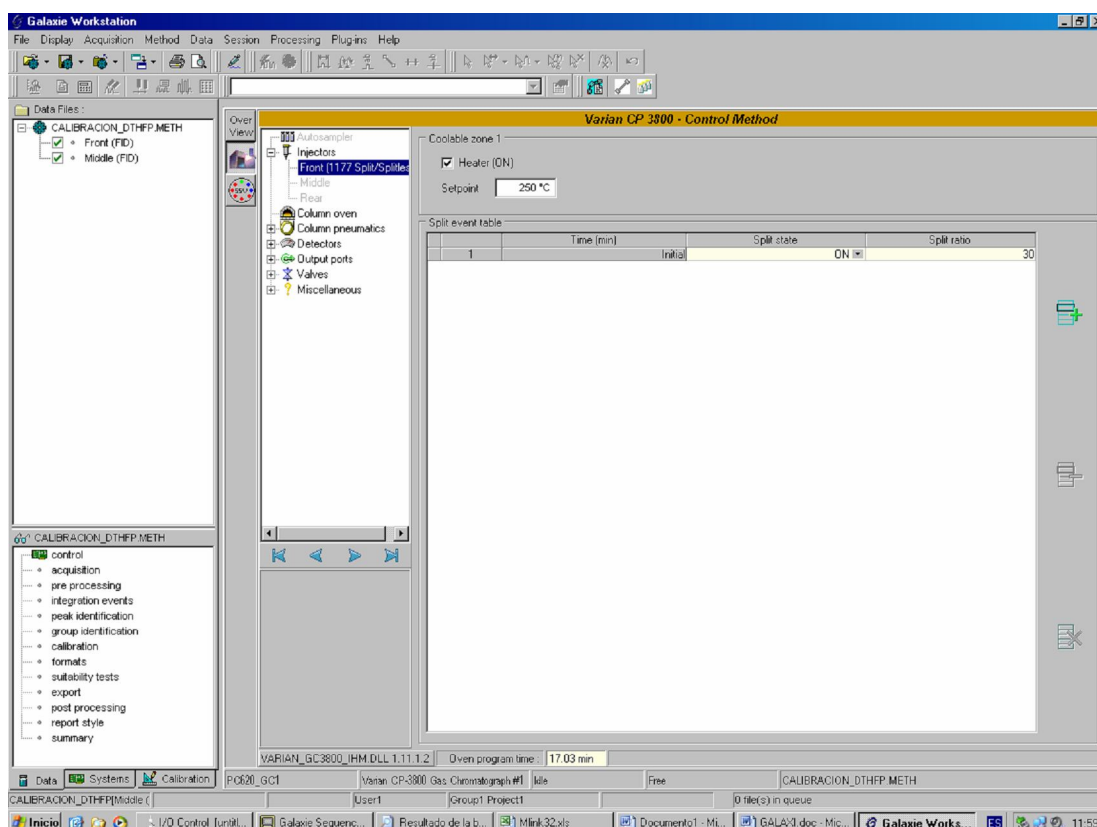


Figura 52. Pantalla del inyector en el software del cromatógrafo, GALAXI

✓ Horno de las columnas

T^a inicial: 50°C

Rampa

Rampa (°C/min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Tiempo acumulado (min)
	50	4	4
15	100	0.4	7.73
50	230	6.30	16.63
Tiempo total (min)			16.63

T^a final: 250°C

Tiempo de análisis: 17.03 min

Tiempo de equilibrio: 0.50 min

- Columna Front

Gas de carrier: Helio

Longitud: 45 m

Diámetro interno: 250 μm

- Columna Middle

Gas de carrier: Helio

Longitud: 30 m

Diámetro interno: 250 μm

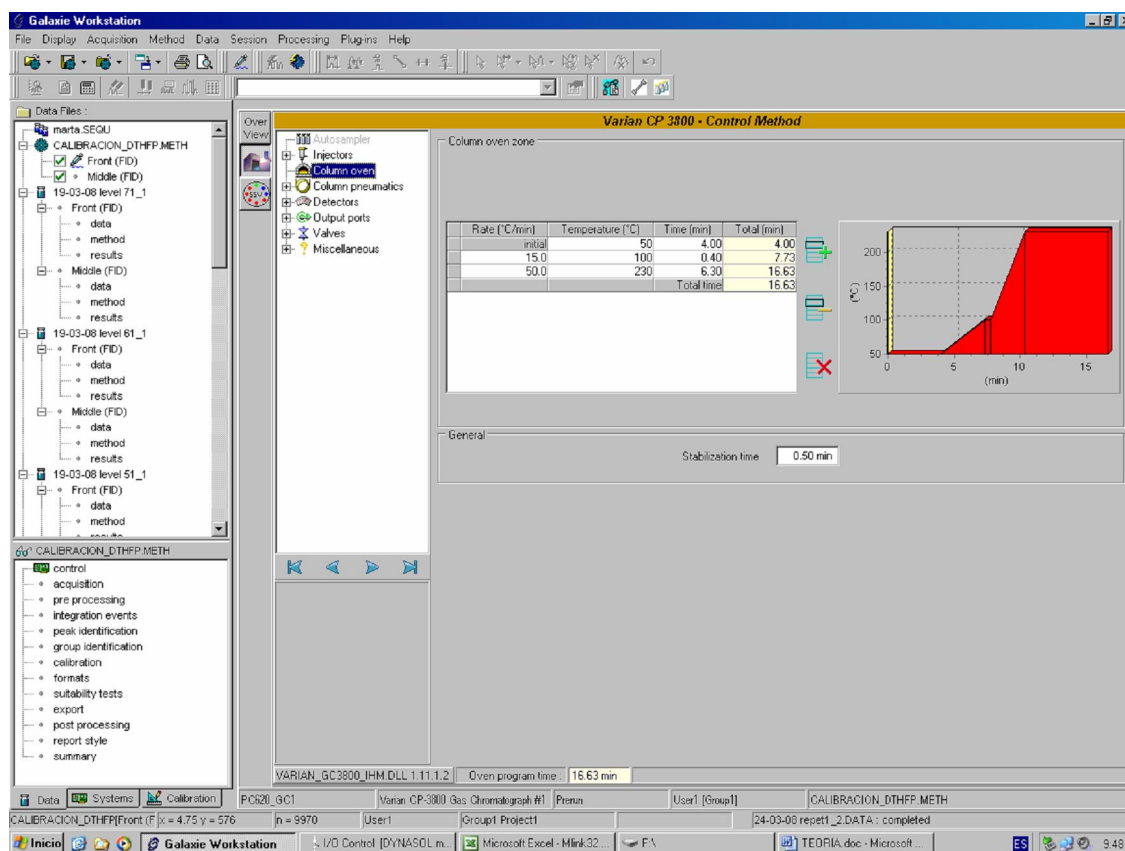


Figura 53. Pantalla del horno de las columnas en el software del cromatógrafo, GALAXI

✓ Presurización de las columnas

- Front

Presión inicial: 32 psi

Rampa

Rampa (°C/min)	Presión (psi)	Tiempo (min)	Tiempo total (min)
	32	10	10
		Tiempo total (min)	10

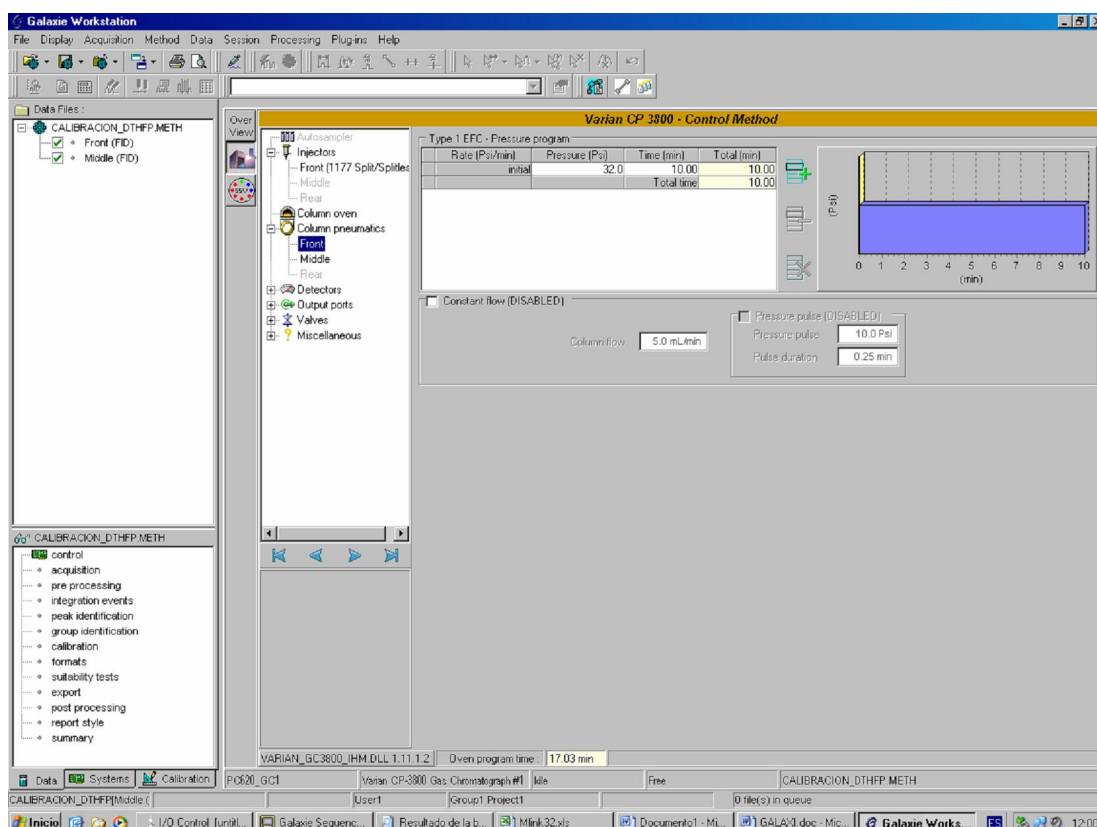


Figura 54. Pantalla del sistema neumático de la columna front en el software del cromatógrafo, GALAXI

- Middle

Presión inicial: 30 psi

Rampa

Rampa (psi/min)	Presión (psi)	Tiempo (min)	Tiempo total (min)
	30	0	0
2	30	10	10
		Tiempo total (min)	10

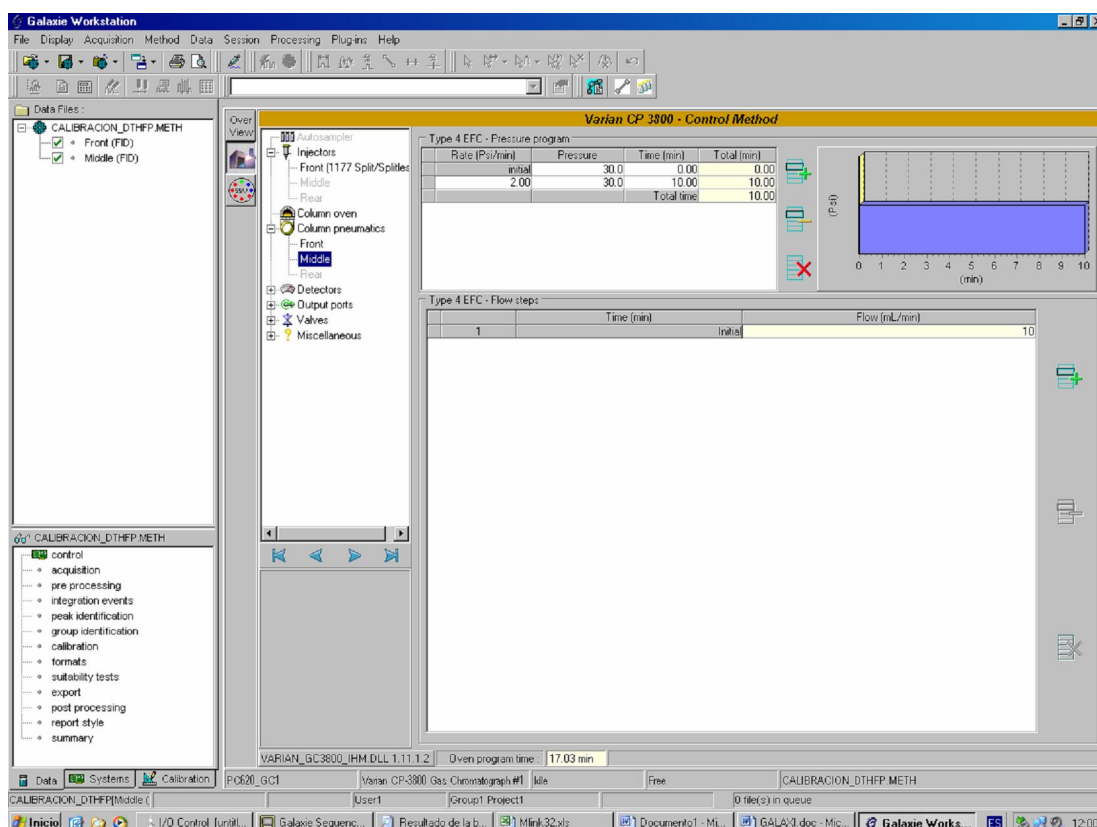


Figura 55. Pantalla del sistema neumático de la columna middle en el software del cromatógrafo, GALAXI

✓ Detectores

▪ Front

Detector front (FID)

Temperatura: 300°C

Flujo de hidrógeno: 30 ml/min

Flujo de aire: 300 ml/min

Modo: flujo makeup constante

Flujo makeup: 30 ml/min

Gas portador: helio

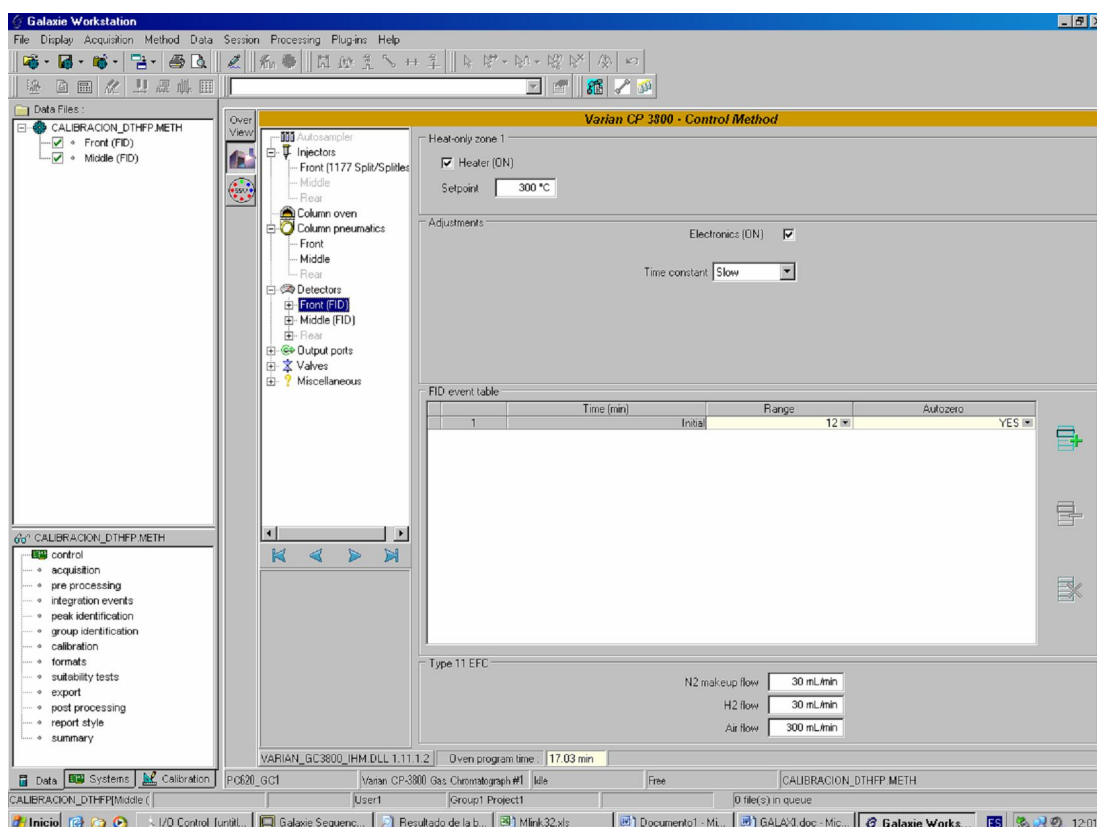


Figura 56. Pantalla del detector front en el software del cromatógrafo, GALAXI

- Middle
- Detector middle (FID)
- Temperatura: 300°C
- Flujo de hidrógeno: 30 ml/min
- Flujo de aire: 300 ml/min
- Modo: flujo makeup constante
- Flujo makeup: 30 ml/min
- Gas portador: helio

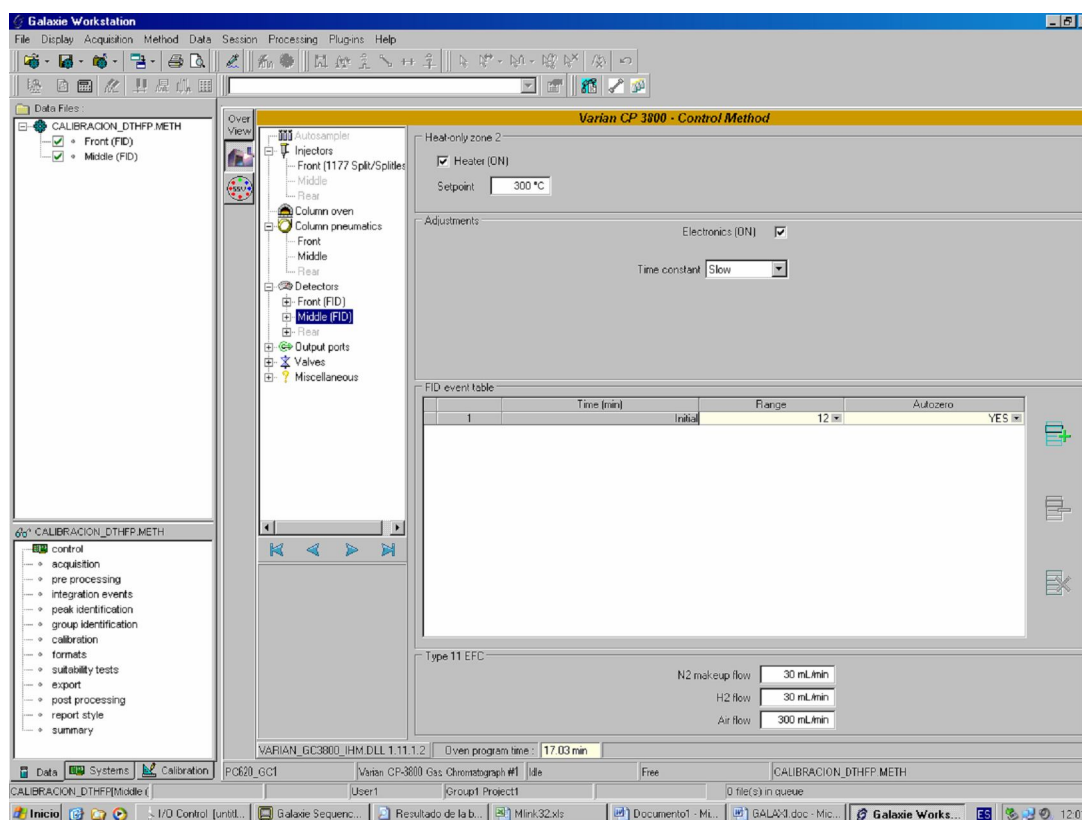


Figura 57. Pantalla del detector middle en el software del cromatógrafo, GALAXI

2.2.4.4.2. Eventos de integración

En este apartado, se especifica los intervalos en que el método debe integrar para obtener los resultados que se buscan, es decir, una vez localizado el tiempo de retención de cada compuesto, se define un intervalo alrededor de éste para que integre el pico de interés, y así evitar que tomen picos irrelevantes para el análisis que se quiera llevar a cabo.

Por ello, se definen los eventos de integración, tanto para el front, como para el middle, de manera independiente.

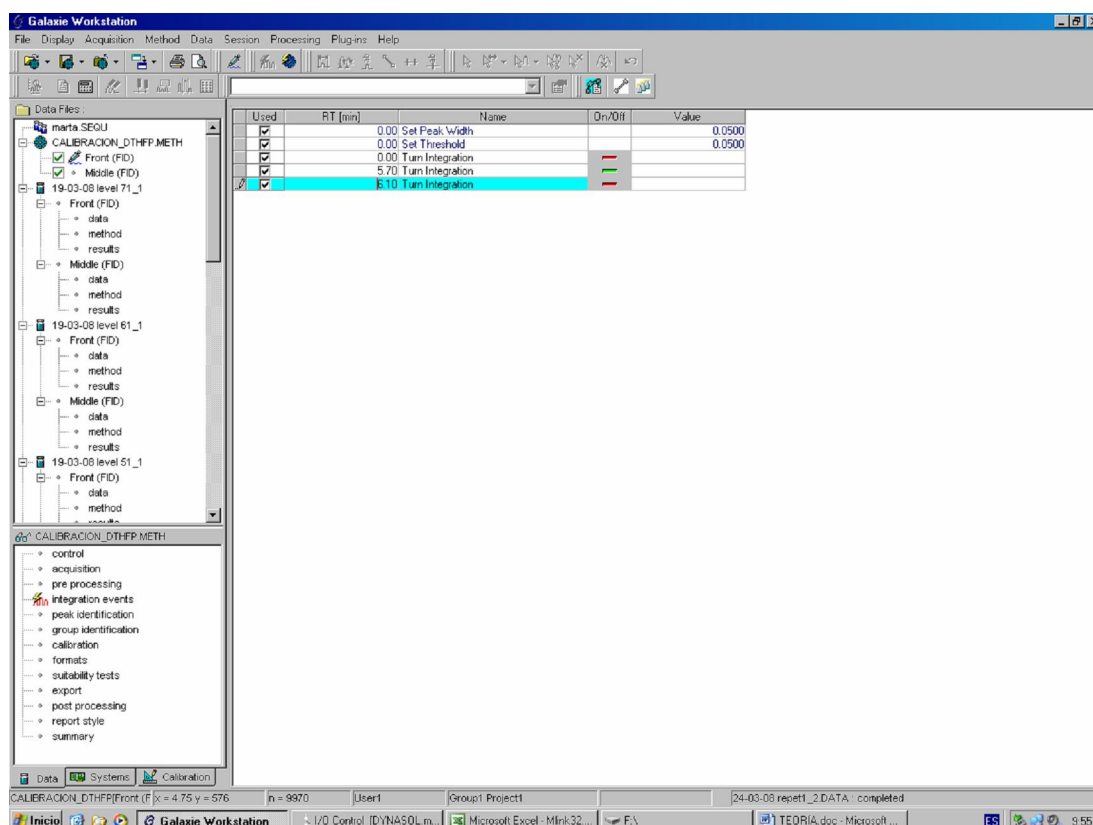


Figura 58. Pantalla de los eventos de integración del front en el software del cromatógrafo, GALAXI

En el front, se empieza a integrar en el minuto 5.70 minutos y deja de integrar en el minuto 6.10, con el fin de que identifique el pico del ciclopentadieno.

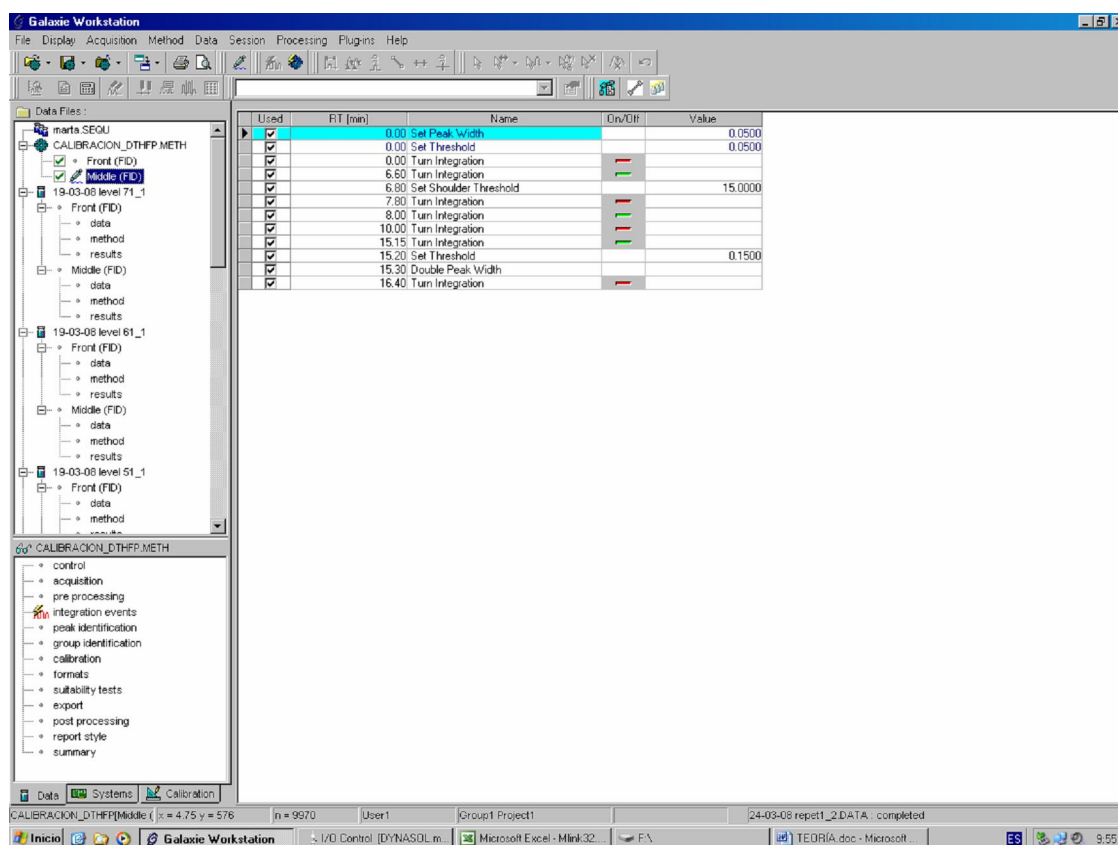


Figura 59. Pantalla de los eventos de integración del middle en el software del cromatógrafo, GALAXI

En el middle, comienza a integrar a los 6.60 minutos hasta el minuto 7.80 para abarcar el pico del THF, pero además se especifica que se trata de un hombro que sale del gran pico correspondiente al disolvente especificando que debe ser superior a 15, de manera que no tome el pequeño pico que sale delante de éste y se obtengan resultados erróneos.

Seguidamente, se vuelve a integrar a los 8 minutos hasta el minuto 10, donde quedará contenido el pico del DEP.

Por último, se vuelve a abrir un intervalo de integración que valla desde el minuto 15.15 hasta el minuto 16.40. De esta forma, se descarta todo el ruido y pico que se encuentran entre el pico del DEP y los picos del DTHFP porque no interesan. A su vez, dentro de este intervalo, se detalla que encontrará un doble pico a la altura del minuto 15.30 y que, a partir del minuto 15.20, el límite de integración sea de 0.15, de tal manera que, no integre el ruido que sale en los resultados pero sí los picos del compuesto.

2.2.4.4.3. Identificación de picos

En este punto, es en que se detallan los compuestos que quieren identificarse y el tiempo de retención a los que saldrán por el detector, por ello, se completa este apartado para el front y para el middle.

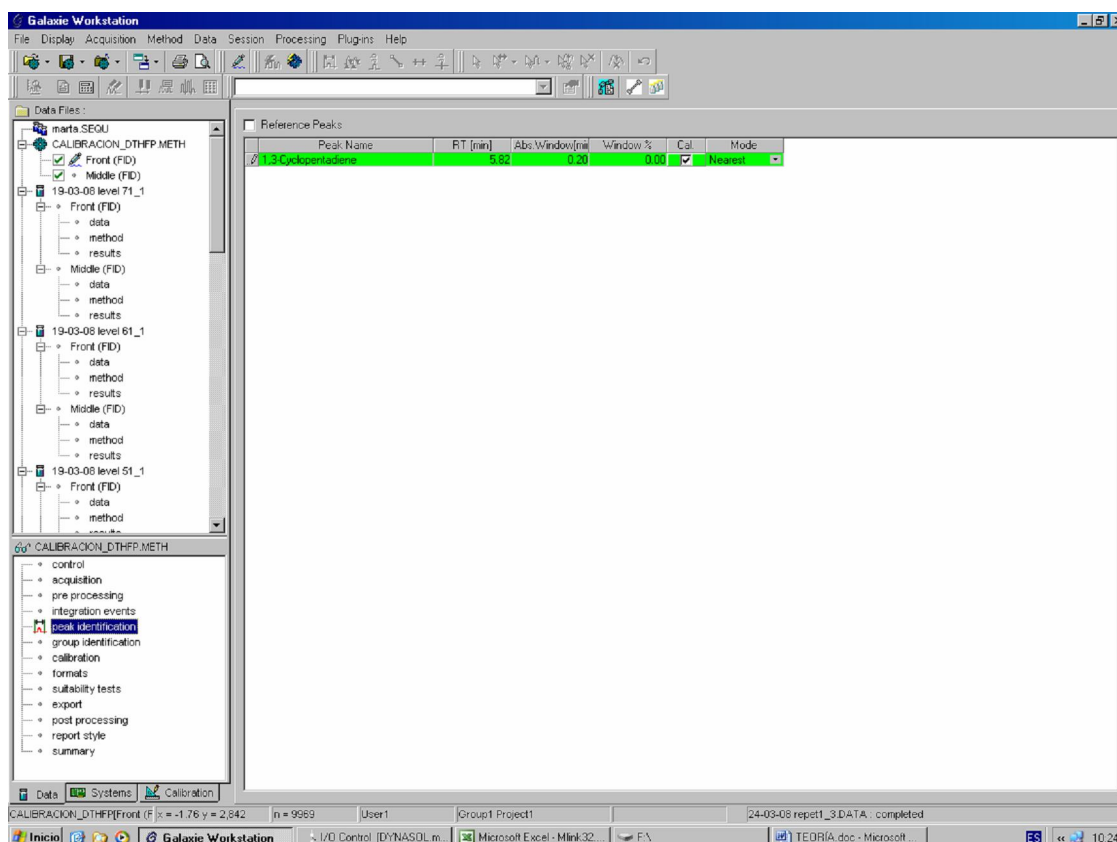


Figura 60. Pantalla de la identificación de picos del front en el software del cromatógrafo, GALAXI

Por el detector front, saldrá el ciclopentadieno sobre el minuto 5.82, y con el tick del recuadro de la columna *Cal.*, se detalla que, posteriormente, se procederá a cuantificar a través de un calibrado.

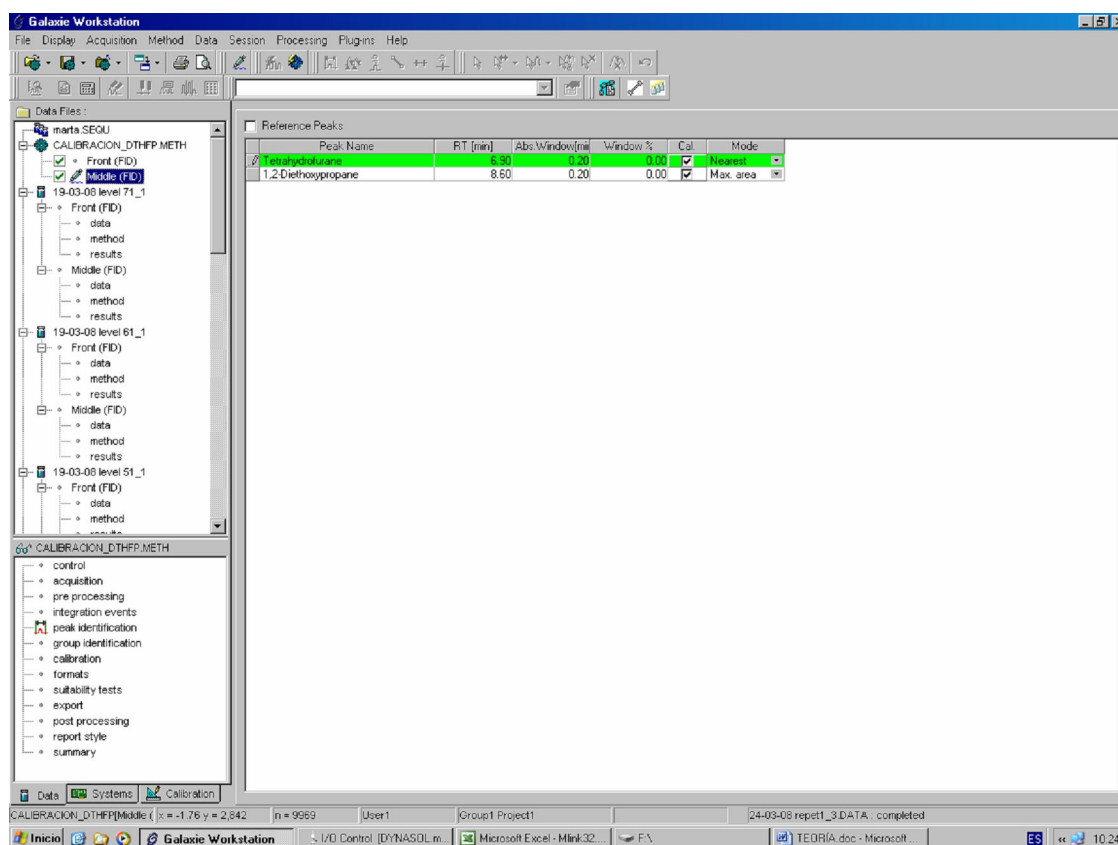


Figura 61. Pantalla de la identificación de picos del middle en el software del cromatógrafo, GALAXI

Por el detector middle, saldrán el THF sobre el minuto 6.90 y el DEP aproximadamente en el minuto 8.60, y con el tick del recuadro de la columna *Cal.*, se detalla que, posteriormente, se procederá a cuantificar los dos compuestos a través de un calibrado.

2.2.4.4.4. Identificación de grupos

Cuando lo que se pretende es cuantificar un grupo de picos juntos, se completará este apartado. En este caso, tan solo es necesario para la identificación de los dos picos del DTHFP, por lo tanto, en el detector middle.

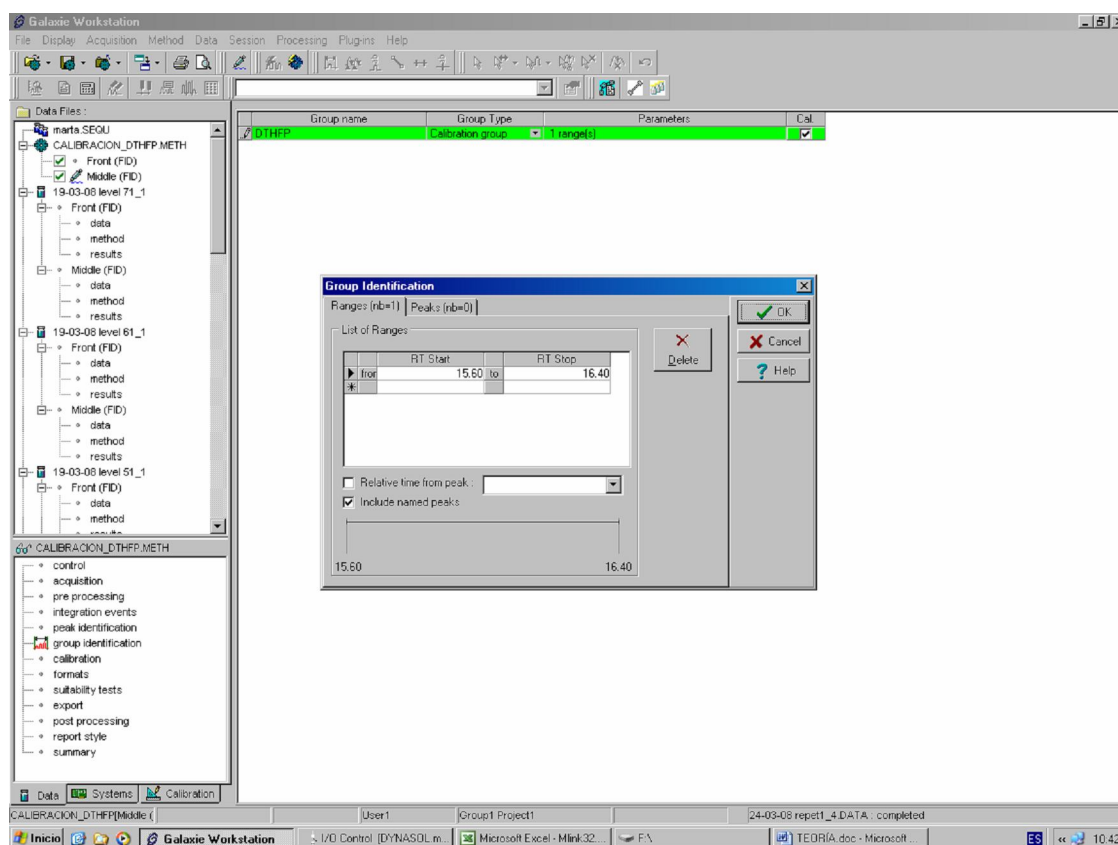


Figura 62. Pantalla de la identificación de grupos del middle en el software del cromatógrafo, GALAXI

Por el detector middle, saldrán un grupo de picos que deben integrarse entre el minuto 15.60 hasta el minuto 16.40, cuya denominación es DTHFP.

2.2.4.4.5. Calibración

Para realizar la calibración del método desarrollado es necesario realizar dos calibraciones, una para cada columna, por lo tanto, es necesario calibrar el ciclopentadieno, y por otro lado el THF, DEP y DTHFP. Para ello, para el Cp se utiliza la misma calibración que el método de partida, únicamente, modificando el tiempo de retención desde 5.64 minutos hasta 5.9 minutos.

Por otro lado, se preparan disoluciones patrón que contengan una concentración conocida de THF, DEP y DTHFP para calibrar la columna middle. Debe calibrarse con las mismas disoluciones porque el software calibra los componentes que localiza cada detector a la vez.

El proceso que se llevó a cabo se muestra a continuación:

- a) Primero se preparan las disoluciones que se utilizarán de patrones para el calibrado:

Tabla 41. Tabla de calibración del middle del método CALIBRACION_DTHFP

Componente	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5	Nivel 6	Nivel 7
THF	25.95	43.25	58.98	96.30	117.96	157.28	196.6
DEP	67.36	112.27	153.10	255.16	306.20	408.26	510.3
DTHFP	54.18	90.30	123.14	205.23	246.23	328.37	410.4

- b) Se analizan las siete disoluciones con el método CALIBRACION_DTHFP que se ha desarrollado obteniendo los siguientes cromatogramas:

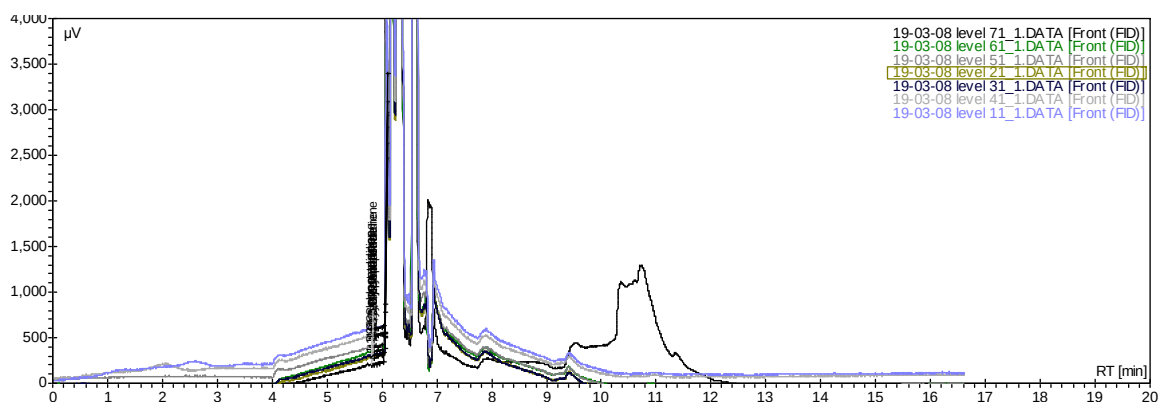


Figura 63. Cromatogramas resultantes en el front de las disoluciones patrón con THF, DEP y DTHFP

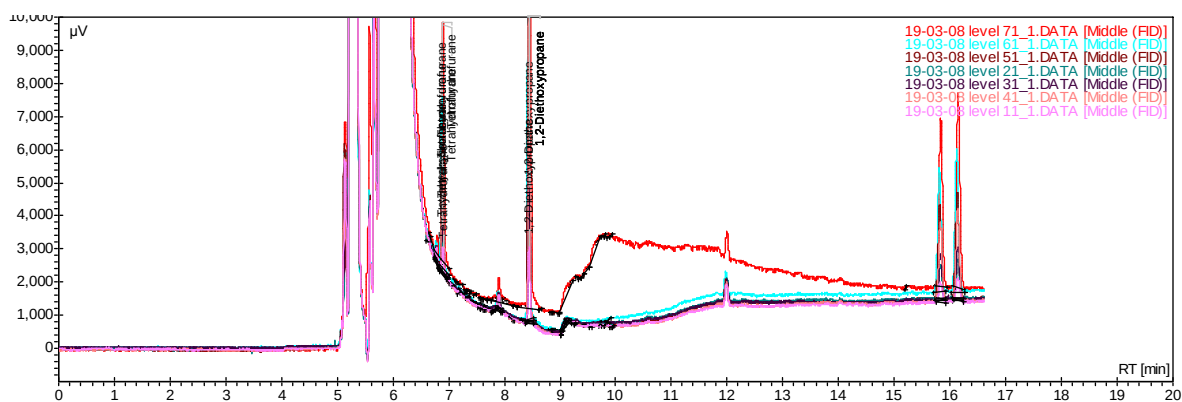


Figura 64. Cromatogramas resultantes en el middle de las disoluciones patrón con THF, DEP y DTHFP

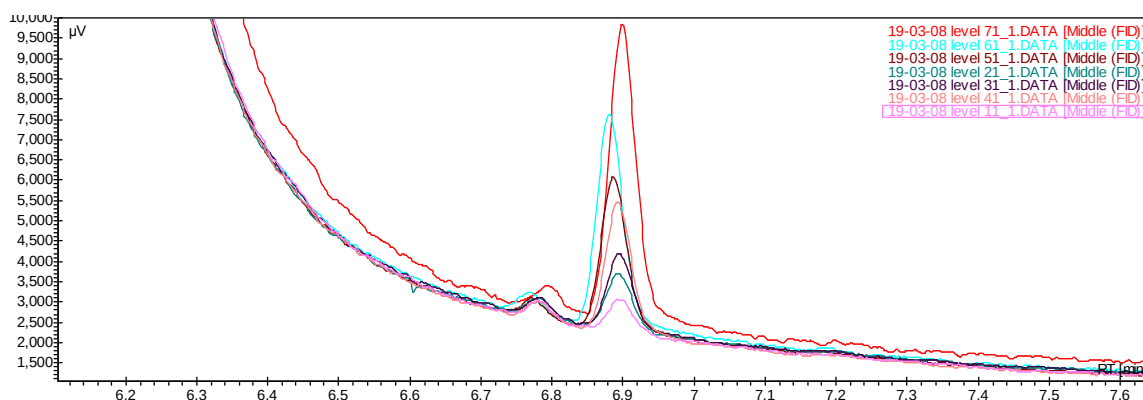


Figura 65. Picos de THF en los cromatogramas de middle obtenidos de las disoluciones patrón

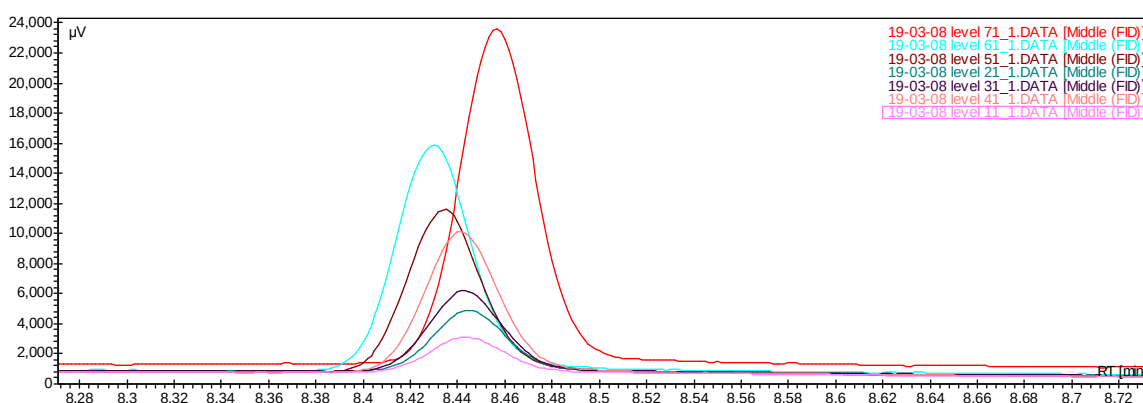


Figura 66. Picos de DEP en los cromatogramas de middle obtenidos de las disoluciones patrón

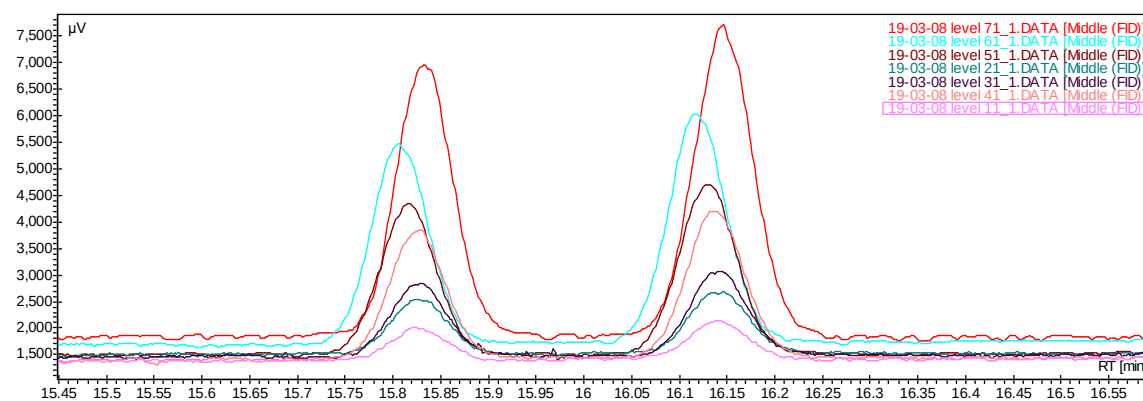


Figura 67. Picos de DTHFP en los cromatogramas de middle obtenidos de las disoluciones patrón

c) Se reprocesan los cromatogramas para generar las curvas de calibrado de cada compuesto:

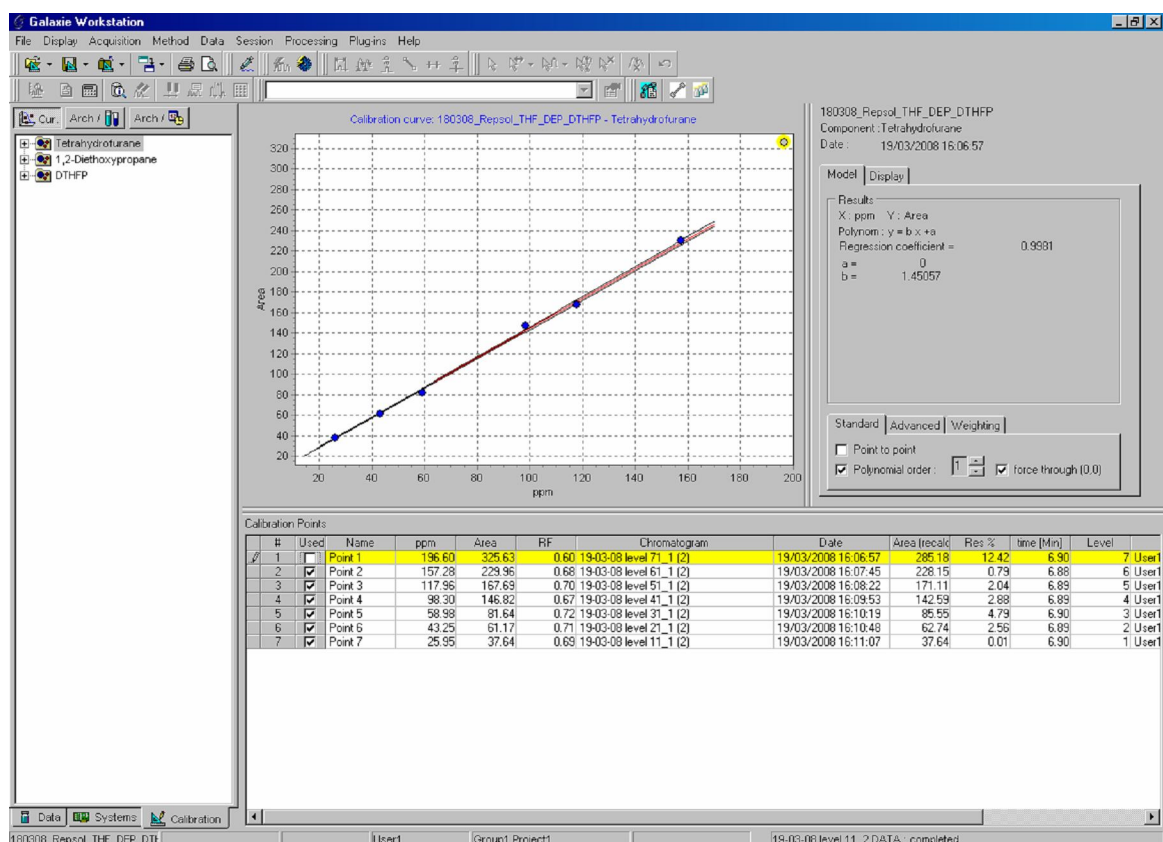


Figura 68. Pantalla del calibrado del THF en el software del cromatógrafo, GALAXI

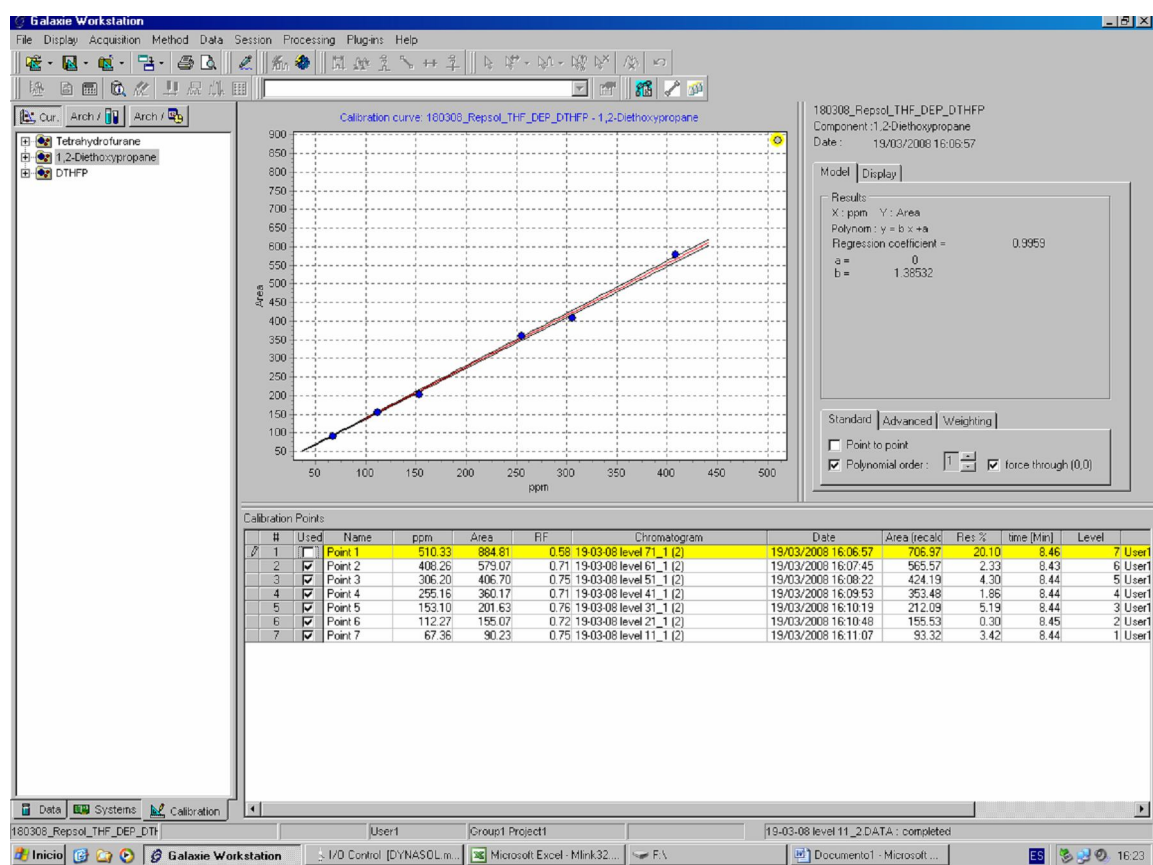


Figura 69. Pantalla del calibrado del DEP en el software del cromatógrafo, GALAXI

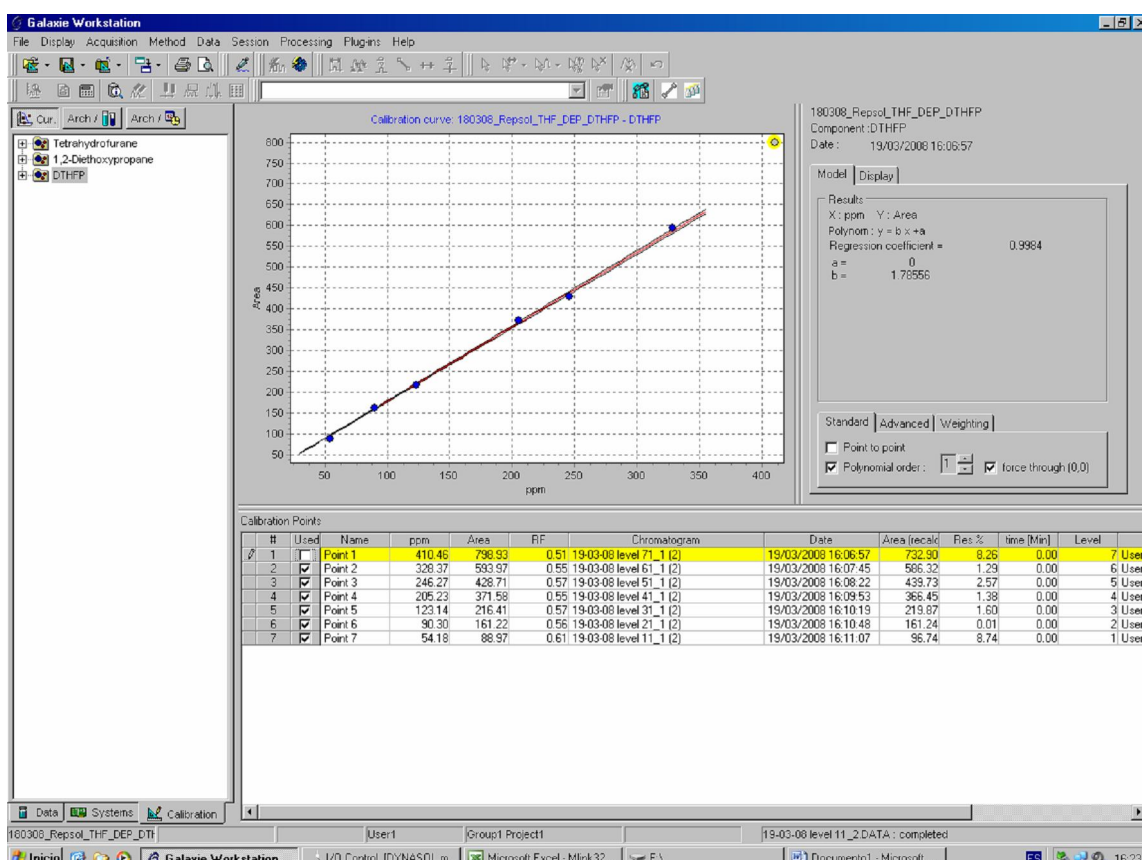


Figura 70. Pantalla del calibrado del DTHFP en el software del cromatógrafo, GALAXI

2.2.5. Repetibilidad del pinchazo manual

Como todos los análisis llevados a cabo hasta este momento en el cromatógrafo de gases situado en planta se han realizado mediante el pinchazo manual de las muestras mediante jeringa, se va a hacer una prueba de la repetibilidad de este tipo de inyección.

Para ello, se procede a inyectar una jeringa de 12 ml. por el vial de entrada y en la secuencia se detalla que se realicen seis análisis seguidos de la misma muestra, y, seguidamente, se estudian los resultados obtenidos.

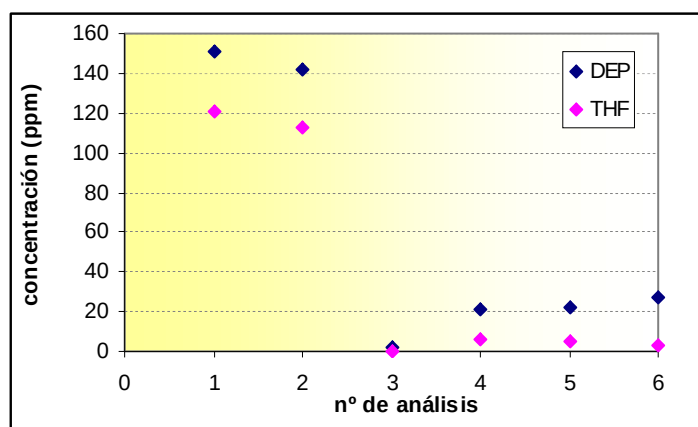


Figura 71. Evolución de la concentración de cada compuesto a lo largo de los 6 análisis consecutivos

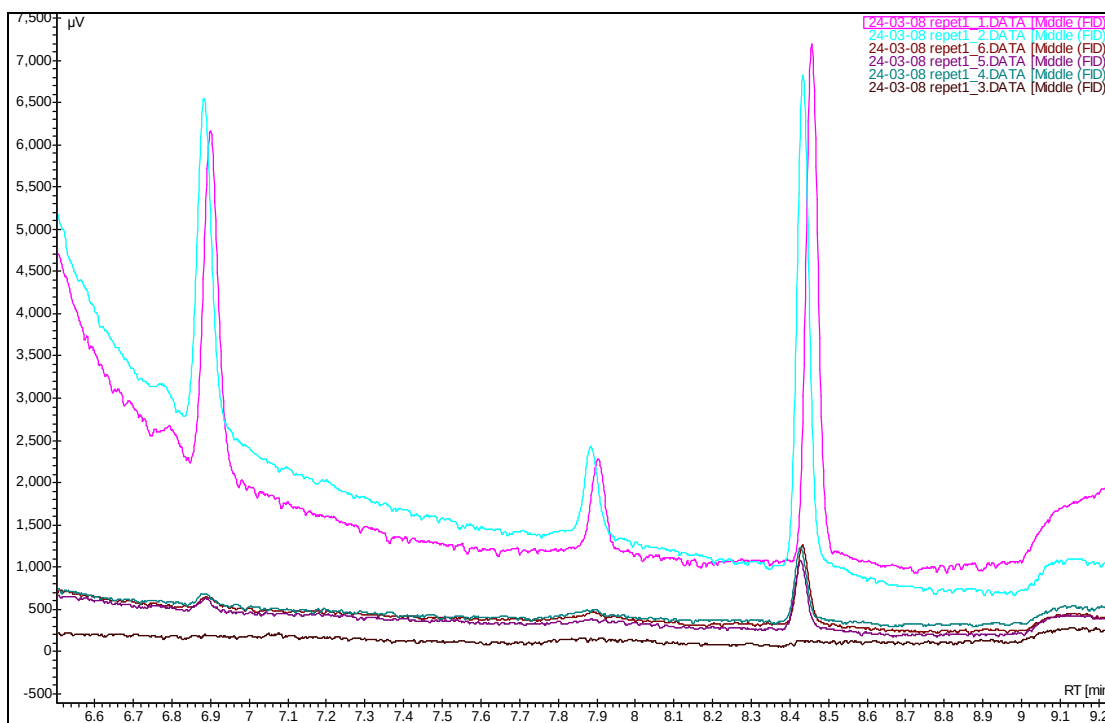


Figura 72. Evolución de los picos de cada compuesto a lo largo de los 6 análisis consecutivos

A la vista de los resultados obtenidos, se toma la decisión de que el resultado que se da como válido cuando se realiza un pinchazo manual es el primero, porque en los sucesivos análisis va disminuyendo la concentración de los componentes como si el equipo se quedara sin muestra, dando valores erróneos.

2.2.6. Análisis de muestras problema

Se analizarán diferentes muestras de disolvente, de manera que, se compruebe la correcta localización y cuantificación de los distintos compuestos sujetos a estudio en el método creado. Se recurrirá a diferentes muestras porque en el momento en que se llevó a cabo la producción del producto Calprene H86230 no se pudieron realizar.

- Muestra problema 1

Se analiza una muestra de disolvente procedente del tanque de seco del disolvente empleado en la producción de caucho hidrogenado, que no es el de interés en este trabajo. De esta muestra se conoce que tiene una concentración de Cp de 107 ppm porque previamente se analizó en el cromatógrafo de gases del laboratorio, resultado que se tomará como referencia.

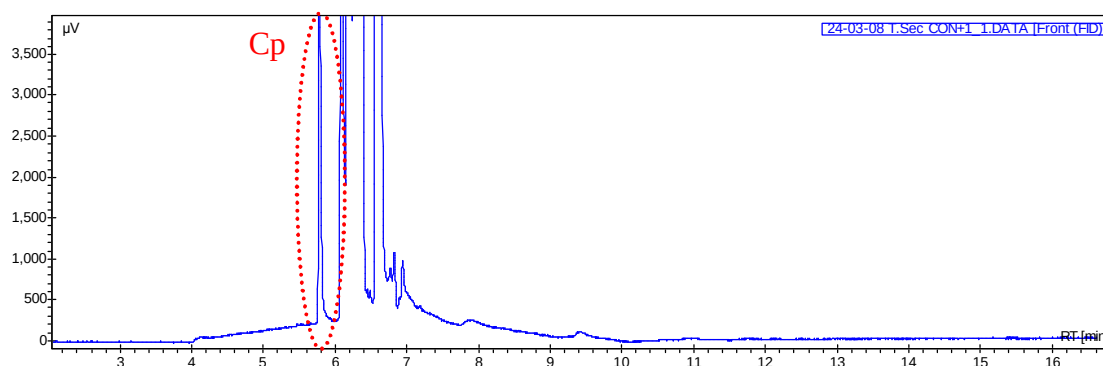


Figura 73. Cromatograma de una muestra de disolvente con Cp

Tabla 42. Resultado obtenido de una muestra de disolvente con Cp

Nombre	Tiempo [Min]	Concentración [ppm]	Concentración de referencia (ppm)
Ciclopentadieno	5.78	98.90	107

- Muestra problema 2

Se analiza una muestra de disolvente con THF y DEP preparada aleatoriamente, y se analiza en el cromatógrafo de gases del laboratorio para obtener los valores de referencia.

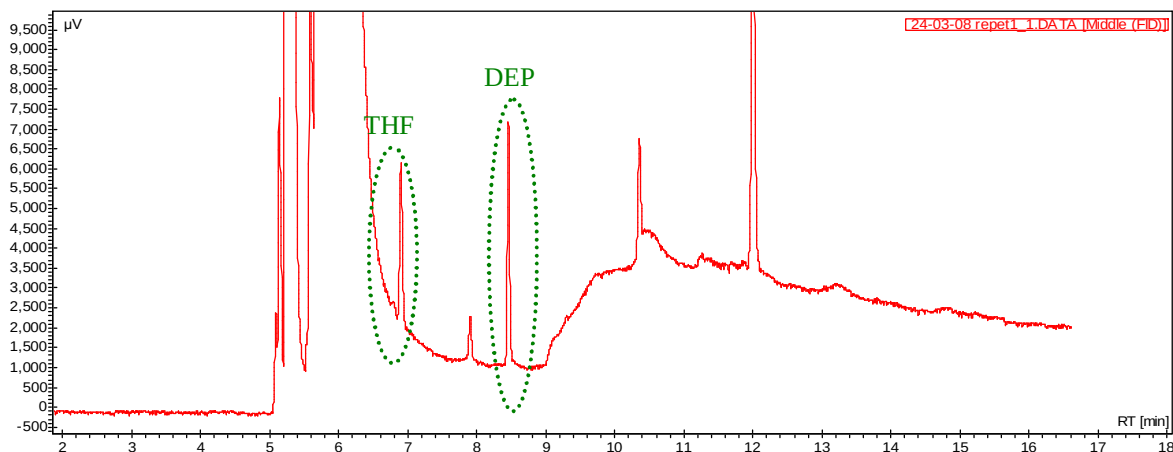


Figura 74. Cromatograma de una muestra de disolvente con THF y DEP

Tabla 43. Resultado obtenido de una muestra de disolvente con THF y DEP

Nombre	Tiempo [Min]	Concentración [ppm]	Concentración de referencia (ppm)
THF	6.90	120.5	126.5
DEP	8.46	150.7	158.9

- Muestra problema 3

Se analiza una muestra de disolvente procedente de pruebas realizadas en la planta piloto. No se conoce las concentraciones de los compuestos que tiene, por lo que se analiza en el cromatógrafo de gases del laboratorio, y los valores resultantes de éste, se utilizarán como valores de referencia.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

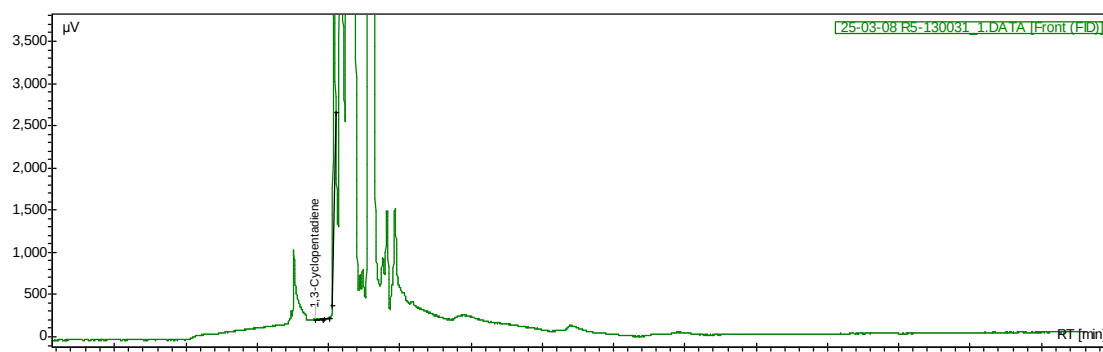


Figura 75. Cromatograma del detector front de una muestra de disolvente de la planta piloto

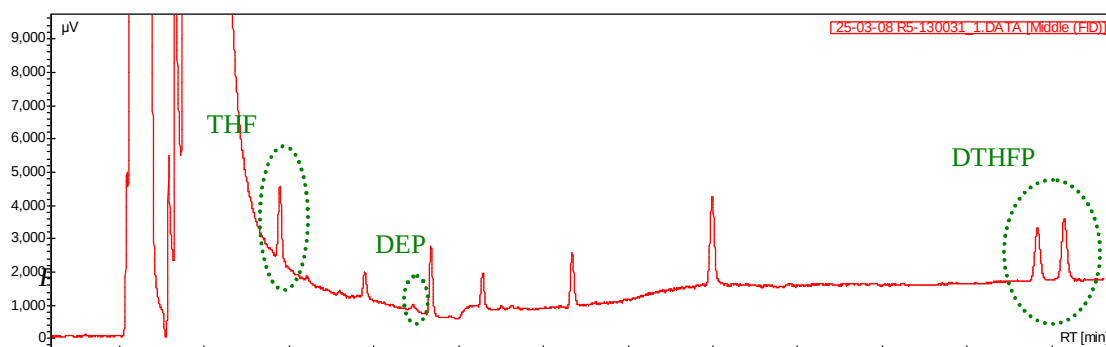


Figura 76. Cromatograma del detector middle de una muestra de disolvente de la planta piloto

Tabla 44. Resultados obtenidos de una muestra de disolvente de la planta piloto

Nombre	Tiempo [Min]	Concentración [ppm]	Concentración de referencia (ppm)
Cp	0	0	0
THF	6.89	67.06	66.8
DEP	8.46	3.15	12.5
DTHFP	15.83	132.2	129.3

2.3. Análisis in situ del disolvente empleado en la fabricación del caucho hidrogenado, Calprene H86230.

En este punto del proyecto, se procede a hacer un seguimiento del disolvente del tanque de seco, empleado en la fabricación del producto *Calprene H86230*, de manera que, pueda verse la evolución de los compuestos de interés: ciclopentadieno, tetrahidrofurano y dietoxipropano. A su vez, se realizará una comparación con los

resultados obtenidos en el laboratorio en los análisis del disolvente de la misma procedencia.

Para ello, se utiliza el método llamado *ANALISIS DE MUESTRA* que viene en el equipo, diseñado por el suministrador con las indicaciones suministradas por Dynasol. Este método, tiene las mismas condiciones que el método *CALIBRACION*, la única diferencia es que en este último se ha fijado que la entrada de muestra sea por inyección manual, y el método *ANALISIS DE MUESTRA*, toma la muestra de una línea de alta presión procedente del tanque de seco del disolvente empleado para la fabricación del *Calprene H86230*.

Inicialmente se hará un seguimiento para ver la evolución de cada compuesto sujeto a análisis (ciclopentadieno, THF y DEP), obteniendo datos cada 25 minutos que es cuando proporciona resultados el equipo:

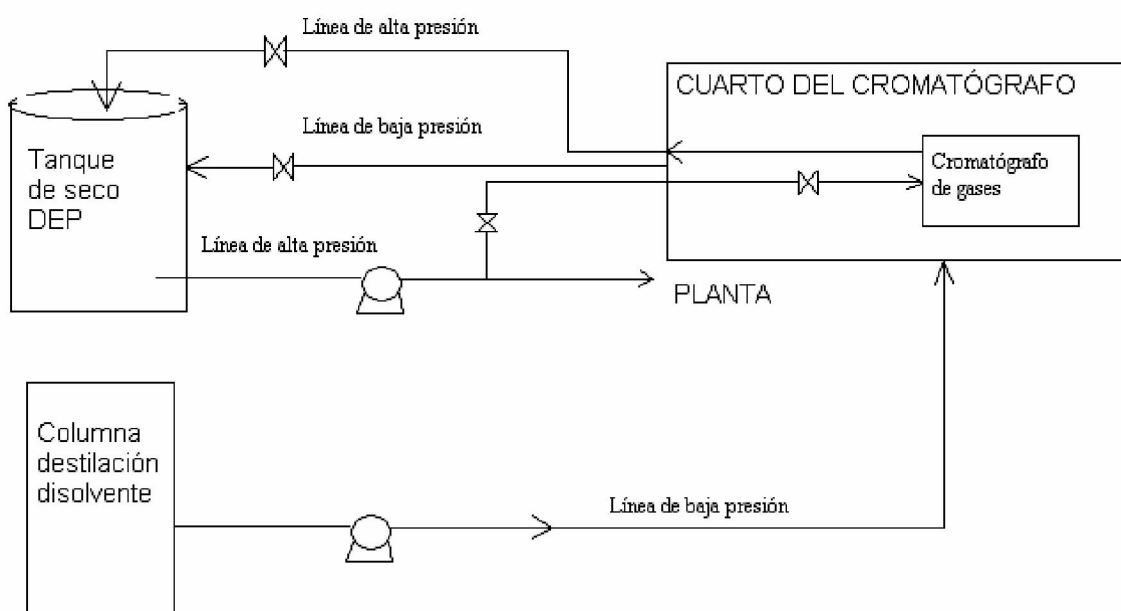


Figura 77. Diagrama de las tomas de muestra del disolvente de planta por el cromatógrafo de gases

Los resultados obtenidos del ciclopentadieno son los siguientes:

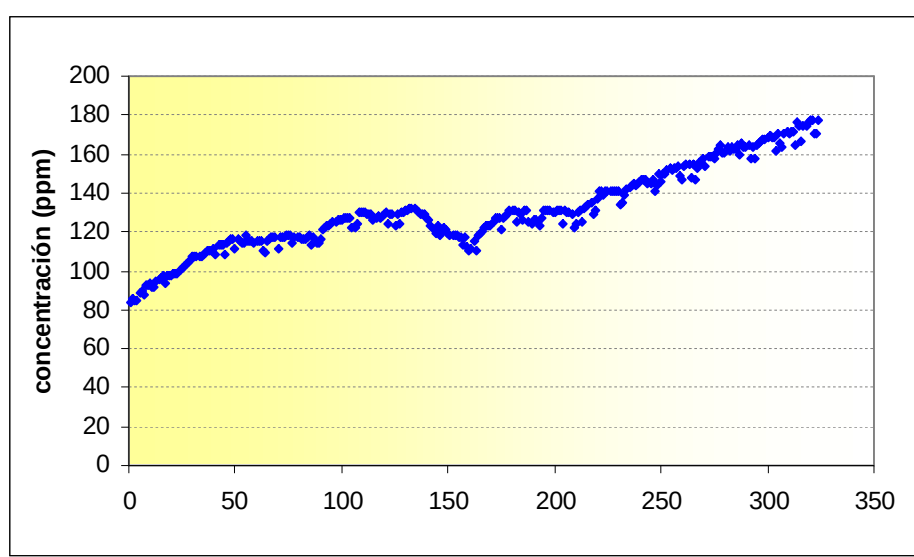


Figura 78. Gráfico de la evolución del ciclopentadieno durante una fase de producción de Calprene H86230

Se obtienen resultados esperados, es decir, un crecimiento gradual de la concentración del compuesto a medida que avanzaba la fase, debido a la acumulación de dicho compuesto por la formación durante la producción. A su vez, si se compara con los valores obtenidos en los análisis por cromatografía gaseosa en el laboratorio, esto es lo que se obtiene:

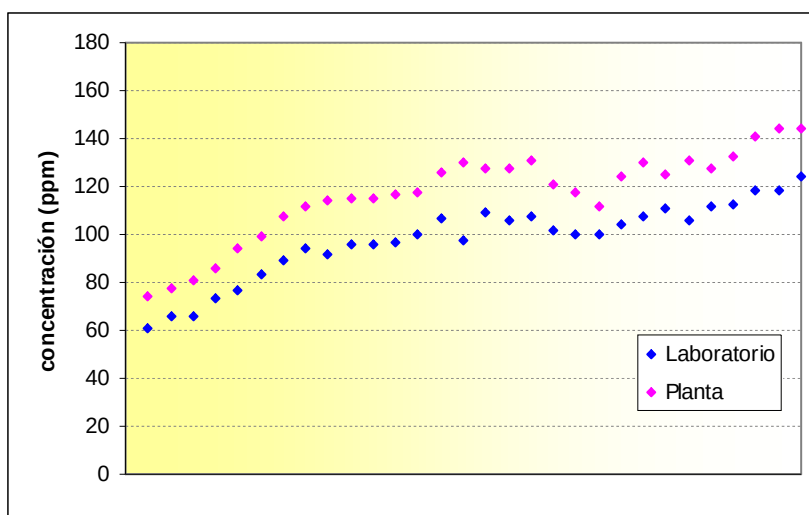


Figura 79. Gráfico de comparación de la concentración de ciclopentadieno por cromatografía entre el laboratorio y planta

Los resultados obtenidos para el THF son los que se muestran:

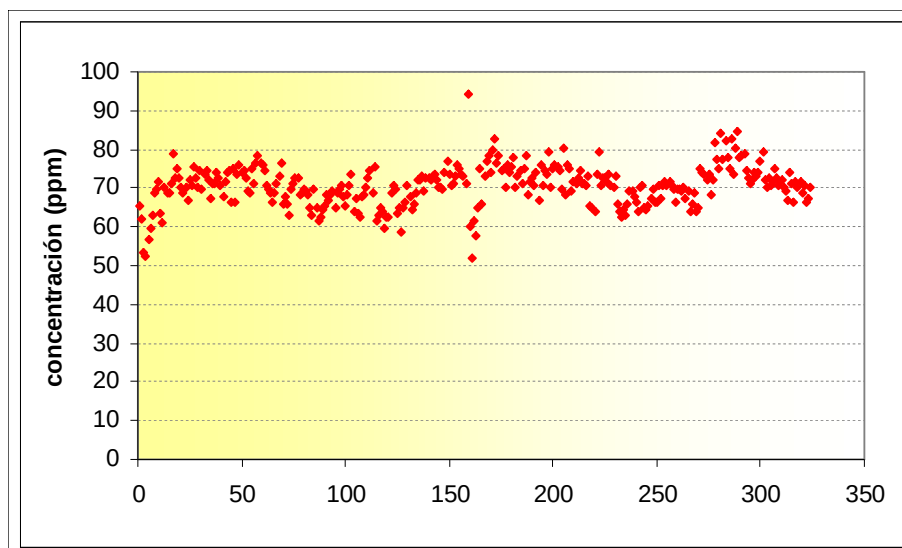


Figura 80. Gráfico de la evolución del THF durante una fase de producción de Calbrene H86230

Se obtienen resultados esperados, es decir, una concentración del compuesto estable, debido a que ni se añade, ni se adiciona, ni se elimina durante la producción. A su vez, si se compara con los valores obtenidos en los análisis por cromatografía gaseosa en el laboratorio, esto es lo que se obtiene:

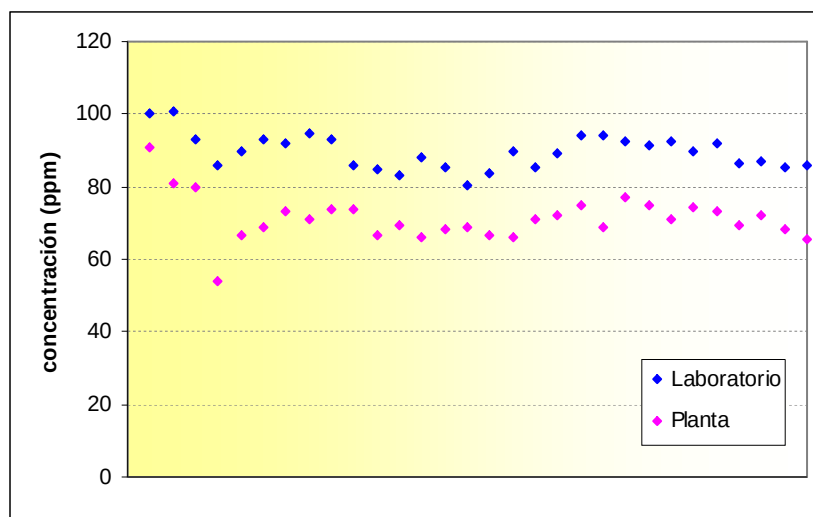


Figura 81. Gráfico comparación de la concentración de THF por cromatografía entre el laboratorio y planta

Por último, los resultados obtenidos para el DEP son los siguientes:

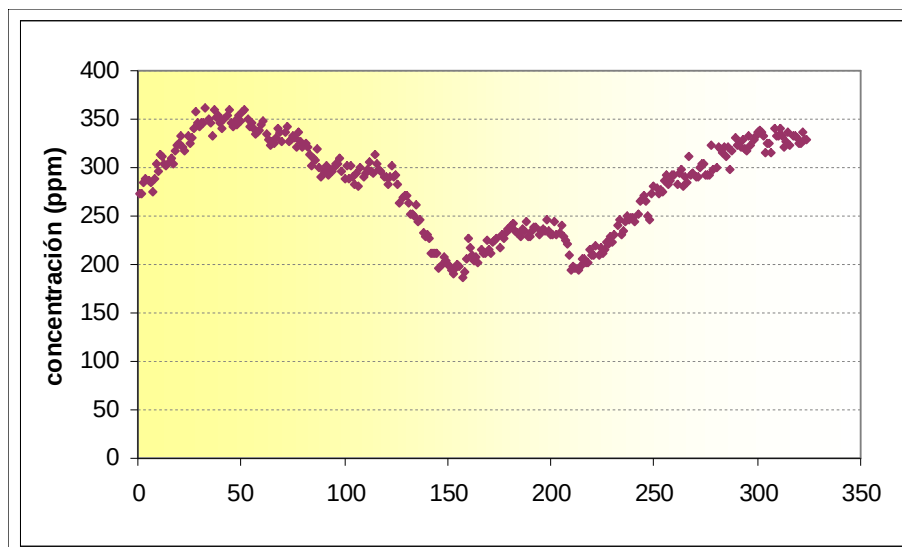


Figura 82. Gráfico de la evolución del DEP durante una fase de producción de Calprene H86230

Se obtienen resultados esperados, es decir, una concentración del compuesto variable, debido a que se adiciona a medida que desciende la concentración en el disolvente, porque se gasta en la reacción durante la fabricación. A su vez, si se compara con los valores obtenidos en los análisis por cromatografía gaseosa en el laboratorio, esto es lo que se obtiene:

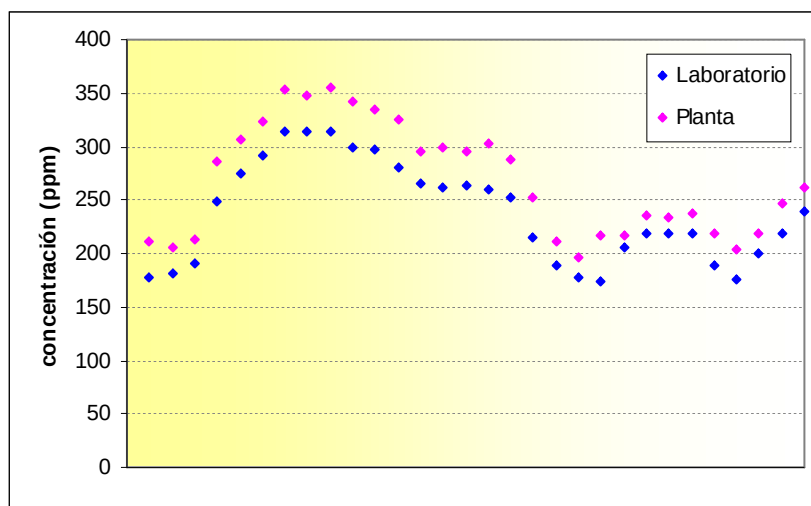


Figura 83. Gráfico comparación de la concentración de DEP por cromatografía entre el laboratorio y planta

Se puede decir que la tendencia de los resultados obtenidos en el cromatógrafo de gases de planta es adecuada ya que se toma como referencia los resultados del laboratorio y son similares. En cambio, los valores obtenidos no son válidos si se

toma como referencia los valores obtenidos en los análisis por cromatografía de gases del laboratorio, ya que si se realiza un estudio comparativo de ambas series de datos utilizando el programa STATGRAPHICS Plus 5.1, resulta que existe una diferencia significativa entre la media de la secuencia de datos obtenida en planta de la obtenida en el laboratorio para todos los compuestos, para un nivel de confianza del 95 %.

Esta diferencia se podría arreglar calibrando de nuevo todos los compuestos del cromatógrafo de gases de planta, porque la única diferencia es numérica, la tendencia de las concentraciones de cada compuesto va bien.

A la vista de esto, el siguiente paso que habría que dar es pasar el método CALIBRACION_DTHFP para que analice el disolvente en continuo cuando se lleve a cabo la fabricación del caucho *Calprene H86230* utilizando como modificador polar el DTHFP.

3. CONCLUSIONES

3.1. Desarrollo y validación de un método para analizar DTHFP en el disolvente de planta por GC-FID en el laboratorio.

Se cree necesario realizar tres métodos, dos de ellos en los que únicamente difiere la calibración para que ésta sea más exhaustiva, y un tercero capaz de analizar DEP y DTHFP juntos. Para el desarrollo de los tres métodos se partió del método que ya se utiliza en el laboratorio para analizar DEP, de este método tan solo se realizan modificaciones en las temperaturas porque se ve que es suficiente para la finalidad del análisis:

- Temperatura del inyector (en todos los métodos): 300°C
- Temperatura del horno:

Tabla 45. Resumen de los intervalos de T° del horno del GC-FID del laboratorio utilizados en los métodos

	DTHFP-B	DTHFP-A	MEZCLA
Tª inicial (°C)	200	200	120
Tiempo inicial (min.)			4
Tª final (°C)	200	200	200
Tiempo final (min.)			5
Tiempo total de análisis (min.)	8	8	10

Tabla 46. Resumen de método desarrollados en el GC-FID del laboratorio

Método	Intervalo de concentración (ppm)		Observaciones
DTHFP-A	120 - 400		Se utilizará cuando se esté produciendo <i>Calprene H86230</i> con DTHFP como modificador polar.
DTHFP-B	9.6 - 160		Se utilizará para los análisis puntuales durante los barridos de disolvente en los cambios de producto.
MEZCLA	DEP	25 - 700	Será un método que solo se usará para realizar pruebas y para el comienzo del uso del nuevo modificador polar, porque durante la producción normal solo se usará uno de ellos.
	DTHFP	125.5 – 392.2	

Solo los dos primeros método se validarán porque son los que se utilizarán de manera habitual cuando se utilice el DTHFP como modificador polar del caucho *Calprene H86230*. Los resultados de cada una de las validaciones son los que se muestran a continuación:

Tabla 47. Resumen de la validación del método DTHFP-B

DTHFP-B			
	24 ppm	80 ppm	144.2 ppm
Media	23.05	79.66	143.97
Desviación típica	0.79	0.65	1.08
Incertidumbre del material de referencia	3.48	3.49	3.49
Índice de compatibilidad	0.27	0.1	0.07
Exactitud (%)	3.69	0.42	0.16
Coefficiente de variación (%)	3.44	0.82	0.75
Coefficiente de linealidad (%)	99.65		
Límite de detección (ppm)	0.898		
Límite de cuantificación (ppm)	2.993		

Tabla 48. Resumen de la validación del método DTHFP-A

DTHFP-A			
	160 ppm	240 ppm	360 ppm
Media	163.70	236.19	360.39
Desviación típica	1.98	7.41	5.05
Incertidumbre del material de referencia	3.48	3.49	3.49
Índice de compatibilidad	1.047	1.21	0.146
Exactitud (%)	-2.314	1.59	-0.11
Coefficiente de variación (%)	1.21	3.14	1.40
Coefficiente de linealidad (%)	98.74		
Límite de detección (ppm)	13.01		
Límite de cuantificación (ppm)	38.518		

- Índice de Compatibilidad: como éste es inferior a 2 en todos los casos, no es necesario aplicar ningún valor de incertidumbre a los resultados que se obtengan; incertidumbre que habría que incluir en la validación en el caso de que el Índice fuera mayor de 2.
- Exactitud: cuanto más cercano a cero sea este valor mejor, porque más cerca se encuentra la media de la secuencia de valores del valor de referencia, que lo que se busca. Por lo tanto, como en todos los casos la exactitud de la secuencia de resultados está cercano a cero se da por válido.
- Coeficiente de variación: este parámetro describe la precisión del método. Para todos los casos, el coeficiente es inferior al 5 %, que es el valor límite que se había establecido para esta medida, por lo que se da por válidos ambos métodos.
- Coeficiente de linealidad: para la cromatografía de gases hay establecido que el coeficiente de linealidad debe ser superior al 95 %,

por lo que en ambos casos se puede decir que los resultados analíticos son directamente proporcionales a la concentración de analito.

- Límite de detección y límite de cuantificación: el límite de detección será menor que el límite de cuantificación, ya que el primer valor es la mínima concentración capaz de detectar el método y el segundo valor es la mínima concentración que el método es capaz de cuantificar. Es precisamente esto lo que ocurre en ambos métodos, lo que se considera válido.

Al hacer la prueba de analizar muestras problema con ambos método se obtienen valores aceptables, con lo que el método se da por correcto y validado

3.2. Desarrollo de un método para analizar en planta por GC-FID distintos compuestos disueltos en el disolvente de fabricación

Tomando siempre como referencia los métodos implantados en el cromatógrafo de gases del Laboratorio de Control de Calidad, se va a desarrollar un método capaz de detectar y cuantificar en el disolvente determinados compuestos relevantes en la fabricación del caucho *Calprene H86230*, que son un veneno, el ciclopentadieno (Cp); y los modificadores polares, tetrahidrofurano (THF), dietoxipropano (DEP) y di-(tetrahidrofuril)-propano (DTHFP).

El método que resultó válido para este tipo de análisis se puede resumir en la siguiente tabla:

Tabla 49. Resumen de las condiciones del método
CALIBRACION-DTHFP

	Front	Middle
T^a del inyector	250 °C	
T^a del horno de las columnas	Inicial: 50°C ; 4 min.	
	120 °C ; 0.40 min.	
	230 °C ; 6.30 min.	
Presión en las columnas	32 psi	30 psi
	10 min.	10 min.
Ratio de split	30	

Acto seguido, se calibra para los compuestos THF, DEP y DTHFP porque la calibración del Cp se considera válida, tan solo modificando el tiempo de retención al que corresponde según las características del método.

Como la calibración de se ha realizado mediante el pinchazo manual de las disoluciones patrón, se realizó un estudio para ver la repetibilidad de dicho análisis, de donde se ha sacado la conclusión de tomar como válidos los resultados obtenidos en el primer análisis que se haga. Además, es recomendable hacer un primer pinchazo con disolvente antes de comenzar los análisis cuando se ha tenido el cromatógrafo un tiempo parado, como puede ser de un día para otro.

Por último, se efectuado una comprobación del funcionamiento del método analizando tres muestras problema. De ello, se obtiene que para todos los compuestos el método y la calibración se pueden dar como válidos para pasar a la siguiente fase, que sería el análisis en línea de este tipo de disolvente.

3.3. Análisis in situ del disolvente empleado en la fabricación del caucho hidrogenado, Calprene H86230.

Como no pudo llevarse el método desarrollado al análisis en línea de disolvente con DTHFP, debido a que dicho aditivo no se ha empleado en la

fabricación del caucho Calprene H86230, se realizó el análisis en continuo del disolvente empleado en dicho producto, pero con DEP como modificador polar, y con el método ANALISIS DE MUESTRA, para ver la evolución y estado en el que se encuentra el cromatógrafo de gases de planta y simular lo que pasará cuando el método desarrollado se lleve a esa fase.

Las conclusiones que se obtienen de dicho estudio son los siguientes:

- La evolución de la secuencia de datos para los tres compuestos es similar entre los obtenidos en el cromatógrafo de gases del laboratorio y en el cromatógrafo de planta. Por lo tanto, se ve que el cromatógrafo evoluciona según lo previsto, lo que es positivo de cara a llevar el método CALIBRACION_DTHFP al análisis en línea.
- La diferencia numérica que hay entre los valores obtenidos en el cromatógrafo de gases y el del laboratorio resulta significativa según el análisis realizado con el programa STATGRAPHICS Plus 5.1. Por ello, se propone recalibrar el método ANALISIS DE MUESTRA y, cuando se lleve a esta fase el método desarrollado en este proyecto, se calibren de nuevo todos los componentes. De esta forma, se atenuarán las diferencias entre los valores obtenidos en cada cromatógrafo.

4. BIBLIOGRAFÍA

- ❖ Becerril Renuncio, Ana María; 2000; Proyecto fin de carrera “Control de Calidad de los Cauchos Hidrogenados Calprene H”. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación. Universidad de Cantabria.
- ❖ Rodríguez Gómez, Raquel; 2004. “Desarrollo de métodos de análisis por GC-FID para la determinación de componentes ligeros y pesados en el disolvente empleado en la fabricación de caucho”. Proyecto Fin de Carrera de Ingeniero Técnico Industrial Especialidad en Química Industrial. Departamento de Ingeniería Química de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación. Universidad de Cantabria.
- ❖ Laso Sánchez, Jesús; 2007. “Curso sobre: calibración, validación e incertidumbres en laboratorios (para Repsol Química)”.
- ❖ Laso Sánchez, Jesús; 1999. “Curso sobre estadística aplicada a la certificación de materiales de referencia para Repsol”. Gabinete de servicios para la calidad.
- ❖ Toro Nozal M.J., Ysa Valle M.; “Validación de métodos. Cálculo de incertidumbre de medida (cooperación ANVISA/AECI)”. Centro de investigación y control de la calidad (C.I.C.C.) – Instituto nacional del consumo, Ministerio de sanidad y consumo.
- ❖ García Navarro, F.P., Vacas Vega, M.A.; 1991. “Conceptos y aplicaciones estadísticas para laboratorio”. Departamento de Gestión de Calidad del Centro de Investigación de Puertollano.
- ❖ Maroto Sánchez, Alicia; 2002. “Incertidumbre en métodos analíticos de rutina”. Tesis Doctoral. Universitat Rovira I Virgili.

- ❖ N. Millar, James, C. Millar, Jane; 2002. “Estadística y quimiometría para química analítica”. 4ª Edición. Pearson Education S.A.
- ❖ Mennickent, S., Vega, M., Godoy, C.G. et. al. Desarrollo de un método por cromatografía en capa final instrumental para análisis cuantitativo de acetato acetilsalicílico. Bol. Soc. Chil. Quím., dic. 2000, vol. 45, nº 4, p. 615-620. ISSN 0366-1644.
- ❖ Manual de calidad de Dynasol Elastómeros, S.A.
- ❖ www.wikipedi.es
- ❖ www.monografías.com
- ❖ www.relax.qx
- ❖ www.lenntech.com

5. ANEXOS

Anexo I: Formato del registro de la validación

MÉTODO		
RESPONSABLE DE VALIDACIÓN		
OBJETIVOS/USO PREVISTO		
BIBLIOGRAFÍA MÉTODO BASADO EN REQUISITOS NORMATIVOS APLICABLES		
PNT		
OBJETIVOS A OBTENER		
PARÁMETRO	VALOR	OBSERVACIONES
SISTEMÁTICA DE VALIDACIÓN PREVISTA		

FECHA DE REALIZACIÓN	REGISTRO	OBSERVACIONES	PERSONAL
-------------------------	----------	---------------	----------

DATOS ADICIONALES

VALORES OBJETIVOS

PARÁMETRO

RESULTADO

OBSERVACIONES

DECISIÓN

DECLARACIÓN

MÉTODO VÁLIDO

MÉTODO NO VÁLIDO

MÉTODO VÁLIDO CON RESTRICCIONES (indicar restricciones)

Fecha:

Firma:

Anexo II: Fichas de seguridad de los reactivos empleados



Ficha de Datos de Seguridad

Nombre del producto : CICLOHEXANO
Cod. CEPSA : 38901

Fecha de emisión: 06/07/2006.
Versión: 1

1. Identificación de la sustancia/preparado y de la Compañía

Familia química: Hidrocarburo cíclico.
Nº CAS : 110-82-7
EINECS : 203-806-2
Fórmula química : C₆-H₁₂
Estado físico: Líquido.
Uso de la sustancia o preparado: MATERIA PRIMA.

Dirección: Campo de las Naciones - Avda. del Partenón 12
28042 Madrid – España

Núm. de Teléfono: Teléfono: 91 337 6000, Fax: 91 721 1613
Información al Cliente: 91 337 6000

Teléfono de emergencia: +34 91 337 6000

2. Composición/información sobre los componentes

Ciclohexano (C₆H₁₂), con un contenido en impurezas inferior al 0,1%. Puede contener pequeñas cantidades de benceno.

Sustancia/preparado: Sustancia

Según los conocimientos actuales del suministrador, este producto no contiene ningún ingrediente peligroso en cantidades que deban ser mencionadas en esta sección, de acuerdo con las reglamentaciones de la UE o las reglamentaciones nacionales.

3. Identificación de los peligros

La sustancia se ha clasificado como peligrosa de acuerdo con la Directiva 67/548/EEC y sus enmiendas.

Clasificación : F; R11
Xn; R65
Xi; R38
R67
N; R50/53

Peligros fisico-químicos : Fácilmente inflamable.

Peligros para la salud humana : Irrita la piel.
Nocivo: si se ingiere puede causar daños pulmonares.
La inhalación de vapores puede provocar somnolencia y vértigo.

Peligros medioambientales : Muy tóxico para los organismos acuáticos. Puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medio ambiente acuático.

4. Primeros auxilios

Inhalación : Trasladar a la persona afectada al aire libre. Si se sospecha que los vapores continúan presentes, la persona encargada del rescate deberá usar una máscara adecuada o un aparato de respiración autónoma. Mantenga a la persona caliente y en reposo. Si no hay respiración, ésta es irregular u ocurre un paro respiratorio, el personal capacitado debe proporcionar respiración artificial u oxígeno. Sería peligroso a la persona que proporcione ayuda dar resucitación boca-a-boca. Procurar atención médica. Si está inconsciente, coloque en posición de recuperación y consiga atención médica inmediatamente. Asegure una buena circulación de aire. Aflojar todo lo que pudiera estar apretado, como el cuello de



Ficha de Datos de Seguridad

Nombre del producto : CICLOHEXANO

Fecha de emisión: 06/07/2006.

Cod. CEPSA : 38901

Versión: 1

	una camisa, una corbata, un cinturón.
Ingestión :	Lave la boca con agua. Retirar las prótesis dentales si es posible. Trasladar a la persona afectada al aire libre. Mantenga a la persona caliente y en reposo. Si se ha ingerido material y la persona expuesta está consciente, suminístrele pequeñas cantidades de agua para beber. Deje de proporcionarle agua si la persona expuesta se encuentra mal ya que los vómitos pueden ser peligrosos. Peligro de aspiración si se ingiere. Puede alcanzar los pulmones y causar daños. No induzca al vómito. Procurar atención médica. No suministrar nada por vía oral a una persona inconsciente. Si está inconsciente, coloque en posición de recuperación y consiga atención médica inmediatamente. Asegure una buena circulación de aire. Aflojar todo lo que pudiera estar apretado, como el cuello de una camisa, una corbata, un cinturón.
Contacto con la piel :	Lave con agua abundante la piel contaminada. Quítese la ropa y calzado contaminados. Obtenga atención médica si se presentan síntomas. Lavar la ropa antes de volver a usarla. Limpiar completamente el calzado antes de volver a usarlo.
Contacto con los ojos :	Lave abundantemente con agua por lo menos durante 15 minutos, levantando los párpados superior e inferior. Verificar si la víctima lleva lentes de contacto y en este caso, retirárselas. Obtenga atención médica si se produce irritación.
Protección del personal de primeros auxilios :	No debe realizarse acción alguna que suponga un riesgo personal o sin una formación adecuada. Si se sospecha que los vapores continúan presentes, la persona encargada del rescate deberá usar una máscara adecuada o un aparato de respiración autónoma. Sería peligroso a la persona que proporcione ayuda dar resucitación boca-a-boca.

5. Medidas de lucha contra incendios

Medios de extinción

Apropiado(s):	Utilizar espuma, polvo seco o dióxido de carbono.
No apropiado(s) :	No utilizar chorro de agua directa
Equipo de protección especial para el personal de lucha contra incendios:	Los bomberos deben llevar equipo de protección apropiado y un equipo de respiración autónomo con una máscara facial completa que opere en modo de presión positiva.
Medidas de lucha contra incendios:	Cortar fuente de combustible o inflamable. Si no se puede extinguir el incendio, dejar que se consuma de forma controlada. Refrigerar con agua los equipos y elementos expuestos al fuego.
Productos de descomposición térmica peligrosos:	Estos productos son óxidos de carbono (CO, CQ).
Peligros de exposición especiales :	Líquido y vapor altamente inflamables. El vapor puede inflamarse. Los vapores pueden acumularse en áreas bajas o cerradas o desplazarse una distancia considerable hacia la fuente de encendido y producir un retroceso de llama. Los residuos líquidos que se filtran en el alcantarillado pueden causar un riesgo de incendio o de explosión. Este material es muy tóxico para los organismos acuáticos. Se debe impedir que el agua de extinción de incendios contaminada con este material entre en vías de agua, drenajes o alcantarillados.



Ficha de Datos de Seguridad

Nombre del producto : CICLOHEXANO
Cod. CEPSA : 38901

Fecha de emisión: 06/07/2006.
Versión: 1

6. Medidas en caso de vertido accidental

- Precauciones personales :** Contacte inmediatamente con el personal de emergencia. Eliminar todas las fuentes de ignición. Mantener apartado al personal no necesario. Use equipo protector adecuado. No toque o camine sobre el material derramado.
- Precauciones ambientales :** Evite la dispersión del material derramado, su contacto con el suelo, los canales, los desagües y las alcantarillas.

7. Manipulación y almacenamiento

- Almacenamiento :** Almacenar en un área separada y homologada. Mantener el contenedor en un área fresca y bien ventilada. Mantener el contenedor bien cerrado y sellado hasta el momento de usarlo. Evitar todas las fuentes posibles de ignición (chispa o llama). Utilizar el contenedor original.

8. Controles de la exposición/protección personal

- Valores límite de la exposición :** No disponible.
- Protección respiratoria:** Si este producto contiene ingredientes con límites de exposición, puede ser necesaria la supervisión personal, del ambiente de trabajo o biológica para determinar la efectividad de la ventilación o de otras medidas de control y/o la necesidad de usar equipo respiratorio protector. Se debe hacer referencia al Estándar europeo EN 689 por métodos para evaluar la exposición por inhalación a agentes químicos y la guía nacional de documentos por métodos para la determinación de substancias peligrosas.
- Protección de las manos:** Usar equipo de respiración autónomo para concentraciones superiores a los límites.
- Protección de los ojos:** Úsese guantes adecuados. Según Norma EN-374-1-2-3:94.
- Protección cutánea:** Gafas de seguridad. Según Norma EN-166:01.
- Control de la exposición medioambiental :** Usar ropa resistente e impermeable a hidrocarburos. Según Norma EN-340:93.
- Lave las manos, antebrazos y cara completamente después de manejar productos químicos, antes de comer, fumar y usar el lavabo y al final del período de trabajo. Usar las técnicas apropiadas para remover ropa contaminada. Lavar las ropas contaminadas antes de volver a usarlas. Verifique que las estaciones de lavado de ojos y duchas de seguridad se encuentren cerca de las estaciones de trabajo.
- Emisiones de los equipos de ventilación o de procesos de trabajo deben ser evaluados para verificar que cumplen con los requisitos de la legislación de protección del medio ambiente. En algunos casos será necesario el uso de eliminadores de humo, filtros o modificaciones del diseño del equipo del proceso para reducir las emisiones a un nivel aceptable.

9. Propiedades físicas y químicas

Información general

Apariencia

- Estado físico:** Líquido.
- Color:** Incoloro.
- Olor:** Suave y dulce

- Punto de ebullición:** 80.56°C (177°F)
- Punto de fusión:** 6.67°C (44°F)
- Temperatura de inflamabilidad:** Vaso cerrado: -20.15°C (-4.3°F). Crisol abierto: <-50°C (-58°F)



Ficha de Datos de Seguridad

Nombre del producto : CICLOHEXANO
Cod. CEPSA : 38901

Fecha de emisión: 06/07/2006.
Versión: 1

Límites de explosión: Punto mínimo: 1.8% Punto máximo: 8.4%
 Presión de vapor: 1.7 kPa (12.7 mm Hg) (a 20°C)
 Densidad relativa: 0.779 (Agua = 1)
 Solubilidad a temperatura ambiente: 3.25g/l
 Densidad de vapor: 2.9 (Aire = 1)
 Grado de evaporación (acetato de butilo = 1): 5.6 comparado con Acetato de butilo.
 Temperatura de autoignición: 269.85°C (517.7°F)

10. Estabilidad y reactividad

Estabilidad: El producto es estable.

11. Información toxicológica

Efectos agudos potenciales para la salud

Inhalación: Nocivo por inhalación.
 Ingestión: Peligro de aspiración si se ingiere. Puede alcanzar los pulmones y causar daños.
 Contacto con la piel: Irrita la piel.
 Contacto con los ojos: No se conocen efectos significativos o riesgos críticos.

Toxicidad aguda

Nombre del producto o ingrediente	Prueba	Resultado	Ruta	Especies
ciclohexano	DL50	12705 mg/kg	Oral	Rata
	DL50	813 mg/kg	Oral	Ratón
	LDLo	5500 mg/kg	Oral	Conejo

Efectos crónicos potenciales para la salud

Carcinogénesis: No se conocen efectos significativos o riesgos críticos.
 Mutagénesis: No se conocen efectos significativos o riesgos críticos.
 Toxicidad para la reproducción: No se conocen efectos significativos o riesgos críticos.

Signos/síntomas de sobreexposición

Inhalación: No se conocen efectos significativos o riesgos críticos.
 Ingestión: No se conocen efectos significativos o riesgos críticos.
 Piel: No se conocen efectos significativos o riesgos críticos.
 Órganos afectados: Causa daño a los órganos siguientes: tracto respiratorio superior, piel, sistema nervioso central (SNC), ojo, cristalino o córnea.

12. Información ecológica

Datos sobre ecotoxicidad

Nombre del producto o ingrediente	Especies	Período	Resultado
ciclohexano	Pimephales promelas (CL50)	96 hora/horas	4.53 mg/l
	Pimephales promelas (CL50)	96 hora/horas	32.71 mg/l
	Lepomis macrochirus (CL50)	96 hora/horas	34.72 mg/l
	Pimephales promelas (CL50)	96 hora/horas	42.33 mg/l



Ficha de Datos de Seguridad

Nombre del producto : CICLOHEXANO

Fecha de emisión: 06/07/2006.

Cod. CEPSA : 38901

Versión: 1

Poecilia reticulata (CL50)	96 hora/horas	57.68 mg/l
Pimephales promelas (CL50)	96 hora/horas	93 mg/l

Otros efectos nocivos: Muy tóxico para los organismos acuáticos. Puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medio ambiente acuático.

13. Consideraciones relativas a la eliminación

Métodos de eliminación: Se debe evitar o minimizar la generación de desechos cuando sea posible. Evite la dispersión del material derramado, su contacto con el suelo, los canales, los desagües y las alcantarillas. La eliminación de este producto, sus soluciones y cualquier derivado deben cumplir siempre con los requisitos de la legislación de protección del ambiente y disposición de desechos y todos los requisitos de las autoridades locales.

Residuos Peligrosos: La clasificación del producto puede cumplir los requisitos de residuo peligroso.

14. Información relativa al transporte

Reglamento internacional de transporte

Información reglamentaria	Número ONU	Denominación para el transporte	Clase	GE*	Etiqueta	Información adicional
Clase ADR/RID	UN1145	CICLOHEXANO	3	II		<u>Número de identificación de peligros</u> 33 <u>Cantidad limitada</u> LQ4 <u>Tremcard del CEFIC</u> 30S1145
Clase ADN	UN1145	CYCLOHEXANE	3	II		-
Clase IMDG	UN1145	CYCLOHEXANE	3	II		<u>Planes de emergencia ("EmS")</u> F-E, S-D
Clase IATA	UN1145	Cyclohexane	3	II		<u>Aeronave de pasajeros y carga</u> Limitación de cantidad: 5 Instrucciones de embalaje: 305 <u>Sólo aeronave de carga</u> Limitación de cantidad: 60 Instrucciones de embalaje: 307 <u>Cantidades limitadas</u> <u>- Aeronave de pasajeros</u> Limitación de cantidad: 1

Fecha de impresión : 06/07/2006.

Página: 5/7



Ficha de Datos de Seguridad

Nombre del producto : CICLOHEXANO
Cod. CEPSA : 38901

Fecha de emisión: 06/07/2006.
Versión: 1

					Instrucciones de embalaje: Y305
--	--	--	--	--	---------------------------------

GE* : Grupo de embalaje

15. Información reglamentaria

Reglamento de la UE

Símbolo/símbolos de peligro/peligros



Frases de riesgo:

Fácilmente inflamable, Nocivo, Peligroso para el medio ambiente.

R11- Fácilmente inflamable.

R65- Nocivo: si se ingiere puede causar daños pulmonares.

R38- Irrita la piel.

R67- La inhalación de vapores puede provocar somnolencia y vértigo.

R50/53- Muy tóxico para los organismos acuáticos, puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medio ambiente acuático.

Frases de seguridad

S2- Manténgase fuera del alcance de los niños.

S9- Consérvese el recipiente en lugar bien ventilado.

S16- Conservar alejado de toda llama o fuente de chispas - No fumar.

S25- Evítase el contacto con los ojos.

S33- Evítase la acumulación de cargas electrostáticas.

S60- Elimínense el producto y su recipiente como residuos peligrosos.

S61- Evítase su liberación al medio ambiente. Recábense instrucciones específicas de la ficha de datos de seguridad.

S62- En caso de ingestión no provocar el vómito: acúdase inmediatamente al médico y muéstrela la etiqueta o el envase.

Uso del producto:

La clasificación y el etiquetado se han realizado de acuerdo con las normativas 67/548/EEC y 1999/45/EC de la UE, incluidas las enmiendas correspondientes y la información relativa al uso previsto.

- Aplicaciones para el consumidor.

Otras regulaciones de la UE

Protección para niños: Sí, se aplica.

Advertencia de peligro táctil: Sí, se aplica.

Unión Europea

Conforme a la Directiva de la UE 91/155/CEE, y la enmienda 2001/58/CE

Reglamentaciones nacionales

Conforme a los R.D. 363/95 y 255/03.

Orden 21-2-1997 y modificaciones posteriores.

16. Otra información

Texto íntegro de las frases R que aparecen en las secciones 2 y 3 - España

R11- Fácilmente inflamable.

R65- Nocivo: si se ingiere puede causar daños pulmonares.

R38- Irrita la piel.

R67- La inhalación de vapores puede provocar somnolencia y vértigo.

R50/53- Muy tóxico para los organismos acuáticos, puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medio ambiente acuático.



Ficha de Datos de Seguridad

Nombre del producto : CICLOHEXANO

Fecha de emisión:06/07/2006.

Cod. CEPSA : 38901

Versión: 1

Texto íntegro de las clasificaciones a las que se hace referencia en las secciones 2 y 3 - España

F - Fácilmente inflamable
Xn - Nocivo
Xi - Irritante
N - Peligroso para el medio ambiente.

Historial

Fecha de la emisión anterior: No hay validación anterior.

Indica la información que ha cambiado desde la edición de la versión anterior.

Aviso al lector

Según nuestro conocimiento y experiencia, la información aquí contenida es correcta. No obstante, ni el proveedor ni ninguna de sus subsidiarias asumen ninguna responsabilidad sobre la exactitud o integridad de la información aquí contenida. La determinación final relativa a la idoneidad de todo material es responsabilidad exclusiva del usuario. Todos los materiales pueden presentar peligros desconocidos y deben usarse con cautela. Si bien aquí se describen ciertos peligros, no podemos garantizar que éstos sean los únicos que existan.



Hoja de seguridad

Página: 1/7

BASF Hoja de seguridad según 91/155/CEE
Fecha / actualizada el: 16.09.2002
Producto: Tetrahydrofurano Farma estab.

Versión: 1.4

(30036641/SDS_GEN_ES/ES)
Fecha de impresión 24.06.2005

1. Identificación de la sustancia o preparado y de la sociedad o empresa

uso: Producto intermedio

Tetrahydrofurano Farma estab.

Empresa:

BASF Aktiengesellschaft - D-67056 Ludwigshafen
Germany

Dirección de contacto:

BASF Española S. A. Unipersonal
C/ Can Rabia, 3/5
E-08017 Barcelona
Teléfono: (+34) 93 496 41 02

Información en caso de urgencia:

Emergency Call Center
Fire Brigade / Bomberos BASF Tarragona
Teléfono: (+34) 977 25 62 00
Telefax número: (+34) 977 54 05 12

2. Composición/Información sobre los componentes

Descripción Química

tetrahydrofurano

Número CAS: 109-99-9
Número CE: 203-726-8
Número INDEX: 603-025-00-0

3. Identificación de los peligros

Fácilmente inflamable.
Puede formar peróxidos explosivos.
Irrita los ojos y las vías respiratorias.

Página: 2/7

BASF Hoja de seguridad según 91/155/CEE
Fecha / actualizada el: 16.09.2002
Producto: Tetrahidrofurano Farma estab.

Versión: 1.4

(30036641/SDS_GEN_ES/ES)
Fecha de impresión 24.06.2005

4. Medidas de primeros auxilios

Indicaciones generales:

Cambiarse inmediatamente la ropa manchada. En caso de peligro de pérdida de conocimiento colocar y transportar en posición lateral estable; en caso necesario aplicar respiración asistida. La persona que auxilie debe autoprotegerse.

Tras inhalación:

Reposo, respirar aire fresco, buscar ayuda médica.

Tras contacto con la piel:

Lavar abundantemente con agua y jabón.

Tras contacto con los ojos:

Lavar inmediata y abundantemente bajo agua corriente durante al menos 15 minutos y con los párpados abiertos, control posterior por el oftalmólogo.

Tras ingestión:

Lavar la boca y beber posteriormente abundante agua.

5. Medidas de lucha contra incendios

Medios de extinción adecuados:

agua, medios de extinción en seco, espuma, dióxido de carbono

Vestimenta de protección especial:

Use equipo respiratorio autónomo y traje de protección.

Información adicional:

Acumular separadamente el agua de extinción contaminada, al no poder ser vertida al alcantarillado general o a los desagües.

6. Medidas en caso de vertido accidental

Medidas de protección para las personas:

Es recomendable la protección de las vías respiratorias.

Medidas de protección para el medio ambiente:

No tirar los residuos por el desagüe.

Método para la limpieza/recogida:

Para grandes cantidades: Bombear el producto.

Para residuos: Recoger con material absorbente (p. ej. arena, serrín, absorbente universal, tierra de diatomeas). Eliminar el material recogido de forma reglamentaria.

Página: 3/7

BASF Hoja de seguridad según 91/155/CEE
Fecha / actualizada el: 16.09.2002
Producto: Tetrahidrofurano Farma estab.

Versión: 1.4

(30036641/SDS_GEN_ES/ES)

Fecha de impresión 24.06.2005

7. Manipulación y almacenamiento

Manipulación

Mantener el almacén y el lugar de trabajo con una buena aireación/ventilación. Evitar el contacto con aire/oxígeno (formación de peróxidos). Manipular bajo gas inerte seco.

Protección contra incendio/explosión:

Evitar la acumulación de cargas electrostáticas. Mantener alejado de fuentes de ignición. Extintor accesible.

Almacenamiento

Otras especificaciones sobre condiciones almacenamiento: Manténgase el recipiente bien cerrado. Mantener bajo nitrógeno.

Estabilidad durante el almacenamiento:

Periodo de almacenamiento: 12 Meses

El producto está estabilizado, observar la máxima estabilidad durante su almacenaje.

aditivos:

2,6-di-ter-butil-p-cresol (Número CAS: 128-37-0)

8. Controles de la exposición / Protección personal

Equipo de protección personal

Protección de las vías respiratorias:

Protección de las vías respiratorias en caso de ventilación insuficiente.

Protección de las manos:

Guantes de protección resistentes a productos químicos (EN 374).

Materiales adecuados también para un contacto directo y a largo plazo (recomendación: factor de protección 6, corresponde a > 480 minutos de tiempo de permeabilidad según EN 374):
laminado de polietileno

Indicaciones adicionales: Los datos están basados en ensayos propios, bibliografía e informaciones de fabricantes de guantes, o bien, los datos se han deducido por analogía a sustancias similares. Debido a diversos factores (por ej. la temperatura), en la práctica el tiempo de utilización diario de unos guantes de protección resistentes a productos químicos es claramente inferior a los guantes conforme a EN 374 en el que se establece el tiempo de permeabilidad.

Protección de los ojos:

gafas protectoras con cubiertas laterales (gafas con soporte) (EN 166)

Medidas generales de protección y de higiene:

Manipular con las precauciones de higiene industrial adecuadas, y respetar las prácticas de seguridad. Llevar indumentaria de trabajo cerrada es un requisito adicional en las indicaciones sobre equipo de protección personal.

BASF Hoja de seguridad según 91/155/CEE
Fecha / actualizada el: 16.09.2002
Producto: Tetrahidrofurano Farma estab.

Versión: 1.4

(30036641/SDS_GEN_ES/ES)

Fecha de impresión 24.06.2005

9. Propiedades físicas y químicas

Estado físico:	líquido
Color:	incolore
Olor:	acetona
Punto de fusión:	-108,50 °C
punto de ebullición:	65,5 - 66,5 °C
Punto de inflamación:	-22 °C
Límite inferior de explosividad:	1,5 %(V)
Límite superior de explosividad:	12,0 %(V)
Temperatura de ignición:	215 °C (DIN 51794)
Presión de vapor:	173 mbar (20 °C) 586 mbar (50 °C)
Densidad:	0,8870 g/cm ³ (20,00 °C)
Solubilidad en agua:	miscible (20 °C)
Solubilidad (cualitativo) disolvente(s):	disolventes orgánicos miscible

10. Estabilidad y reactividad

Reacciones peligrosas:
formación de péroxidos.

11. Informaciones toxicológicas

DL50/oral/rata: 4.400 mg/kg

CL50/por inhalación/rata: 55 - 60 mg/l / 4 h
por inhalación/rata: / 10 min()

Test del riesgo de inhalación (IRT): tras realizar ensayos en el animal no se observa ninguna mortalidad durante 10 minutos. Se produjeron casos de mortalidad tras una exposición prolongada.

Irritación primaria en piel/conejo: Irritante. (test BASF)

Irritación primaria en mucosa/conejo: Irritante. (test BASF)

BASF Hoja de seguridad según 91/155/CEE

Fecha / actualizada el: 16.09.2002

Producto: **Tetrahydrofurano Farma estab.**

Versión: 1.4

(30036641/SDS_GEN_ES/ES)

Fecha de impresión 24.06.2005

Información adicional:

Experiencias en personas:

Grandes concentraciones producen efectos narcóticos.

Indicaciones adicionales:

No hay indicios de genotoxicidad in vitro (test de Ames negativo).

Riesgo de absorción por la piel.

12. Información ecológica

Ecotoxicidad

Toxicidad en peces:

Pimephales promelas/CL50 (96 h): 2.160 mg/l

Invertebrados acuáticos:

Daphnia magna/CE50 (24 h): 5.930 mg/l

Plantas acuáticas:

Scenedesmus subspicatus/CE50 (192 h): > 3.700 mg/l

Microorganismos/efecto sobre el lodo activado:

Pseudomonas putida/CE50 (16 h): > 580 mg/l

Durante un vertido en pequeñas concentraciones no son de esperar variaciones en la función del lodo activado de una planta depuradora biológicamente adaptada.

Persistencia y degradabilidad

Indicaciones para la eliminación

Método de ensayo: OECD 301F; ISO 9408; 92/69/CEE, C.4-D

Método de análisis: DBO de la demanda de oxígeno teórica

Grado de eliminación: > 80 %

Valoración: Biodegradable.

Valoración: El producto es fácilmente volátil y puede ser eliminado mayoritariamente del agua por destilación.

Demanda química de oxígeno (DQO): 1.572 mg/g

Otros efectos nocivos

Halógeno adsorbible ligado orgánicamente (AOX):

El producto no contiene ningún compuesto halógeno orgánico ligado en su estructura.

BASF Hoja de seguridad según 91/155/CEE
 Fecha / actualizada el: 16.09.2002
 Producto: Tetrahidrofurano Farma estab.

Versión: 1.

(30036641/SDS_GEN_ES/ES
 Fecha de impresión 24.06.200

Indicaciones adicionales

Más informaciones ecotoxicológicas:
 El producto no debe ser vertido al alcantarillado sin un tratamiento previo.

13. Consideraciones relativas a la eliminación

Incinerar en plantas adecuadas. Observar las reglamentaciones locales vigentes.

Envase contaminado:
 Embalajes contaminados pueden ser vaciados de forma óptima, tras un lavado correspondiente pueden reutilizarse.

14. Información relativa al transporte

Transporte por tierra

ADR	: Clase	3
	Grupo de embalaje	II
	Nº sustancia	2056
	Denominación del producto	TETRAHIDROFURANO.

RID	: Clase	3
	Grupo de embalaje	II
	Nº sustancia	2056
	Denominación del producto	TETRAHIDROFURANO.

Transporte interior por barco

ADNR	: Clase	3
	Apartado/Letra	3b)
	Grupo de embalaje	II
	Nº sustancia	2056
	Denominación del producto	TETRAHIDROFURANO.

Transporte marítimo por barco

IMDG/GGVSee	: Clase	3
	Grupo de embalaje	II
	Número ONU	2056
	Marine pollutant	NO
	Nombre técnico correcto	TETRAHYDROFURAN.

Transporte aéreo

Página: 7/7

BASF Hoja de seguridad según 91/155/CEE

Fecha / actualizada el: 16.09.2002

Versión: 1.4

Producto: Tetrahidrofurano Farma estab.

(30036641/SDS_GEN_ES/ES)

Fecha de impresión 24.06.2005

OACI/IATA	: Clase	3
	Grupo de embalaje	II
	Número ONU	2056
	Nombre técnico correcto	TETRAHYDROFURAN.

15. Reglamentaciones

Reglamentaciones de la Unión Europea (Etiquetado) / Reglamentaciones nacionales

Número CE: 203-726-8

Directiva 67/548/CEE del Consejo, de 27 de junio de 1967, relativa a la aproximación de las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas en materia de clasificación, embalaje y etiquetado de las sustancias peligrosas.:

Símbolo(s) de peligrosidad

F	Fácilmente inflamable.
Xi	Irritante.

Frase(s) - R

R11	Fácilmente inflamable.
R19	Puede formar peróxidos explosivos.
R36/37	Irrita los ojos y las vías respiratorias.

Frase(s) - S

S16	Protéjase de fuentes de ignición. No fumar.
S29	No tirar los residuos por el desagüe.
S33	Evítese la acumulación de cargas electroestáticas.

Componente(s) peligroso(s) que determina(n) el etiquetado: TETRAHIDROFURANO

Otras reglamentaciones

16. Otras informaciones

Las variaciones respecto a la versión anterior se han señalado para su comodidad mediante líneas verticales situadas en el margen izquierdo del texto.

Los datos indicados corresponden a nuestros conocimientos actuales y no representan una garantía de las propiedades. El receptor de nuestro producto deberá observar, bajo su responsabilidad, las reglamentaciones y normativas correspondientes.

degussa.
creating essentials

PAGINA: 1 de 7

FECHA: 23/03/2006

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD

1. IDENTIFICACION DE LA SUBSTANCIA/PREPARADO Y DE LA SOCIEDAD/EMPRESA

Nombre del producto: **1,2-Diethoxypropane**

Proveedor: **Degussa Knottingley Limited,**
Common Lane, Knottingley,
West Yorkshire, WF11 8BN, ENGLAND

Teléfono de emergencia: +44 (0)1977 673321 Fax: +44 (0)1977 607032

2. COMPOSICION/INFORMACION SOBRE LOS COMPONENTES

Componentes peligrosos

Nombre químico	No. CAS	No.EEC	Clase	% en peso
1,2-Diethoxypropane	10221-57-5	412-180-1	F ; R11 R19.	> 99.5

3. IDENTIFICACION DE LOS PELIGROS

Riesgos más importantes: La aspiración por los pulmones puede producirse directamente o como consecuencia de la ingestión del producto. Esto originaría neumonía química que puede ser mortal.

Peligros específicos: Fácilmente inflamable. Puede formar peróxidos explosivos. Puede causar efectos adversos a largo plazo en el medio ambiente acuático.

4. PRIMEROS AUXILIOS

Consejo general: Su aspiración por los pulmones puede causar neumonía química.

Protección de los socorristas: Tomar las medidas necesarias para evitar el fuego, los peligros de explosión y de inhalación.

Inhalación: Salir al aire libre. Si la respiración se hubiera detenido, practicar la respiración artificial. Si no se produce una rápida recuperación, obtener atención médica.

Contacto con la piel: Quitar la ropa contaminada y lavar la piel afectada con agua y jabón. Si la irritación continua, obtener atención médica.

Contacto con los ojos: Enjuagar inmediatamente con abundancia de agua, también debajo de los párpados, por lo menos durante 15 minutos. Si la irritación continua, obtener atención médica.

Ingestión: No provocar vómitos. Proteger las vías respiratorias si se inicia el vómito. Siempre que el paciente esté consciente, darle a beber agua. Nunca debe administrarse nada por la boca a una persona inconsciente. Si no se produce una rápida recuperación, obtener atención médica.

Notas para el médico: Tratar según síntomas. Su aspiración por los pulmones puede causar neumonía química.

degussa.

creating essentials

PAGINA: 2 de 7

FECHA: 23/03/2006

Nombre del producto: **1,2-Diethoxypropane****5. MEDIDAS DE LUCHA CONTRA INCENDIOS**

Medios de extinción adecuados:	Espuma antialcohol, agua pulverizada o nebulizada. Sólo para incendios pequeños, puede utilizarse polvo químico seco, dióxido de carbono, arena o tierra.
Medios de extinción que no deben utilizarse por razones de seguridad:	Echar agua a chorro.
Peligros específicos:	Fácilmente inflamable. Los vapores mas pesados que el aire, se propagan por el suelo, siendo posible la ignición a distancia de donde se originaron. Puede formar una mezcla vapor-aire inflamable/explosiva. Flotará, puede arder de nuevo sobre la superficie del agua. Los productos de combustión peligrosos pueden contener óxidos de carbono.
Equipo de protección especial para los bomberos:	Ropa protectora de cobertura completa y equipo respiratorio autónomo.
Metodos específicos:	No echar agua a chorro. Evacuar el personal a zonas seguras. Mantener los depósitos o bidones próximos fríos rociándolos con agua.

6. MEDIDAS QUE DEBEN TOMARSE EN CASO DE VERTIDO ACCIDENTAL

Precauciones individuales:	Evitar el contacto con la piel, ojos y ropa. No respirar vapor. Extinguir llamas. Eliminar fuentes de ignición. Evitar chispas. No fumar. Adóptense precauciones contra las descargas electroestáticas. Conectar a tierra todo el equipo. Cortar fugas, si es posible sin riesgo personal. Los vapores pueden trasladarse a nivel del suelo a distancias considerables. Eliminar en los alrededores toda posible fuente de ignición y evacuar al personal. Los vapores pueden formar mezcla explosiva con el aire. Utilícese equipo de protección personal. Riesgo de explosión. Si el líquido alcanzara alguna corriente de agua superficial avisar al servicio de emergencia
Precauciones para la protección del medio ambiente:	Prevenir la contaminación de suelo y agua. Si el producto alcanza algún desagüe, bombearlo sacándolo a un depósito abierto. Puede ser necesario llamar a algún servicio de emergencia para ayuda en la operación.
Métodos de limpieza:	Prevenir su extensión o entrada en desagües, canales o ríos mediante el uso de arena, tierra u otras barreras apropiadas. Trasladar a un depósito que se etiquetará y cerrará hasta su recuperación o eliminación bajo las necesarias medidas de seguridad. Después de limpiar, eliminar las trazas con agua. Retener los restos de lavado como residuos contaminados.

degussa.*creating essentials*

PAGINA: 3 de 7

FECHA: 23/03/2006

Nombre del producto: **1,2-Diethoxypropane****7. MANIPULACION Y ALMACENAMIENTO**

Manipulación:	Mientras se utiliza, se prohíbe comer, beber o fumar. Evitar el contacto con la piel, ojos y ropa. No respirar vapor. Extinguir llamas. Eliminar fuentes de ignición. Evitar chispas. No fumar. Utilizar solamente en áreas provistas de ventilación y extracción apropiadas. Adóptense precauciones contra las descargas electroestáticas. Conectar a tierra todo el equipo. Prevenir derrames y evitar operaciones que puedan contaminar la ropa o la zona de trabajo. No tirar los residuos por el desagüe. Utilícese equipo de protección personal.
Almacenamiento:	No fumar. Mantener los envases herméticamente cerrados en un lugar fresco y bien ventilado. Manténgase separado del calor y de las fuentes de ignición. Mantener lejos de aerosoles, agentes oxidantes o corrosivos y de productos nocivos o tóxicos para el hombre o el medio ambiente. Mantener en atmósfera de nitrógeno.
Productos incompatibles:	No almacenar junto a agentes oxidantes fuertes.
Material de embalaje:	Para contenedores, usar polipropileno, polipropileno de alta densidad, acero inoxidable.

8. CONTROLES DE EXPOSICION Y PROTECCION PERSONAL

Nombre químico:	Límites nacionales de exposición en el trabajo:
1,2-Diethoxypropane	None established by OSHA/ACGIH. 100 ppm (Internal working limit).
Disposiciones de ingeniería:	Asegurarse de una ventilación adecuada, especialmente en locales cerrados.
Protección personal	
- Protección respiratoria:	Si no es posible instalar ventilación local global asistida, usar Máscara respiratoria completa con cartucho para vapores orgánicos NPF 20.
- Protección de las manos:	Usar Guantes de PVC, tipo guantaleta.
- Protección de los ojos:	Usar máscara facial con protección frontal.
- Protección de la piel y del cuerpo:	Usar Buzo de una sola pieza, tratado, desechable y sin capucha integrada, zapatos o botas de seguridad resistentes a productos químicos.
Medidas de higiene:	Lavar las manos antes de comer, beber, fumar y utilizar el lavabo. Lavar regularmente los monos y la ropa interior.

degussa.*creating essentials*

PAGINA: 4 de 7

FECHA: 23/03/2006

Nombre del producto: **1,2-Diethoxypropane****9. PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS**

Estado físico:	Líquido	
Color:	incolore	
Olor:	acre	
Temperatura de ebullición/rango:	123.9	°C
Temperatura de fusión/rango:	< - 72	°C
Punto de destello:	19.6 copa cerrada	°C
Temperatura de autoignición:	160	°C
Presión de vapor:	19.3	hPa (20 °C)
Densidad aparente:	827.5 @ 68°F /20°C	kg/m3
Solubilidad:		
- hidrosolubilidad	52.0	g/l (20 °C)
Coefficiente de reparto (n-octanol/agua)	log Pow = 1.1.	

10. ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

Estabilidad:	Una exposición prolongada al aire puede conducir a una formación de peróxidos. Mantener en atmósfera de nitrógeno.
Condiciones a evitar:	Calor, llamas y chispas.
Materias a evitar:	Evitar el contacto con agentes oxidantes fuertes.
Productos de descomposición peligrosos:	Puede formar peróxidos.

11. INFORMACION TOXICOLOGICA

Toxicidad aguda:	DL50/oral/rata= > 2000 mg/kg.
	DL50/dérmica/rata= > 2000 mg/kg.
Efectos locales:	No irrita la piel. No irrita los ojos.
Sensibilización:	No sensibilizante de la piel.
Toxicidad a largo plazo:	No se han encontrado efectos.
Toxicidad crónica:	No es mutágeno en la prueba de AMES. No está asociado con efectos carcinógenos. Causa fetotoxicidad ligera en dosis que son tóxicas para la madre.

degussa.*creating essentials*

PAGINA: 5 de 7

FECHA: 23/03/2006

Nombre del producto: **1,2-Diethoxypropane****12. INFORMACIONES ECOLOGICAS**

Mobilidad:	Se disuelve en agua. Se pierde en un día por evaporación y disolución. Flota sobre el agua. El producto que queda sobre la superficie del suelo, se evapora en un día. Si el producto penetra en el suelo, puede trasladarse y contaminar las aguas subterráneas.
Persistencia y degradabilidad:	No es fácilmente biodegradable. Se oxida rápidamente en contacto con el aire, por reacción foto-química. Se espera que la vida media integrada en el medio ambiente sea 10 - < 100 días.
Bioacumulación:	No se bioacumula significativamente.
Efectos ecotoxicológicos:	Toxicidad aguda en peces= Prácticamente no tóxico, 100 < LC/EC/IC 50 <= 1000 mg/l. EC50/48h/Dafnia= Prácticamente no tóxico, 100 < LC/EC/IC 50 <= 1000 mg/l.

13. CONSIDERACIONES SOBRE LA ELIMINACION

Desechos de residuos / producto no utilizado:	Ver la Sección 7 antes del manejo del producto o de los envases. Si es posible recuperar o reciclar. De otro modo: Eliminar por incineración con columna de absorción por vía húmeda. Las recomendaciones que se dan se consideran adecuada para una eliminación segura. Sin embargo sin los reglamentos de los Ayuntamientos o Comunidades autónomas son mas restrictivas entonces hay que cumplir con ellas.
Envases contaminados:	Drenar el contenedor completamente. Lavar tres veces con disolvente adecuado. Tratar los productos del aclarado como el la eliminación de productos. Eliminar los recipientes vacíos para la reutilización local, la recuperación o para la eliminación de los residuos. Los residuos pueden causar riesgos de explosión. No perforar, cortar o soldar los bidones sucios y sin limpiar.

degussa.*creating essentials*

PAGINA: 6 de 7

FECHA: 23/03/2006

Nombre del producto: **1,2-Diethoxypropane****14. INFORMACION RELATIVA AL TRANSPORTE**

No UN: 1993

ADR/RID

Clase: 3

Packing group II

HI/UN No: 33/1993

Etiquetas ADR/RID Líquido inflamable.

Denominación adecuada de envío: Flammable liquids, n.o.s (1,2-Diethoxypropane)

IMO

Clase: 3

Riesgos secundarios: -

Packing group II

EmS: F-E, S-E

Etiquetas IMO Líquido inflamable.

Denominación adecuada de envío: Flammable liquids, n.o.s (1,2-Diethoxypropane)

ICAO

No. UN/ID: 1993

Clase: 3

Riesgos secundarios: -

Packing group II

Etiquetas ICAO Líquido inflamable.

Denominación adecuada de envío: Flammable liquids, n.o.s (1,2-Diethoxypropane)

degussa.*creating essentials*

PAGINA: 7 de 7

FECHA: 23/03/2006

Nombre del producto: **1,2-Diethoxypropane****15. INFORMACION REGLAMENTARIA**

El producto está clasificado y etiquetado de acuerdo con las directrices de la CEE o las respectivas leyes nacionales

- Contiene: 1,2-Diethoxypropane
- Símbolo(s):



F -
Fácilmente
inflamable

Frase(s) - R:

R11 - Fácilmente inflamable.
R19 - Puede formar peróxidos explosivos.

Frase(s) - S:

S 9 - Consérvese el recipiente en lugar bien ventilado.
S16 - Conservar alejado de toda llama o fuente de chispas-No fumar.
S24 - Evítese el contacto con la piel.
S33 - Evítese la acumulación de cargas electroestáticas.

16. OTRAS INFORMACIONES

Restricciones recomendadas: Utilizar solamente como intermedio químico.
Fecha de la última revisión: No aplicable.
Fecha de revisión: 26/06/97
Número de la revisión: 1
Información adicional: Este documento contiene Información importante orientada a un almacenamiento, manipulación y uso seguros de este producto. La Información de este documento debe hacerse llegar a la persona responsable de la seguridad y a toda persona que manipule est.

Para más información contactar con DEGUSSA.

La información proporcionada en esta Ficha de Datos de Seguridad, es la más correcta de que disponemos a la fecha de su publicación. La información suministrada, está concebida solamente como una guía para la seguridad en el manejo, uso, procesado, almacenamiento, transporte, eliminación y descarga y no debe ser considerada como una garantía o especificación de calidad. La información se refiere únicamente al material especificado, y no puede ser válida para dicho material, usado en combinación con otros materiales o en cualquier proceso a menos que sea indicado en el texto.

Es miembro del **Degussa Group**.

Anexo III: Tabla de valores para el Test de Grubbs

Valores Críticos para el test de Grubbs

P	UNA MAS GRANDE O UNA MAS PEQUEÑA		DOS MAS GRANDES O DOS MAS PEQUEÑAS	
	Superior al 1%	Superior al 5 %	Inferior al 1 %	Inferior al 5 %
3	1,155	1,155	---	---
4	1,496	1,481	0,000 0	0,000 2
5	1,764	1,715	0,001 8	0,009 0
6	1,973	1,887	0,011 6	0,034 9
7	2,139	2,020	0,030 8	0,070 8
8	2,274	2,126	0,056 3	0,110 1
9	2,387	2,215	0,085 1	0,149 2
10	2,482	2,290	0,115 0	0,186 4
11	2,564	2,355	0,144 8	0,221 3
12	2,636	2,412	0,173 8	0,253 7
13	2,699	4,462	0,201 6	0,283 6
14	2,755	2,507	0,228 0	0,311 2
15	2,806	2,549	0,253 0	0,336 7
16	2,852	2,585	0,276 7	0,360 3
17	2,894	2,620	0,299 0	0,382 2
18	2,932	2,651	0,320 0	0,402 5
19	2,968	2,681	0,339 8	0,421 4
20	3,001	2,709	0,358 5	0,439 1
21	3,031	2,733	0,376 1	0,455 6
22	3,060	2,758	0,392 7	0,471 1
23	3,087	2,781	0,408 5	0,485 7
24	3,112	2,802	0,423 4	0,499 4
25	3,135	2,822	0,437 6	0,512 3
26	3,157	2,841	0,451 0	0,524 5
27	3,178	2,859	0,463 8	0,536 0
28	3,199	2,876	0,475 9	0,547 0
29	3,128	2,893	0,487 5	0,557 4
30	3,236	2,908	0,498 5	0,567 2
31	3,253	2,924	0,509 1	0,576 6
32	3,270	2,938	0,519 2	0,585 6
33	3,286	2,952	0,528 8	0,594 1
34	3,301	2,965	0,538 1	0,602 3
35	3,316	2,979	0,546 9	0,610 1
36	3,330	2,991	0,555 4	0,617 5
37	3,343	3,003	0,563 6	0,624 7
38	3,356	3,014	0,571 4	0,631 6
39	3,369	3,025	0,578 9	0,638 2
40	3,381	3,036	0,586 2	0,644 5

Reproducido con el permiso de la American Statistical Association, con la referencia [4]
 en el anexo C p = Nombre de los Laboratorios a un nivel dado