

Cristina Márquez Muñoz

**Puesta en marcha de dos equipos de
cromatografía para la determinación
de los promedios de pesos
moleculares y cenizas en el alcohol
polivinílico, poliacetato de vinilo y
copolímero**

TRABAJO FINAL DE GRADO

Dirigido por la Sra. Margarita Negrete Rodríguez

Grado en Química

Tarragona

2015-2016



**UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI**

RESUMEN

The goal of the final Project has been set up two analytical techniques with different chromatographies. One of this is the gel permeation chromatography (GPC), which is a type of size exclusion chromatography (SEC) and the other one is the ionic exclusion chromatography (IEC)

The basis of the separation mechanism of GPC relies solely on the size of the polymer molecules in solution. The purpose of this technique is characterize the polynivyl acetate and copolymer products in the Tarragona plant of SEKISUI SPECIALITY CHEMICAL EUROPE S.L. The results obtained are related with molecular weight which occurs not as a discrete value but as a distribution, the viscosity and polidispersity with de refractive index, viscometer and light scattering detectors.

The other technique, the ionic exclusion chromatography, the technique is capable of separating molecular species that have only minor differences in their charge properties. Since molecules vary considerably in their charge propierties and will exhibit different degrees of interaction with charged chromatography media. So, the purpose is determinate ions of sodium acetate and sodium formate present in the polivynil alcohol and copolymer samples. The current analytical technique uses a sodium selective electrode that can not differentiate these ions, it only gives the total ions. Due to the more selectivity and sensitivity of the new technique, the ions can be determined separately.

Puesta en marcha de dos equipos de cromatografía para la determinación de los promedios de pesos moleculares y cenizas en el alcohol polivinílico, poliacetato de vinilo y copolímero.

Índice

1. Prólogo	1
2. Abreviaturas	2
3. Introducción	4
4. Antecedentes	6
5. Objetivos	7
6. Fundamentos	8
6.1. Cromatografía de permeabilidad sobre gel	8
6.1.1. Técnica	8
6.1.2. Mecanismo de separación	9
6.1.3. Tipos de pesos moleculares promedios	10
6.1.4. Sistema	10
6.2. Cromatografía de exclusión iónica	12
6.2.1. Técnica	12
6.2.2. Mecanismo de separación	13
6.2.3. Sistema	13
7. Parte experimental	15
7.1. Reactivos	15
7.2. Cromatografía de permeabilidad sobre gel	16
7.2.1. Condiciones cromatográficas	16
7.2.2. Cambio de columna	17
7.2.3. Calibración	18
7.2.4. Problemas y soluciones	21
7.2.5. Precisión	23
7.2.6. Preparación de la muestra	25
7.3. Cromatografía de exclusión iónica	26
7.3.1. Condiciones cromatográficas	26
7.3.2. Regeneración de la columna	27
7.3.3. Calibración	28
7.3.4. Precisión	31
7.3.5. Límite de detección	33

7.3.6. Preparación de la muestra	35
8. Resultados y discusión	36
8.1. Cromatografía de permeabilidad sobre gel	36
8.2. Cromatografía de exclusión iónica	38
9. Conclusiones	41
10. Bibliografía	42
11. Anexos	44

1. Prólogo

La sede de SEKISUI en Tarragona nació en el año 2009 cuando el grupo japonés compró la planta de resina de alcohol polivinílico de la empresa Celanese Corporation, situada en el polígono sur de Tarragona km.1157 de la N-340 y se convirtió en SEKISUI SPECIALITY CHEMICALS EUROPE S.L. La fábrica está especializada en la producción de la resina de alcohol polivinílico, un polímero que tiene varias aplicaciones, como materiales plásticos, en la industria textil y en la industria farmacéutica. En esta última se emplea como adhesivo, como formador de películas y como matriz.

La obtención del alcohol polivinílico se compone en diferentes etapas, que están divididas por zonas dentro de la planta. En una primera etapa, se realiza la polimerización, un proceso discontinuo, donde se polimeriza el monómero vinil acetato (VAM) para formar el acetato de polivinilo. Esta etapa está compuesta por 7 reactores en total. A partir de aquí, todo el proceso es en continuo. La segunda etapa del proceso es la alcoholólisis donde se añade metanol e hidróxido sódico como catalizador y calentando la solución. Posteriormente pasa a la parte de secado dónde se determina el tamaño de la escama según unas aplastadoras y se seca la escama. Por último pasa al ensacado dónde a partir de unas mallas se selecciona el producto bueno y el que no, se lleva a moler para conseguir el tamaño de escama adecuado.

También existe una zona de formación de copolímero a partir del poliacetato de vinilo y otro monómero.

Puesta en marcha de dos equipos de cromatografía para la determinación de los promedios de pesos moleculares y cenizas en el alcohol polivinílico, poliacetato de vinilo y copolímero.

2. Abreviaturas

MW: promedios pesos moleculares

MWs: distribución promedios pesos moleculares

\overline{M}_n : promedio peso molecular en número

\overline{M}_v : promedio peso molecular de viscosidad

\overline{M}_w : promedio peso molecular en peso

\overline{M}_z : promedio peso molecular en masa

\overline{M}_{z+1} : promedio peso molecular en Z+1

GPC: cromatografía de permeabilidad sobre gel

SEC: cromatografía de exclusión

PVAc: poliacetato de vinilo

PVOH/PVA: alcohol polivinílico

RI: detector índice de refracción

IVDP: detector de viscosidad

IVPI: detector de viscosidad

RALS: detector ángulo recto de la dispersión de la luz

LALS: detector bajo ángulo dispersión de la luz

UV: detector de rayos ultravioletas

TDA: detector triple

IP: polidispersidad

C: concentración

PS: poliestireno

THF: tetrahidrofurano

IEC: cromatografía de exclusión iónica

ES: electrodo de sodio

dn/dc: valor índice de refracción

ACN: acetonitrilo

LiCl: cloruro de litio

H₂SO₄: ácido sulfúrico

HClO₄: ácido perclórico

FM: fase móvil

FE: fase estacionaria

PM: peso molecular

t_R: tiempo de retención

t_M: tiempo muerto

LOD: límite de detección

Puesta en marcha de dos equipos de cromatografía para la determinación de los promedios de pesos moleculares y cenizas en el alcohol polivinílico, poliacetato de vinilo y copolímero.

3. Introducción

Un polímero es una molécula de elevado peso molecular formada por una estructura química que se repite “n” veces y se forman por uniones covalentes de monómeros.

Una unidad estructural es el resto de monómero que se incorpora a la cadena y la unidad repetitiva, es la estructura que se repite a lo largo del polímero.

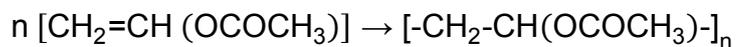
El grado de polimerización es el número de veces que la unidad estructural se encuentra incluida en la cadena y con el producto de éste y el peso molecular de la unidad repetitiva, se obtiene el peso molecular.

En un polímero, la variable fundamental que controla sus características y propiedades es el peso molecular. Sin embargo, debido a que los métodos de síntesis son procesos aleatorios y estadísticos, en los que el crecimiento de la cadena que polimeriza, está influenciado por multitud de variables, el resultado final es un producto formado por cadenas macromoleculares de distinta longitud. Es decir, no se obtiene un peso molecular determinado sino una distribución de pesos moleculares, más o menos estrecha dependiendo del método de síntesis. Por ello, los métodos experimentales de determinación del peso molecular, proporcionan un valor promedio.

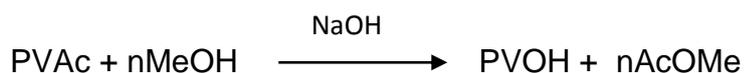
La polidispersidad indica el grado de variación, o amplitud de una campana gaussiana que representa los pesos moleculares de un polímero y es el resultado de la división del $\overline{M_w} / \overline{M_n}$.

El alcohol polivinílico (PVOH), es una resina sintética producida industrialmente por polimerización del acetato de vinilo y posterior hidrólisis del poliacetato de vinilo (PVAc), debido a que el alcohol vinílico no existe como monómero por ser la forma enólica del acetaldehído. ^{[1][2]}

La primera etapa de la obtención del PVA, es una reacción de polimerización del acetato de vinilo cuya ecuación es:



En la reacción de alcoholisis, para transformar el PVAc en PVA se utiliza metanol e hidróxido sódico como catalizador (figura 1.2).



Un copolímero es una macromolécula compuesta por dos o más monómeros o unidades repetitivas distintas, que se pueden unir de diferentes formas por medio de enlaces químicos. Los monómeros pueden distribuirse de forma aleatoria o periódica.

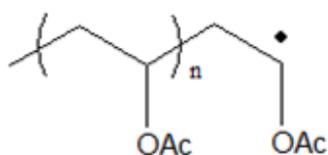


Figura 1.1 Monómero PVAc

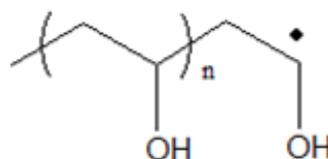


Figura 1.2. Monómero PVOH

Puesta en marcha de dos equipos de cromatografía para la determinación de los promedios de pesos moleculares y cenizas en el alcohol polivinílico, poliacetato de vinilo y copolímero.

4. Antecedentes

El proyecto que se ha llevado a cabo en el laboratorio de SEKISUI SPECIALITY CHEMICAL EUROPE S.L., tiene como objetivo fundamental poner en marcha dos métodos analíticos: la GPC y la IEC.

- GPC: la cromatografía de permeabilidad sobre gel se utiliza para la determinación de los diferentes MW del PVAc, producto que se obtiene en la etapa de polimerización del monómero acetato de vinilo. Anteriormente se disponía de un equipo de cromatografía de permeabilidad sobre gel con el que se podía determinar los diferentes MW, ya que se había creado un método analítico para ello. Pero hace unos años se adquirió un equipo de GPC nuevo, al que se le instaló una columna de análisis corto y que sólo determinaba el $\overline{M_w}$.
- IEC: la cromatografía de exclusión iónica se utiliza para la determinación de las impurezas del formiato y acetato sódico en el copolímero y en el alcohol polivinílico. En continuación con el trabajo realizado durante las prácticas externas en esta misma empresa, se sigue desarrollando el método por tal de poner a punto el equipo de cromatografía de exclusión iónica para poder ser utilizado por los analistas del laboratorio. Actualmente se utiliza un método mediante un electrodo selectivo de iones de sodio, para determinar el óxido de sodio presente en las muestras.

5. Objetivos

Los objetivos que se quieren conseguir con este Trabajo Final de Grado son los siguientes:

- Poner a punto un nuevo método para determinar el peso molecular promedio en peso (\overline{M}_w) y el peso molecular promedio en número (\overline{M}_n) y poder calcular la polidispersidad (IP) del PVAc.
- Poner a punto un nuevo método para determinar la cantidad de acetato y formiato sódico presente en el copolímero y del acetato sódico en el alcohol polivinílico.

Puesta en marcha de dos equipos de cromatografía para la determinación de los promedios de pesos moleculares y cenizas en el alcohol polivinílico, poliacetato de vinilo y copolímero.

6. Fundamentos

6.1 Cromatografía de permeabilidad sobre gel

6.1.1 Técnica

La cromatografía de permeabilidad sobre gel (GPC) o cromatografía de exclusión por tamaños (SEC), es una técnica cromatográfica que utiliza columnas especializadas en separar polímeros naturales y sintéticos, biopolímeros o proteínas, por tamaños. [3]

El equipo utilizado es un sistema de Viscotek TDMax, compuesto por el equipo de GPCmax, el módulo de TDA 305 y el software Omniseq. [4]



Figura 6.1 Equipo Viscotek GPCmax TDA 305

Es la técnica más utilizada para el análisis o caracterización de polímeros, ya que a diferencia de otras técnicas, la medida del peso molecular es un análisis muy rápido y puede llevarse a cabo en 35min. Se puede aplicar a la mayoría de polímeros y se puede obtener el peso molecular de polímeros que son solubles solo a altas temperaturas. Es la técnica más sencilla de aplicar que proporcione la información sobre todos los tipos de MW. [4]

6.1.2 Mecanismo de separación

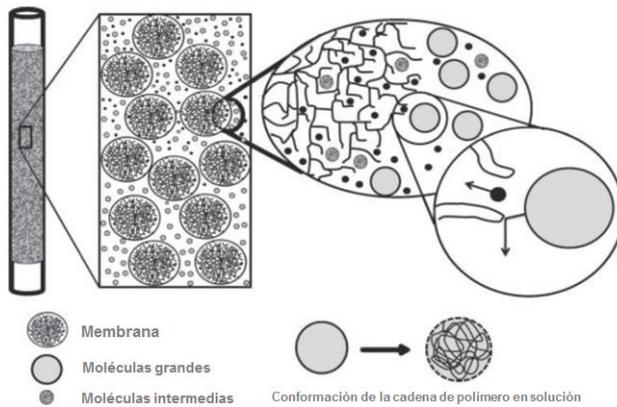


Figura 6.2 Mecanismo de separación en el interior de la columna.

La GPC es una técnica de separación por afinidad química sobre la fase estacionaria, en la que las diferentes moléculas del polímero se separan según su tamaño en disolución. El mecanismo consiste en la capacidad que tienen las diferentes moléculas de entrar o no en el poro del gel del que está rellena la

columna, como se puede observar en la figura 6.2. Las moléculas que son más pequeñas que el tamaño del poro, pueden entrar dentro de los poros y se produce una permeabilidad total, en cambio las moléculas de mayor tamaño que el poro, no pueden entrar y se produce la exclusión total, eluyéndose antes que las moléculas más pequeñas. [3]

La figura 6.3 muestra un cromatograma en el que el primer pico pertenece a las moléculas de mayor tamaño, que son las primeras en eluir y el último pertenece a las moléculas de menor tamaño.

El tiempo o volumen de elución, proporciona una idea aproximada sobre el peso molecular de la muestra, aunque para determinarlo se tienen que tener en cuenta otros factores tales como la forma o la linealidad de la molécula. Aun así, podemos afirmar que el tamaño de las partículas está relacionado con el peso molecular. [5]

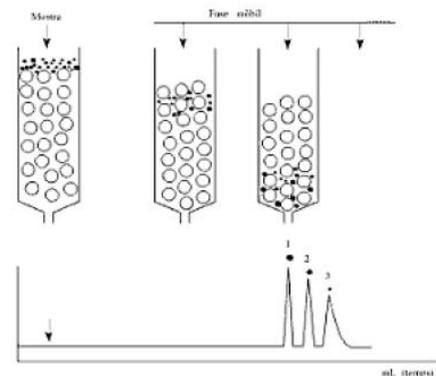


Figura 6.3 Orden de elución por tamaño de partícula.

Puesta en marcha de dos equipos de cromatografía para la determinación de los promedios de pesos moleculares y cenizas en el alcohol polivinílico, poliacetato de vinilo y copolímero.

6.1.3 Tipos de pesos moleculares promedios

Los diferentes promedios de peso molecular también se pueden medir mediante otras técnicas como por ejemplo RMN, crioscopia, dispersión de rayos X, etc. La principal ventaja de utilizar la GPC, es que se obtienen todos los promedios de peso molecular y los realiza en menos tiempo que las otras técnicas.

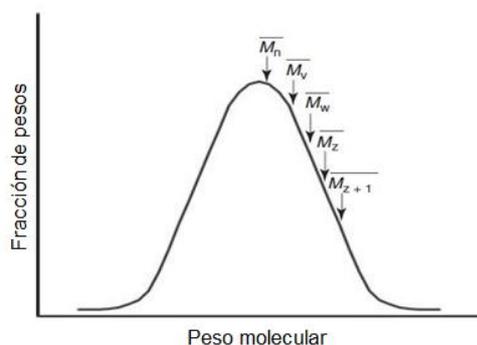


Figura 6.4 Esquema gráfico de la distribución de MWs que muestra los diferentes promedios de MW.

El orden ascendente del valor de todos los promedios siempre es el mismo:

$$\overline{M}_n < \overline{M}_v < \overline{M}_w < \overline{M}_z < \overline{M}_{z+1}$$

La distribución de los MW se puede observar en la figura 6.4.

El \overline{M}_n y \overline{M}_w son los pesos moleculares promedios más utilizados y en la industria suelen ser suficientes para conocer las principales características de la distribución global de promedios en el peso de un polímero. [3]

6.1.4 Sistema

El sistema de GPC se compone de varios instrumentos. La figura 6.5 muestra el esquema de un cromatógrafo de permeabilidad sobre gel con los componentes básicos:

- **Depósito del disolvente:** botella de disolvente suficientemente grande para realizar un gran número de análisis y siempre en continua agitación.
- **Sensor de eluyente automático:** parará el flujo si detecta que el suministro de disolvente es peligrosamente bajo.
- **Desgasificador:** se encuentra siempre en línea para eliminar los gases disueltos y permitir un rendimiento óptimo de la bomba.

- **Inyector:** el inyector manual o automático, se encarga de introducir la muestra y debe ser capaz de inyectar cualquier volumen, de realizar múltiples inyecciones y de limpiar entre inyecciones.
- **Bomba:** se encarga de bombear la solución a través del sistema y debe mantener un caudal constante para mantener la misma presión dentro del sistema. El flujo será aproximadamente de 1ml/min.

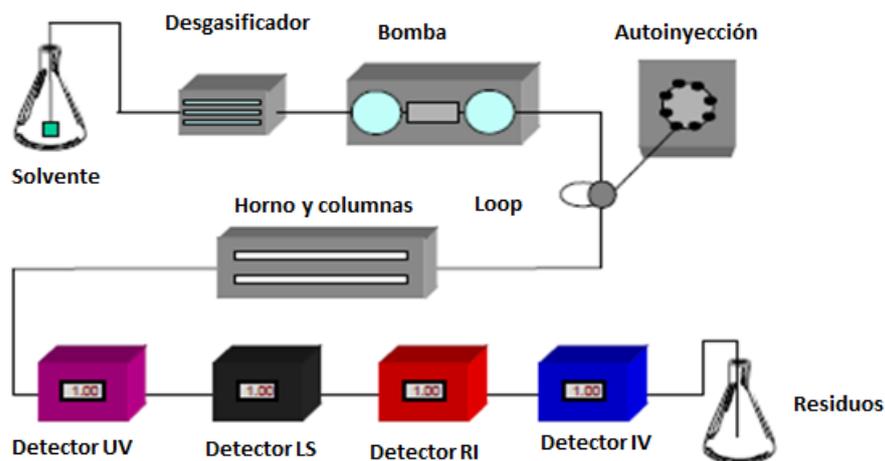


Figura 6.5 Representación esquemática de los componentes principales de un sistema Viscotek TDMax.

- **Columnas:** su función es separar las macromoléculas. Están rellenas de un material poroso de un tamaño de partícula uniforme, normalmente un polímero reticulado. Las macromoléculas se separan en función de su tamaño y el fraccionamiento depende de la capacidad que tiene el polímero de acceder a los poros de la columna, siendo compatible con el disolvente. Las columnas con tamaño de poros muy pequeño se utilizan para polímeros de bajo PM, mientras que las columnas con tamaño de poro grande se utilizan para polímeros de alto PM.
- **Detector:** se utiliza para controlar la separación de los componentes a medida que se eluyen de la columna. Tienen que ser sensibles y eficaces. El detector más utilizado es el de índice de refracción (RI). Eso es debido a que la respuesta es una función de la concentración y del índice de refracción diferencial (dn/dc). Otros detectores que también se utilizan son: UV, LALS, RALS, IVDP, IVIP.

Puesta en marcha de dos equipos de cromatografía para la determinación de los promedios de pesos moleculares y cenizas en el alcohol polivinílico, poliacetato de vinilo y copolímero.

- **Procesador de datos:** se encarga de la recolección y tratamiento de datos de forma automática. Calcula, archiva y da el valor numérico de los promedios de peso molecular y su distribución. El programa utilizado para el procesamiento de los datos es el Omnisec.
- **Contenedor de residuos:** recipiente que recoge el solvente que se utiliza para limpiar o parte de muestra que se inyecta pero no se utiliza para el análisis. [2]

6.2 Cromatografía de exclusión iónica

6.2.1 Técnica

La cromatografía de exclusión iónica es un tipo de cromatografía de líquidos que permite la separación de sustancias iónicas y no iónicas utilizando un intercambiador iónico como fase estacionaria en la que las sustancias iónicas son rechazadas por la resina, mientras que las no iónicas o parcialmente ionizadas son retenidas y separadas por partición. Por lo tanto las sustancias iónicas atraviesan rápidamente la columna, mientras que las no iónicas o parcialmente ionizadas interactúan y tardan más en eluirse. Midiendo estos iones se pueden determinar sus propiedades, información que puede ser utilizada para la cuantificación de constituyentes. En este caso se analizará el contenido de las cenizas del copolímero y del PVA para determinar la presencia de formiato y acetato sódico que se han formado en la reacción de alcoholólisis realizada con metanol e hidróxido de sodio como catalizador, en el proceso de formación del alcohol polivinílico. [6]



Figura 6.6 Equipo de cromatografía de exclusión iónica

6.2.2 Mecanismo de separación

En la cromatografía de exclusión iónica, la columna es una resina con grupos funcionales negativos que tienen como contra ion el protón de la fase móvil, en este caso ácido perclórico, el cual forma una membrana de Donnan que es capaz de retener especies no polares por un mecanismo similar al de fase reversa. En este caso los ácidos orgánicos, que son débiles, entran en la columna en forma no disociada y por tanto sin carga, y

se retienen en la membrana de Donnan. Solamente se eluye el ácido orgánico cuando éste se desprotona y tiene carga, en ese momento es cuando el ácido orgánico se eluye, tiene carga y se puede detectar por el cambio de

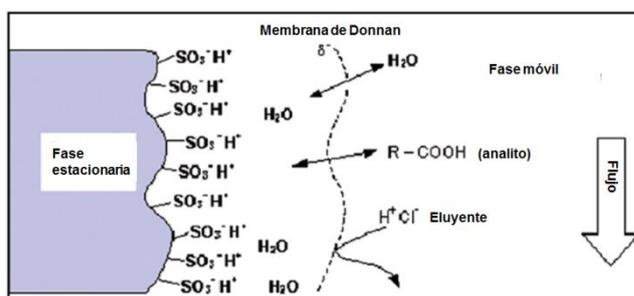


Figura 6.7 Mecanismo de separación en la IEC.

conductividad. Las diferentes constantes de acidez, hacen que los ácidos orgánicos se desprotonen con más o menos dificultad y por tanto tienen diferentes tiempos de retención. [7]

6.2.3 Sistema

Los principales componentes de un sistema de cromatografía de exclusión iónica se muestran en la figura 6.8.

- **Eluyente:** es la fase móvil del sistema y se encarga de ayudar a separar los iones de la muestra y a transportarla por el sistema.
- **Inyector:** se encarga de introducir la muestra en el sistema ya sea automáticamente o manualmente.
- **Bomba:** se encarga de que el eluyente y la muestra lleguen a la columna. El flujo será aproximadamente de 0,5mL/min.
- **Columna:** en la columna se da la separación por intercambio iónico. Los diferentes iones de la muestra migran a través de ésta a diferentes velocidades, dependiendo de sus interacciones con los lugares de intercambio de iones.

Puesta en marcha de dos equipos de cromatografía para la determinación de los promedios de pesos moleculares y cenizas en el alcohol polivinílico, poliacetato de vinilo y copolímero.

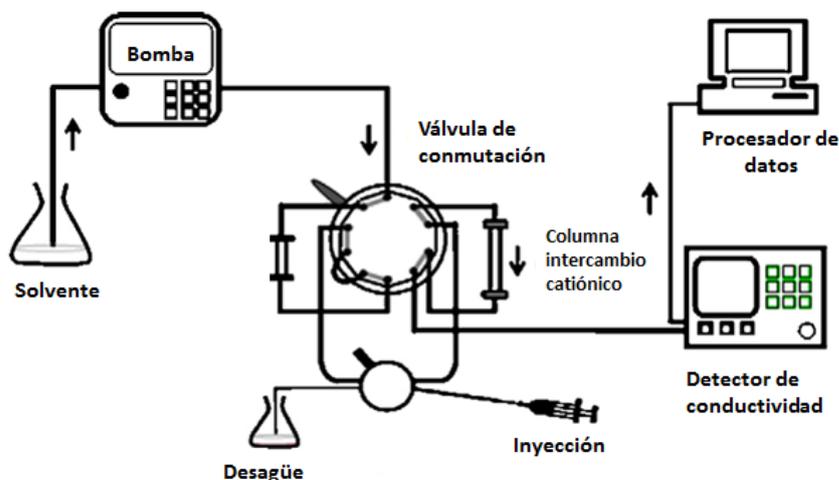


Figura 6.8: Representación esquemática de los componentes principales de un sistema de IEC.

- **Detector:** se encarga de medir la conductancia eléctrica de los iones de la muestra.
- **Procesador de datos:** analiza los datos mediante la comparación de los picos de la muestra en un cromatograma, a los producidos a partir de una solución estándar. El software identifica los iones sobre la base de tiempo de retención, y cuantifica cada analito mediante la integración del área del pico o la altura del pico. Los resultados se muestran como un cromatograma, con las concentraciones de analitos iónicos que se determinan automáticamente y se tabulan. [8]

7. Parte experimental

7.1 Reactivos

Tabla 7.1 Tabla de reactivos. ^{[9][10][11][12]}

Producto	THF para GPC	Acetona	ACN	LiCl
Pureza	99,9%	99,5%	99,9%	
Peligro	-Inflamable -Irritante -Tóxico	-Inflamable -Riesgos por inhalación -Riesgo explosión	-Inflamable -Irritante -Tóxico	-Irritante
Manipulación	- Bata -Gafas, guantes y zapatos de seguridad -Vitrina	- Bata -Gafas, guantes y zapatos de seguridad	- Bata -Gafas, guantes y zapatos de seguridad -Vitrina	- Bata -Gafas, guantes y zapatos de seguridad.

Tabla 7.2 Tabla de reactivos. ^{[13][14][15][16]}

Producto	HClO ₄	CH ₃ COONa	HCOONa	H ₂ SO ₄
Pureza	60%			96%
Peligro	-Corrosivo -Riesgo explosión	-Inflamable -Irritante	-Irritante	-Corrosivo -Riesgo explosión
Manipulación	- Bata -Gafas, guantes y zapatos de seguridad -Vitrina	- Bata -Gafas, guantes y zapatos de seguridad	- Bata -Gafas, guantes y zapatos de seguridad	- Bata -Gafas, guantes y zapatos de seguridad -Vitrina

Puesta en marcha de dos equipos de cromatografía para la determinación de los promedios de pesos moleculares y cenizas en el alcohol polivinílico, poliacetato de vinilo y copolímero.

7.2 Cromatografía de permeación sobre gel

7.2.1 Condiciones cromatográficas

Tabla 7.3 Datos del equipo de GPC y condiciones cromatográficas

Equipo	Viscotek GPCmax ; Viscotek TDA 305
Columna	CLM 3005, T5000 Org GPC/SEC col300x8
Disolvente	THF
Temperatura horno	30°C
Flujo	1 ml/min
Presión	Mín: 0 MPa Máx: 3 MPa Intervalo de trabajo: 1-1,3 MPa
Detectores	RI, LALS, RALS, IVIP, IVDP.

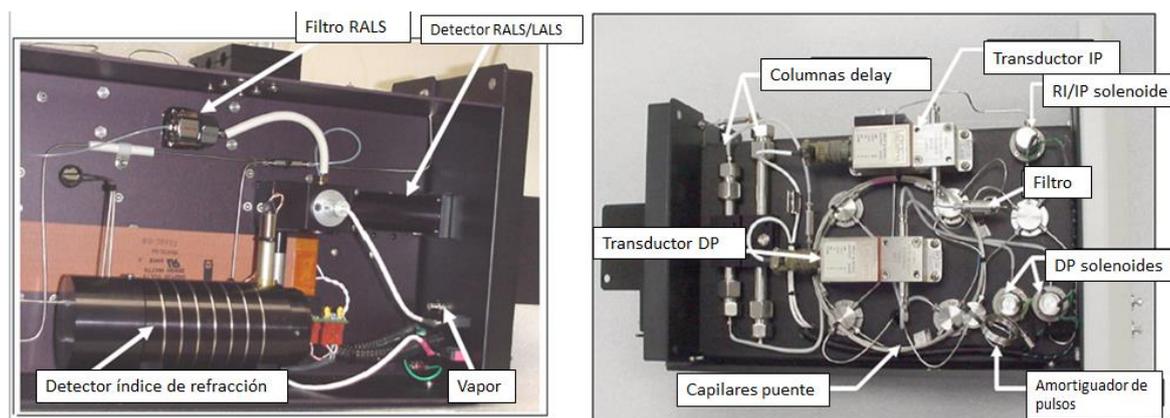


Figura 7.1 Partes del equipo TDA 305.

7.2.2 Cambio de columna

Anteriormente el equipo Viscotek TDAmox tenía instalada una columna del tipo CLM1100 (figura 7.2). Esta columna solo permitía obtener el valor de \overline{M}_w . Uno de los objetivos es conocer la polidispersidad y para ello se necesita el valor del \overline{M}_w y el \overline{M}_n . Por esta razón se ha procedido a realizar un cambio de columna, instalando la columna T500 (figura 7.3) que determina todos los tipos de MW.



Figura 7.2 Columna ViscoGEL CLM1100 para trabajar con el método FIPA-Homopolymers

Para realizar este cambio se han seguido los siguientes pasos:

1. Fluir solvente en la columna antigua para limpiarla antes de almacenarla.
2. Desconectar las conexiones de entrada y salida y cerrarlas con las roscas correspondientes para que no se seque el gel y almacenarla
3. Conectar el tubo de entrada en la columna nueva.
4. En la salida de la columna conectar un tubo auxiliar para recoger el solvente en un vaso de precipitados.
5. Tapar la entrada a los detectores que conectaba con la salida de la columna para no ocasionar ningún problema a los detectores.
6. Acondicionar la columna durante aproximadamente una hora y media a un flujo de 1ml/min.
7. Desconectar el tubo auxiliar y conectar el tubo que conecta la salida de la columna con la entrada con los detectores.



Figura 7.3 Columna T5000 (300x8mm) para trabajar con el método Multi-Detectors-Homopolymers

Puesta en marcha de dos equipos de cromatografía para la determinación de los promedios de pesos moleculares y cenizas en el alcohol polivinílico, poliacetato de vinilo y copolímero.

7.2.3 Calibración

Es importante señalar que la calibración solo será válida para polímeros de la misma naturaleza que los patrones. Desafortunadamente existen pocos polímeros monodispersos comerciales y esta limitación restringe el uso de la GPC.

La calibración para esta técnica cromatográfica se hace mediante dos patrones estándares sin necesidad de crear una recta patrón. Los estándares utilizados son de poliestireno (PS) de 105 KDa para calibrar y 245 KDa para comprobar la calibración. Para preparar los patrones de PS se siguen los siguientes pasos:

- Medir 10 ml de THF micro filtrado de análisis con una pipeta aforada e introducirlo en el vial que contiene el estándar.
- Dejar en reposo preferentemente entre 1 y 2 horas a temperatura ambiente y a continuación agitar los viales que contienen la solución estándar durante 1 min.
- Micro filtrar y etiquetar las dos soluciones en viales de GPC para posterior análisis y comprobación de la calibración.
- Los viales restantes de cada patrón se guardan en la nevera hasta posterior utilización.

Primero se analizó el estándar de PS 105 KDa seleccionando una carpeta nueva y vacía. Se tienen que introducir los parámetros conocidos que se encuentran en la tabla 7.2

Tabla 7.4 Datos del estándar que hay que introducir al sistema para realizar el análisis.

Concentración	1,033 mg/ml
Volumen inyección	100 μ l
dn/dc	0,185 ml/g
dA/dc	1 ml/g

Se realiza el análisis durante 35 minutos y en el cromatograma, se indica la línea base y se acotan los límites de integración de cada pico. De manera automática aparece una solicitud de calibración del estándar, se selecciona la

opción método y después el método Multi-Detector – Homopolymers, se guarda el método y aparecen los resultados de la calibración.

Para comprobar si la calibración es correcta, se analiza el estándar de PS de 245 KDa, siguiendo el mismo procedimiento que para el estándar de 105 KDa, pero en este caso ya no saldrá la opción de calibrar debido a que se selecciona la carpeta nueva creada que ya tendrá el método de calibración guardado. Una vez obtenido el cromatograma hay que establecer la línea base, acotar los límites de integración y presionar F5 para obtener los resultados del análisis. Si la calibración es correcta, el programa debería devolver un valor de $2,175 \pm 0,2175$ mg/ml, ya que la columna tiene un error del 10%.

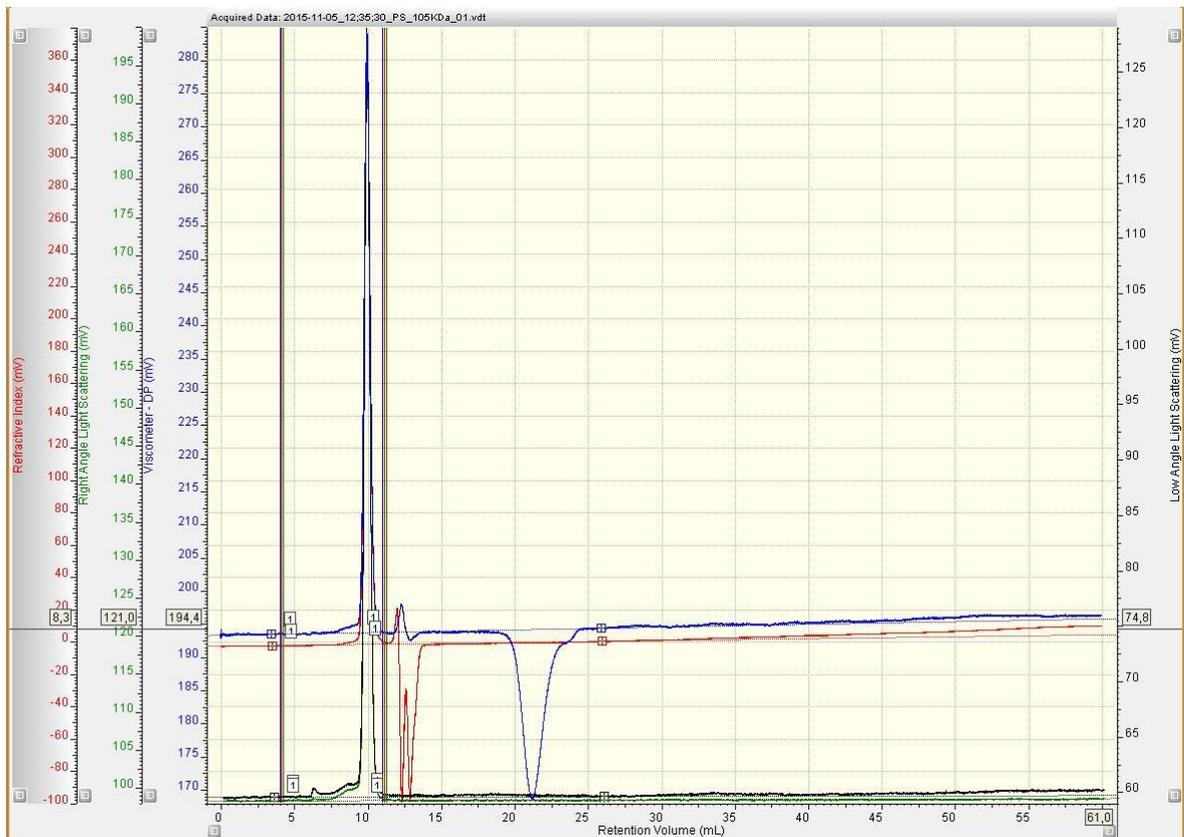


Figura 7.4 Cromatograma obtenido de la calibración realizada con el estándar de 105KDa.

Durante las calibraciones se fueron observando diferentes aspectos que había que cambiar, ya que se obtenían los resultados esperados. Se realizaron los siguientes cambios en la calibración.

Puesta en marcha de dos equipos de cromatografía para la determinación de los promedios de pesos moleculares y cenizas en el alcohol polivinílico, poliacetato de vinilo y copolímero.

- Cambiar el tiempo de análisis de 15 a 35 min, ya que la columna anterior era de tiempo de análisis corto y la nueva columna era de mayor longitud. Se probaron varios tiempos de análisis antes del definitivo de 35 min.
- Cambiar la columna de delay. En la figura 7.1 se pueden observar las dos columnas de delay. Para la antigua columna estaba conectada la columna corta y por lo tanto al conectar una columna de separación más larga, también se tuvo que cambiar ésta por la larga. La columna de delay no utilizada se deja en la misma posición pero con la entrada y salida cerradas para que no se seque.

Tabla 7.5 Datos del cromatograma obtenido de la comprobación de la calibración con el estándar de 245KDa.

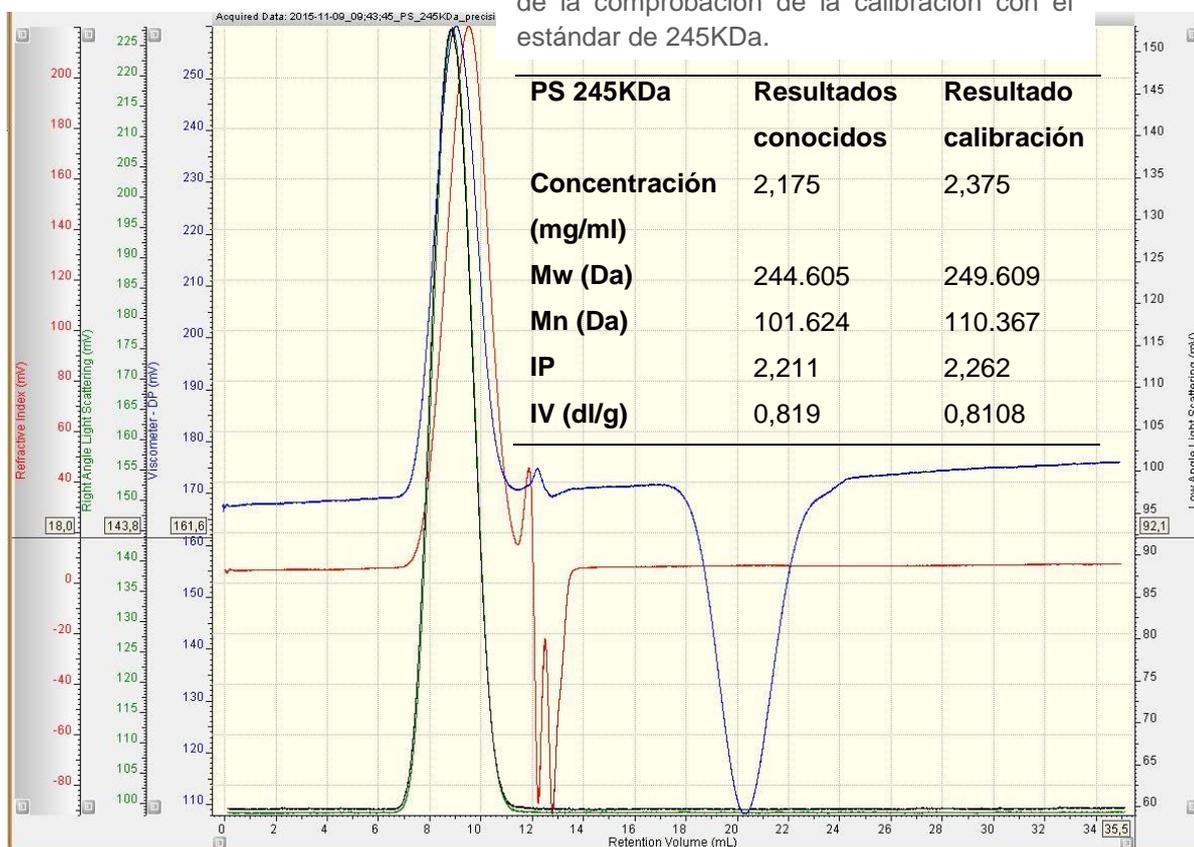


Figura 7.5 Cromatograma de comprobación con el análisis del estándar de 245KDa

7.2.4 Problemas y soluciones

Una vez realizada la calibración correctamente, se detectaron varios problemas. El primero de ellos fue observar que la jeringa no se llenaba de muestra ni de disolvente. Como se puede observar en la figura 7.6, la jeringa no se llena completamente. Para encontrar el motivo por el cual sucedía y una solución se comprobó lo siguiente:

- Que no existía ninguna fuga.
- Que no entraba aire dentro de la jeringa.
- Que el tubo del solvente que se utiliza para los lavados no estuviera tenso, impidiendo así el flujo.
- Que la válvula giratoria, girara y lo hiciera en la posición correcta.

Estos cuatro casos fueron comprobados y todos ellos funcionaban correctamente, pero cuando se desconectó la válvula giratoria se observó que la entrada de solvente estaba obstruida con una pasta blanca, y que por lo tanto por eso el solvente no entraba, la jeringa se llenaba de aire y los análisis eran erróneos. En la figura 7.7, se puede observar la entrada de la válvula obstruida y la salida de la válvula en perfectas condiciones. Para



Figura 7.7 izquierda: válvula en perfectas condiciones. Centro: válvula en mal estado. Derecha: válvula después de limpiar con acetona.

solucionar este problema, se limpió la entrada de la válvula con acetona lo que causó que la pasta blanca se desprendiera en exceso y por lo tanto el agujero era de mayor tamaño que el inicial (figura 7.7). Se probó la válvula todo y tener un agujero mayor y ahora sí la jeringa se llenaba correctamente.

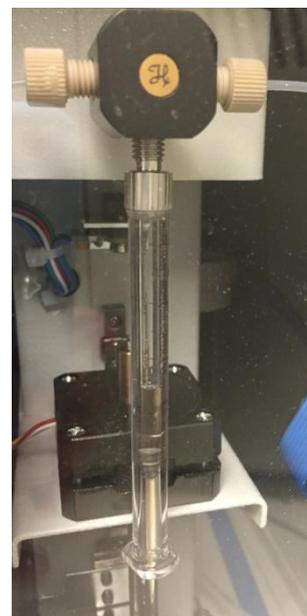


Figura 7.6 Jeringa de 2,5 ml

Puesta en marcha de dos equipos de cromatografía para la determinación de los promedios de pesos moleculares y cenizas en el alcohol polivinílico, poliacetato de vinilo y copolímero.

Se limpió el orificio de la válvula con acetona, ya que si existía la posibilidad de que la muestra que se analiza fuera la causante de la obstrucción y ésta se disuelve perfectamente con acetona.

Pensando en las posibilidades de por qué se había obstruido la válvula, se llegó a la conclusión de que el THF es un compuesto muy corrosivo, que puede llegar a destrozar el plástico pasando gran cantidad, así como que se tenía que haber micro filtrado y este paso no se realizó. Todo y no estar la válvula en perfectas condiciones, se pudo ir haciendo análisis hasta la llegada de la válvula de repuesto.

También se detectó que la misma jeringa, estaba oxidada y que por lo tanto se necesitaba un cambio de ésta (figura 7.8).



Figura 7.8 A la izquierda la nueva jeringa y a la derecha la antigua oxidada.



Figura 7.9 A la derecha la nueva aguja de inyección y a la izquierda la anterior torcida.

Mientras se comprobaban estos problemas, también se observó que la aguja de inyección se había torcido y por lo tanto no inyectaba adecuadamente. La causa de que se torciera podría haber sido que mientras se buscaban soluciones a los problemas anteriores se tocara la aguja de inyección y después no se devolviera a su sitio automáticamente y correctamente, por lo que se desestabilizó e hizo mal alguna inyección que causó que se torciera (figura 7.9).

Una vez cambiadas la jeringa, la aguja y la válvula, el equipo funcionaba correctamente y estaba preparado para realizar análisis.

7.2.5 Precisión

Una vez realizada la calibración, el siguiente paso es calcular la precisión del método. La precisión es la dispersión del conjunto de valores obtenidos de mediciones repetidas en una magnitud en unas determinadas condiciones. Cuanto menor es la dispersión, mayor es la precisión. Una medida común de la variabilidad es la desviación estándar de las mediciones y la precisión se puede estimar en función de ella. Se analizó el estándar de 245 KDa con unas condiciones intermedias, durante 3 días inyectando muestra 6 veces al día, es decir un total de 18 inyecciones. En la tabla 7.6 se pueden observar los resultados obtenidos en cada análisis.

Tabla 7.6 Tabla con los valores teóricos del estándar de 245KDa y resultados de los análisis del estándar de 245KDa para el cálculo de la precisión

Estandar	C (mg/ml)	Mw (Da)	Mn (Da)	IP	IV (dl/g)	
PS 245KDa	2,175	244.605	101.624	2,211	0,819	
Día	C	Mw	Mn	IP	IV	RSD (%)
9/11/15	2,473	241.068	109.051	2,211	0,795	113,717
9/11/15	2,470	237.937	112.031	2,124	0,793	113,546
9/11/15	2,471	237.557	107.564	2,209	0,798	113,593
9/11/15	2,483	240.586	110.219	2,183	0,798	114,154
9/11/15	2,488	238.094	107.443	2,216	0,793	114,402
9/11/15	0,793	244.547	118.112	2,070	0,790	36,478
10/11/15	2,500	237.336	105.970	2,240	0,793	114,944
10/11/15	2,490	237.796	110.759	2,147	0,793	114,473
10/11/15	2,490	238.395	110.465	2,158	0,794	114,518
10/11/15	2,512	237.549	107.119	2,218	0,791	115,485
10/11/15	2,490	238.756	106.743	2,237	0,797	114,504
10/11/15	2,510	238.232	110.330	2,159	0,795	115,387
11/11/15	2,608	237.898	113.400	2,098	0,795	119,888
11/11/15	2,655	245.300	112.320	2,184	0,796	122,058
11/11/15	2,590	238.005	112.545	2,115	0,791	119,070
11/11/15	2,563	238.569	113.975	2,093	0,796	117,821
11/11/15	2,558	237.864	113.593	2,094	0,792	117,618
11/11/15	2,631	236.474	105.800	2,235	0,789	120,985

Puesta en marcha de dos equipos de cromatografía para la determinación de los promedios de pesos moleculares y cenizas en el alcohol polivinílico, poliacetato de vinilo y copolímero.

Para poder calcular la precisión se necesita calcular la desviación estándar a partir de la ecuación 7.1 y conocer el valor para una distribución con un intervalo de confianza de 0,95, utilizamos el valor de 0,025 ya que la ecuación 7.2 implica la ecuación 7.3. $0,975 = (1-a/2)$ y con 17 grados de libertad se busca el valor correspondiente en la tabla t-Student. La tabla 7.7 muestra los resultados correspondientes.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x-x')^2}{N}}$$

Ecuación 7.1

$$0,95 = \frac{1}{\alpha}$$

Ecuación 7.2

$$0,975 = \frac{1}{\alpha/2}$$

Ecuación 7.3

Tabla 7.7 Tabla con los cálculos y resultados para la obtención de la precisión del método.

	Mw (Da)	Mn (Da)	IP	IV (dl/g)
Media	238.998	110.413	2,17	0,79
Desviación	2409	3309	0,06	0,003
Int. Confi	2,11	2,11	2,11	2,11
Precision	5.083	6.981	0,12	0,01
Intervalo superior	244.081	117.394	2,28	0,80
Interintervalo inferior	233.915	103.433	2,05	0,78

Por lo tanto los resultados del intervalo de confianza se expresaran como:

$$\overline{M_w} \text{ (Da)} = 238.998 \pm 5.083$$

$$\overline{M_n} \text{ (Da)} = 110.413 \pm 6.981$$

$$IP = 2,17 \pm 0,12$$

$$IV \text{ (dl/g)} = 0,79 \pm 0,01$$

En la figura 7.5 del apartado 7.2.3 se puede observar el cromatograma que se obtiene con el análisis del estándar de 245 KDa utilizado para la determinación de la precisión.

7.2.6 Preparación de la muestra

Para analizar una muestra se siguieron los siguientes pasos:

- Tarar un bote de vidrio con tapón azul de rosca de 50ml, como el que se muestra en la figura 7.10.
- Pesar 0,25g de PVAc, lo más exactos posibles en la balanza analítica, anotar la pesada e introducirlos en el matraz bote.
- Añadir 25ml de THF y pesarlo en la balanza analítica.
- Agitar la solución a velocidad elevada en una placa, hasta que se disuelve todo el PVAc. Este proceso puede tardar aproximadamente 15 minutos.

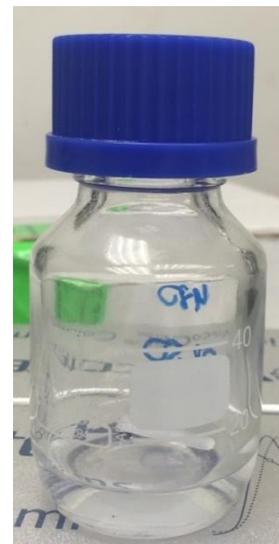


Figura 7.10 matraz de vidrio con tapón de rosca de 50ml para preparar las muestras de PVAc

Una vez disuelta la muestra, se calcula la concentración pesando dos cápsulas de aluminio y anotando su peso, se añaden 10ml de la muestra con una pipeta aforada y se introducen en una estufa a 70°C, durante aproximadamente 1h o el tiempo suficiente para que todo el THF se haya evaporado. La estufa está conectada a una bomba de vacío



Figura 7.11 Cápsulas con 10ml de solución para determinar la concentración

por tal de eliminar el THF desprendido. Una vez evaporado el THF, se vuelven a pesar las cápsulas y se calcula la concentración de la muestra, a partir de la ecuación 7.5.

El siguiente paso es llenar una jeringa de polipropileno y micro filtrar 2ml de solución en un vial de GPC para analizar.

Para saber la concentración teórica de la muestra se utiliza la ecuación 7.4.

$$C \text{ (mg/ml)} = \frac{\text{peso PVAc (g)}}{\text{peso total de la solución (g)}} \cdot 880^*$$

*880 es la densidad del THF (0.88g/mL)

Ecuación 7.4 Cálculo de la concentración teórica del PVAc.

$$c \text{ (mg/ml)} = \frac{(\text{peso final} - \text{peso inicial})}{100}$$

Ecuación 7.5 Cálculo de la concentración real del PVAc.

Puesta en marcha de dos equipos de cromatografía para la determinación de los promedios de pesos moleculares y cenizas en el alcohol polivinílico, poliacetato de vinilo y copolímero.

7.3 Cromatografía de exclusión iónica

7.3.1 Condiciones Cromatográficas

Tabla 7.8. Datos del equipo IC y condiciones cromatográficas.

Equipo	883 Basic IC plus
Columna	Metrosep organic acids (250x7,8mm)
Precolumna	Metrosep organic acids guard. (50x4,6mm)
FE	Resina PS-divinilbenzeno
FM	Ácido perclórico (HClO ₄)
Regenerador	LiCl
Flujo	0,5 ml/min
Presión	Mín: 0 MPa / Máx: 7 MPa
Rango pH	1-13
Tamaño particular	9 µm
Detector	Detector de conductividad

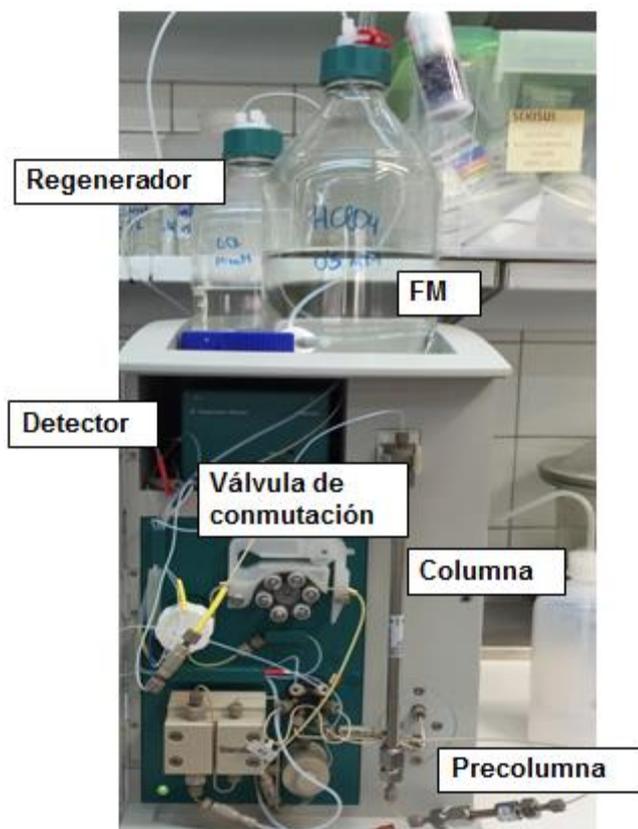


Figura 7.12 Componentes principales del equipo 883 Basic IC plus

7.3.2 Regeneración de la columna

Después de analizar un número significativo de muestras, los picos de los iones comenzaron a salir más anchos y distorsionados. El producto es algo viscoso, a pesar de que la muestra se diluye bastante para no tener problemas con la columna y se tuvo que regenerar la columna haciendo pasar a contraflujo durante 4h una solución de ácido sulfúrico 0,01M con un 20% de ACN a un flujo de 0,1ml/min. Para preparar esta solución se disolvieron 0,4087 gramos de ácido sulfúrico en 100mL de ACN y enrasando hasta un volumen de 500ml con agua ultra pura.



Figura 7.13 metrosep organic acids guard. 50x4,6mm.



Figura 7.14 columna metrosep organic acids. 250x7,8mm

Puesta en marcha de dos equipos de cromatografía para la determinación de los promedios de pesos moleculares y cenizas en el alcohol polivinílico, poliacetato de vinilo y copolímero.

7.3.3 Calibración

Los niveles de formiato en las cenizas del copolímero tienen una abundancia suficiente para mostrar una buena señal. En cambio los niveles de acetato son bastante más bajos y no se aprecian muy bien los picos, ni la señal es del todo buena. La anterior curva de calibrado no pasaba por el punto (0,0), por lo tanto el método descrito anteriormente no era suficientemente sensible para detectar los niveles de acetato. Para mejorar la sensibilidad se ha procedido a realizar de nuevo la recta de calibrado. Obteniendo las rectas de calibrado que se muestran en las figuras 7.15 y 7.16.

Para ello se ha procedido a realizar 6 patrones, de los cuales 4 son los puntos que había anteriormente y 2 son puntos nuevos añadidos.

Tabla 7.9 Puntos de la antigua recta de calibrado. Patrones con unidades de ppm.

Nombre	Patrón 1	Patrón 2	Patrón 3	Patrón 4
Formiato	2	20	100	200
Acetato	0,5	5	25	50

Basándonos en la anterior recta de calibrado, se ha añadido un patrón por debajo del patrón 1 y otra entre el patrón 1 y 2.

Los patrones utilizados para la calibración fueron los siguientes:

Tabla 7.10 Puntos de la nueva recta de calibrado. Patrones con unidades de ppm.

Nombre	Patrón 1	Patrón 2	Patrón 3	Patrón 4	Patrón 5	Patrón 6
Formiato	0,5	2	8	20	100	200
Acetato	0,125	0.5	2,5	5	25	50

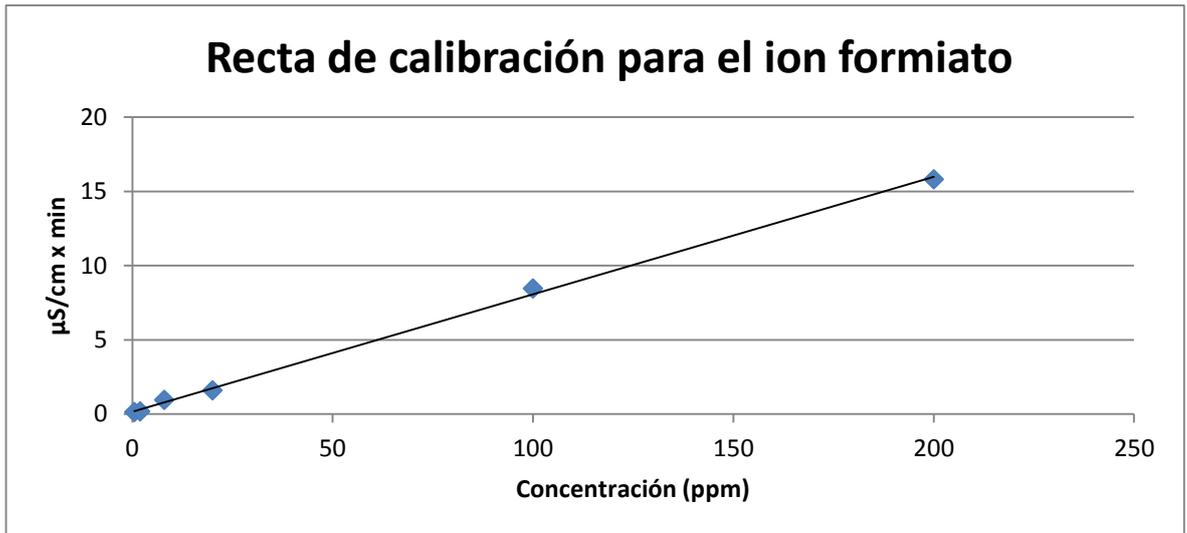


Figura 7.15 Nueva recta de calibración para el ion formiato.

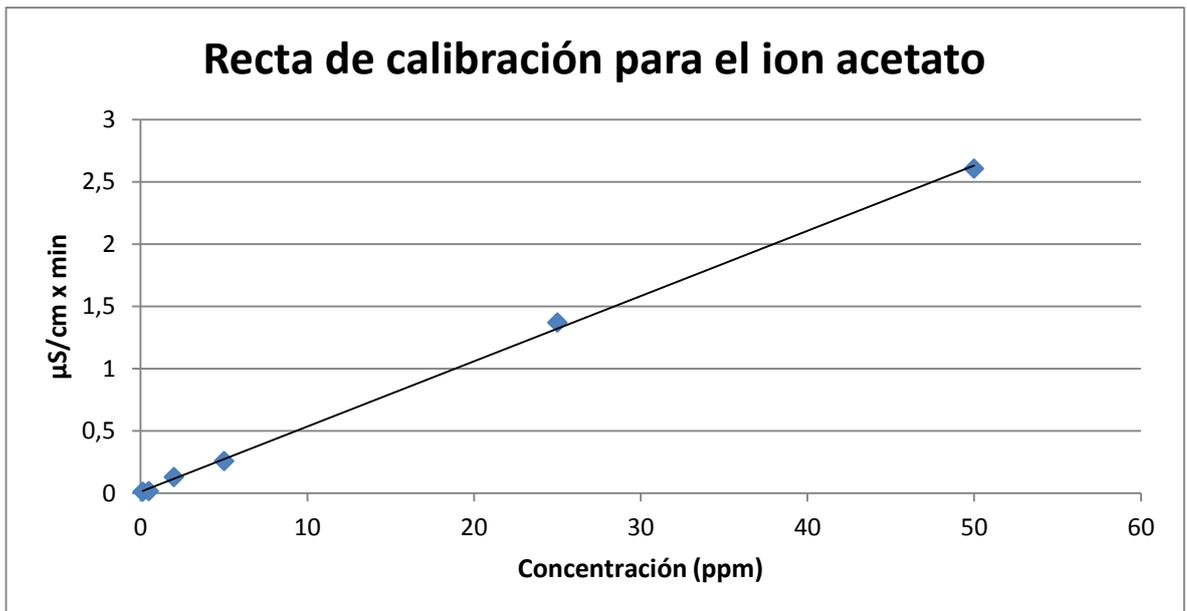


Figura 7.16 Nueva recta de calibración para el ion acetato.

Tabla 7.11 Resultados de las rectas de calibración

Ion	Recta	R ²
Formiato	$y = 0,0791x + 0,1576$	0,9988
Acetato	$y = 0,0524x + 0,0118$	0,9993

Puesta en marcha de dos equipos de cromatografía para la determinación de los promedios de pesos moleculares y cenizas en el alcohol polivinílico, poliacetato de vinilo y copolímero.

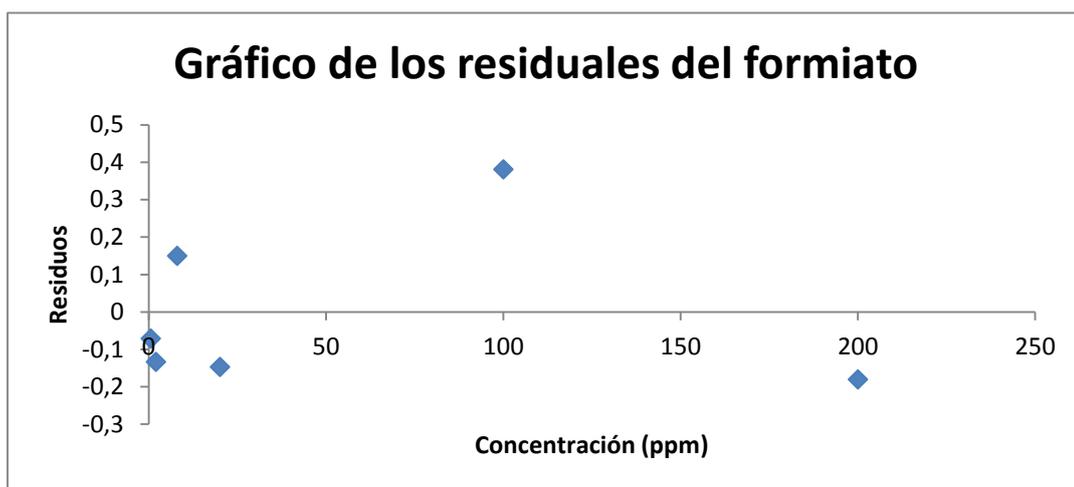


Figura 7.17 Gráfica de residuales de la calibración para el ión formiato.

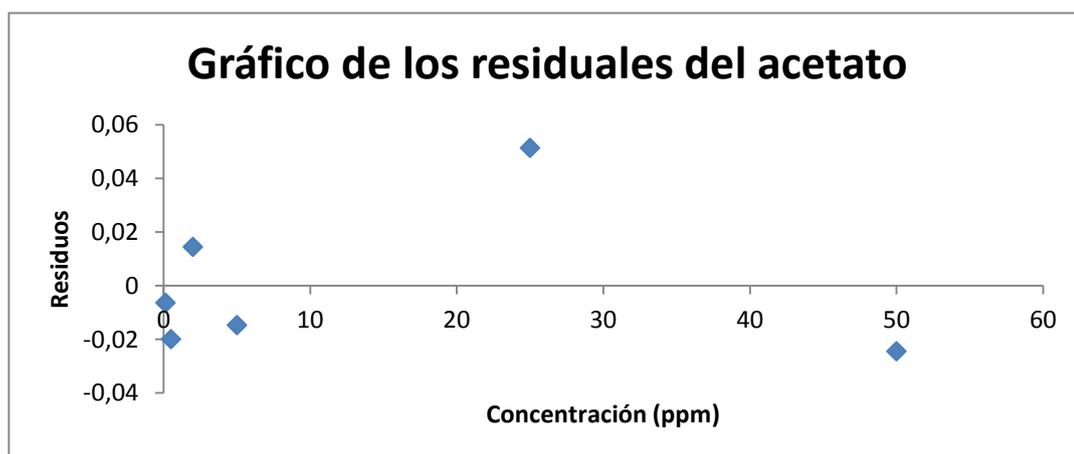


Figura 7.18 Gráfica de residuales de la calibración para el ión acetato.

7.3.4 Precisión

Para determinar la precisión del método, se realizaron un total de 18 inyecciones de un mismo producto, repartidas en 3 días y 3 analistas, por lo tanto cada analista realizó dos inyecciones durante 3 días. Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 7.12.

Tabla 7.12 Resultados de la cantidad de iones acetato, formiato y óxido de sodio para el cálculo de la precisión para el método de IC.

Analista	Día	Formiato (%)	Acetato (%)	Na ₂ O (%)
1	1	0,775	0,034	0,809
1	1	0,811	0,034	0,845
1	2	0,797	0,038	0,835
1	2	0,797	0,038	0,835
1	3	0,784	0,045	0,829
1	3	0,807	0,045	0,852
2	1	0,829	0,030	0,860
2	1	0,793	0,038	0,823
2	2	0,802	0,034	0,836
2	2	0,729	0,038	0,767
2	3	0,793	0,049	0,842
2	3	0,715	0,042	0,757
3	1	0,811	0,030	0,841
3	1	0,820	0,026	0,847
3	2	0,802	0,038	0,840
3	2	0,802	0,042	0,844
3	3	0,816	0,049	0,865
3	3	0,784	0,045	0,829

Para poder calcular la precisión se realiza el mismo procedimiento que para la precisión del GPC en el apartado 7.2.5.

Puesta en marcha de dos equipos de cromatografía para la determinación de los promedios de pesos moleculares y cenizas en el alcohol polivinílico, poliacetato de vinilo y copolímero.

Tabla 7.13 Resultados del cálculo de la precisión para el método de IC

Parámetro	Formiato (%)	Acetato (%)	Na₂O (%)
Promedio	0,79	0,04	0,83
Desviación	0,03	0,01	0,03
Distribución	2,11	2,11	2,11
Precisión	0,06	0,01	0,06
Límite superior	0,85	0,05	0,89
Límite inferior	0,73	0,03	0,77

Por lo tanto los resultados del intervalo de confianza se expresaran como:

Formiato (%) = $0,79 \pm 0,06$

Acetato (%) = $0,04 \pm 0,01$

Óxido de sodio (%) = $0,83 \pm 0,06$

7.3.5 Límite de detección

El límite de detección (LOD) se define habitualmente como la cantidad o concentración mínima de sustancia que puede ser detectada con fiabilidad por el método analítico determinado. Para conocer a qué mínima concentración de los iones podemos obtener señal estadísticamente diferenciable del blanco se ha preparado un patrón de una concentración muy baja, en este caso 0,1ppm de formiato y acetato. Se realizó el análisis y se observó señal para el formiato (figura 7.19), pero no para el ión acetato, por lo tanto se realizó un patrón de concentración más elevada para poder detectar el acetato y fue de 0,5ppm (figura 7.20), en este caso se obtuvo señal para ambos iones. A través de la ecuación 7.6 se determinó el LOD para ambos iones, obteniendo los resultados que se muestran en la tabla 7.14.

$$\text{LOD} = \frac{C}{h} \times 3 \times n$$

Ecuación 7.6 Ecuación para la determinación del LOD.

Dónde:

C: es la concentración del patrón más bajo (ppm)

h: señal altura pico ($\mu\text{S/cm}$)

n: ruido de fondo ($\mu\text{S/cm}$)

LOD: límite de detección ($\mu\text{g/L}$)

Tabla 7.14 Datos y resultados del cálculo para la obtención del LOD de cada ión.

	C (ppm)	H ($\mu\text{S/cm}$)	N ($\mu\text{S/cm}$)	LOD (ppm)
Formiato	0,35	0,051	0,000082	0,0018
Acetato	0,49	0,049	0,000078	0,0023

Puesta en marcha de dos equipos de cromatografía para la determinación de los promedios de pesos moleculares y cenizas en el alcohol polivinílico, poliacetato de vinilo y copolímero.

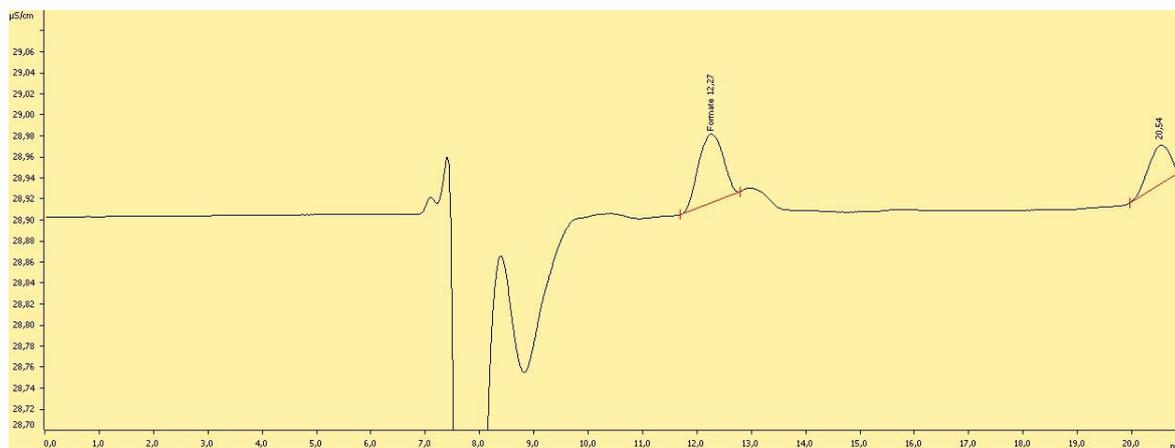


Figura 7.19 Cromatograma obtenido del análisis de un patrón de formiato de sodio con una concentración de 0,1ppm, para calcular el límite de detección del ion formiato.

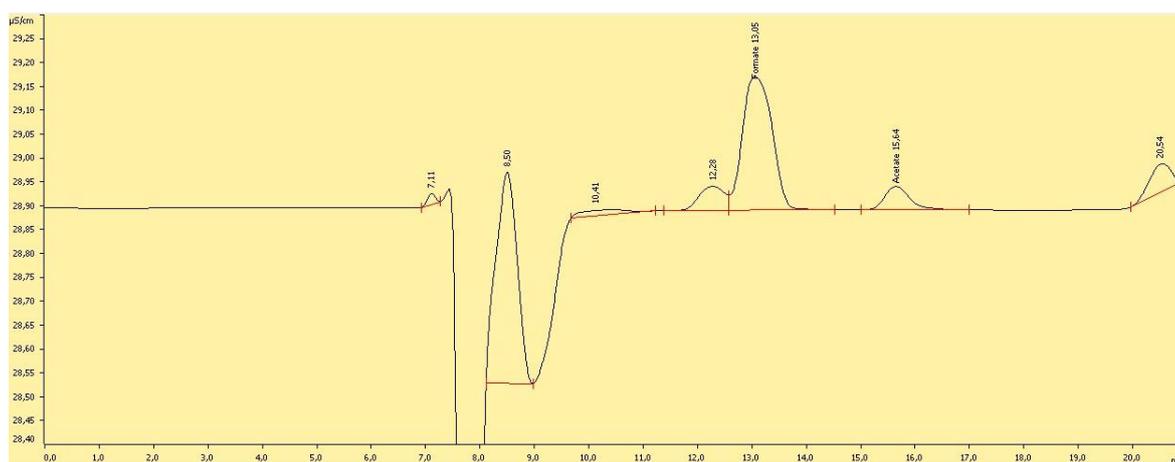


Figura 7.20 Cromatograma obtenido del análisis de un patrón de acetato de sodio con una concentración de 0,5ppm, para calcular el límite de detección del ion acetato.

7.3.6 Preparación de la muestra

Para inyectar las muestras líquidas en el cromatógrafo iónico se preparan soluciones al 4% de copolímero o de alcohol polivinílico. Para preparar esta solución se siguieron los siguientes pasos:

- Pesar 400g de agua destilada en un Erlenmeyer de 500ml y poner la solución en continua agitación.
- Pesar la cantidad de muestra necesaria (determinada por unas tablas de la empresa) y añadirla en el Erlenmeyer.
- Calentar la solución en continua agitación en una placa a 200°C aproximadamente hasta que toda la muestra se haya disuelto.
- Enfriar la solución en un baño de 15°C.

Los próximos pasos describen la manera de determinar la concentración de la solución.

- Pesar dos cápsulas de aluminio vacía. (Por duplicado)
- Añadir de 3 a 5 gramos de la solución y anotar el peso.
- Introducir las cápsulas en una estufa de 150°C durante 1h y 15 min.
- Pesar la cápsula y anotarlo. Calcular la concentración a partir de la ecuación 7.7.

Mientras las cápsulas están en la estufa se prepara una solución diluida pesando 2,5g de la disolución al 4%, en un frasco con tapón de 125 ml. Se añade agua ultra pura hasta que la disolución tenga un peso de 100g y se agita para homogeneizar la muestra que utilizaremos para hacer el análisis.



Figura 7.21 A la izquierda el producto de copolímero una vez sacado de la estufa y a la derecha de PVA.

$$C = \frac{\text{peso PVA(d)} - \text{peso cápsula}}{\text{peso PVA(a)} - \text{peso cápsula}} \cdot 100$$

Ecuación 7.7 Ecuación para calcular la concentración de la muestra.

Dónde:
PVA(a)= peso antes de poner la muestra en la estufa
PVA(d)= peso después de poner la muestra en la estufa

Puesta en marcha de dos equipos de cromatografía para la determinación de los promedios de pesos moleculares y cenizas en el alcohol polivinílico, poliacetato de vinilo y copolímero.

8. Resultados y discusión

8.1 Cromatografía de permeabilidad sobre gel

Durante el periodo de realización del proyecto, se realizaron varios análisis de muestras reales de PVAc y Copolímero, para comprobar que el equipo estaba a punto para poder ser utilizado por los analistas del laboratorio. Los resultados se muestran en la tabla 8.2. Para poder realizar el análisis se tenían que introducir en el software Omnisec los siguientes parámetros de la muestra:

Tabla 8.1 Datos de la muestra para realizar el análisis con el programa Omnisec

Tiempo análisis	35 min
Concentración	10,295 mg/ml
Volumen inyección	100 µl
dn/dc	0,057 ml/g
dA/dc	1 ml/g

Tabla 8.2 Resultados obtenido tras el análisis de varias muestras de PVAc y copolímero.

Muestra	Conc. Exp.	Conc. GPC	Mw	Mn	IPD	IV	% RSD
PVAc	10,24	9,49	213648	110142	1,76	1,36	92,20
PVAc	10,31	9,36	442779	257865	1,72	1,40	90,78
Copolímero	10,39	10,69	148463	82324	1,80	0,39	102,58
Copolímero	10,72	9,87	432328	99348	1,33	0,28	91,74
Copolímero	10,49	10,65	116356	61738	1,88	0,33	94,00
Copolímero	10,79	10,12	149902	115292	1,30	0,32	86,471

Una vez transcurridos los 35 minutos de análisis el resultado es el cromatograma que se muestra en la figura 8.1, que corresponde al primer análisis de PVAc que encontramos en la tabla 8.2 e introduciendo los parámetros de la tabla 8.1.

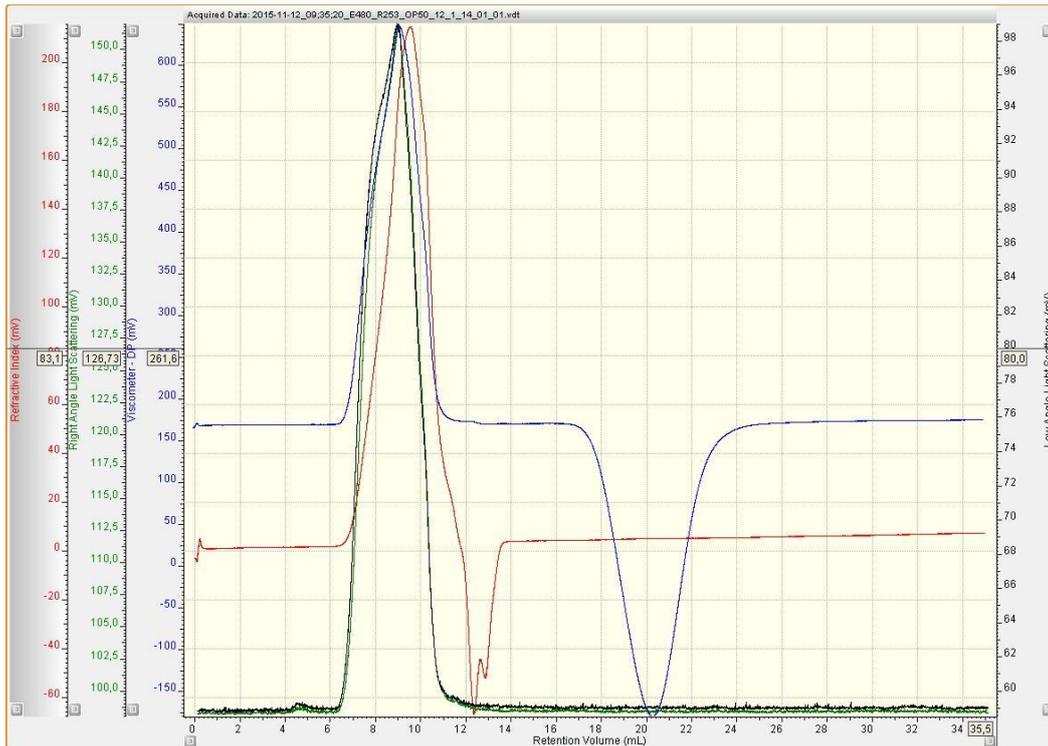


Figura 8.1 Cromatograma obtenido del análisis de una muestra real de PVAc.

En el cromatograma obtenido se observan cuatro tipos de señales. La línea azul corresponde a la respuesta del detector de viscosidad, el cual nos proporciona el valor de viscosidad. La línea roja corresponde a la respuesta del detector de índice de refracción que nos proporciona la concentración de la muestra. Por último la línea verde es del detector RALS y la negra del detector LALS, que nos proporcionan los valores de la distribución de todos los promedios de peso molecular. El valor de polidispersidad es el cociente que se obtiene de la división de M_w/M_n .

Se puede apreciar un pico muy ancho correspondiente al polímero en toda su distribución, en el siguiente pico, más pequeño que el del polímero corresponde a moléculas pequeñas con oligómeros o aditivos y por último el pico de retraso que se observa en la línea del detector IVDP, que serían las impurezas o contaminantes.

Puesta en marcha de dos equipos de cromatografía para la determinación de los promedios de pesos moleculares y cenizas en el alcohol polivinílico, poliacetato de vinilo y copolímero.

8.2 Cromatografía de exclusión iónica

En el caso de la cromatografía iónica los análisis se realizaron para los productos finales de PVOH y Copolímero. Para el PVOH el único ión presente en la muestra es el ión acetato formado en la reacción de alcoholisis donde pasamos de poliacetato de vinilo a alcohol polivinílico. El cromatograma obtenido para el PVA se muestra en la figura 8.2. En cambio para la muestra de Copolímero tenemos dos iones presentes, el acetato como en el caso del PVOH y el formiato como resultado del monómero que reacciona con el PVAc para obtener como resultado el Copolímero. La figura 8.3 muestra el cromatograma obtenido para las muestra de Copolímero.

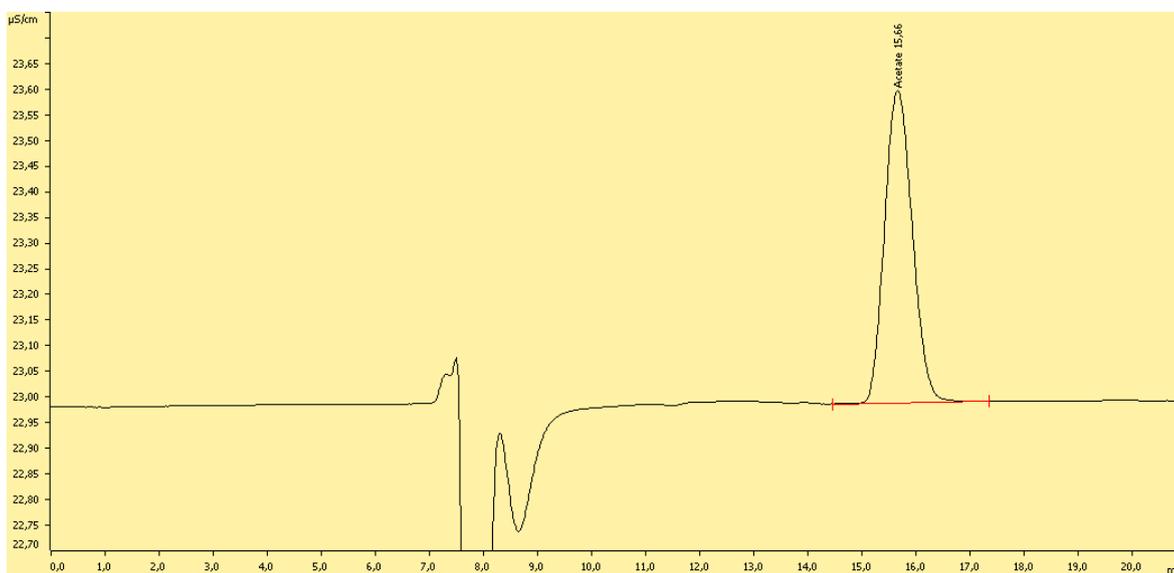


Figura 8.2 Cromatograma obtenido del análisis de una muestra de PVA.

El tiempo de retención de los iones nos proporciona información cualitativa mientras que el área de los picos nos proporciona información cuantitativa y podemos observar los datos en la tabla 8.3.

Tabla 8.3 Resultados obtenido en los cromatogramas de las figuras 8.2 y 8.3.

Muestra	Ion	tR	Altura	Area	C	% cenizas
PVA	Acetato	15,66	0,61	0,36	276,53	0,36
Copolímero	Formiato	12,83	1,401	0,699	347,717	0,60
Copolímero	Acetato	15,67	0,063	0,034	25,776	0,03

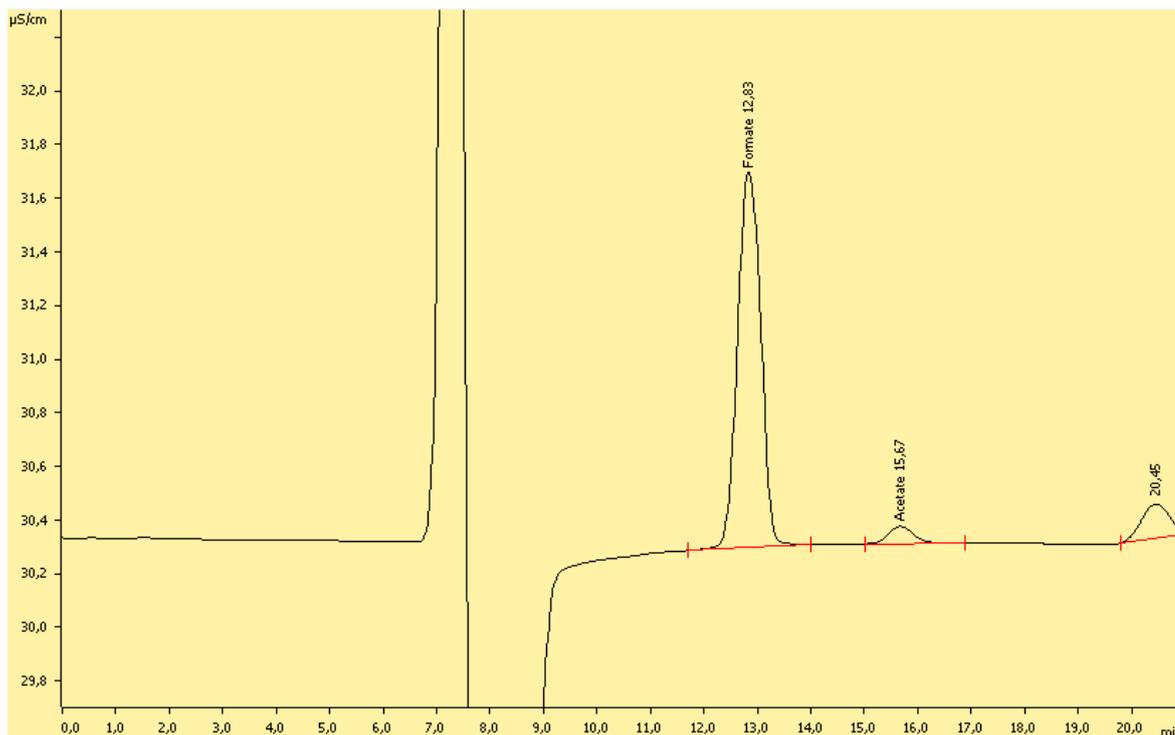


Figura 8.3 Cromatograma obtenido del análisis de una muestra de Copolímero.

El tiempo de análisis es de 21 min. En ambos cromatogramas se observa el pico del tiempo muerto sobre el minuto 7, el cual corresponde al tiempo en que la fase móvil tarda en llegar al detector y a cualquier especie que no se haya retenido por la columna y sea conductora. Se observa una bajada y subida de conductividad debida a la contribución de esas especies aniónicas o catiónicas. El siguiente pico con un tiempo de retención de 12,83 y que solo se encuentra presente en la muestra de Copolímero, pertenece al ion formiato. El segundo pico con un tiempo de retención de 15,67, pertenece al ión acetato que se encuentra presente tanto en el PVA como en el Copolímero. Y por último la señal en el minuto 20,46 corresponde a un ion desconocido del cual no se tiene ningún interés. El primer ión en eluir es el formiato ya que éste es menos polar y por lo tanto interacciona menos con la fase estacionaria, lo que produce que su recorrido sea más corto y aparezca antes en el cromatograma.

Podemos confirmar que los picos tienen una buena eficacia ya que son estrechos y que existe una buena resolución, dado que existe una buena separación de los picos y no existen solapamientos.

Puesta en marcha de dos equipos de cromatografía para la determinación de los promedios de pesos moleculares y cenizas en el alcohol polivinílico, poliacetato de vinilo y copolímero.

Las tablas 8.4 y 8.5 muestran los resultados de algunos análisis realizados tanto para PVA como para Copolímero. Comparando los resultados del % en cenizas obtenidos a través de la cromatografía iónica y del método del electrodo selectivo de iones de sodio, podemos observar como la diferencia de los resultados entre estos dos métodos es mayor en el Copolímero que en el PVA, esto es debido a que la reacción de PVA está mucho más controlada que la del Copolímero, el cual lleva poco tiempo produciéndose y aún hay muchos parámetros que hay que acabar de ajustar por tal de obtener el menor exceso de sodio posible.

Tabla 8.4 Resultados obtenidos tras el análisis de varias muestras de copolímero del tipo 5003, a partir de la cromatografía de exclusión iónica (IEC) y mediante el método del electrodo selectivo

Tipo	% formiato	% acetato	% cenizas IEC	% cenizas ES
5003	0,516	0,029	0,545	0,993
5003	0,553	0,038	0,591	1,178
5003	0,632	0,043	0,675	1,113
5003	0,417	0,027	0,444	1,171
5003	0,369	0,030	0,399	0,803
5003	0,621	0,072	0,693	1,194
5003	0,599	0,019	0,628	1,223
5003	0,069	0,004	0,073	0,181

Tabla 8.5 Resultados obtenido tras el análisis de varias muestras de alcohol polivinílico.

Tipo	% acetato	% cenizas IEC	% cenizas ES
523	0,16	0,20	0,21
203	0,39	0,39	0,34
04/88LA	0,33	0,33	0,31
325	0,31	0,31	0,30
325LA	0,31	0,31	0,28
04/88LA	0,35	0,35	0,33

Podemos afirmar que la cromatografía iónica es un método más selectivo ya que nos permite diferenciar la cantidad de cenizas o impurezas que provienen de formiato y acetato sódico, mientras que el método mediante el electrodo de sodio solo nos permite conocer la cantidad total de estas cenizas o impurezas.

9. Conclusiones

- The gel permeation chromatography (GPC), is the most appropriate technique to know the distribution of the molecular weight averages of polymers, allowing calculate the polydispersity of the studied samples and their relative molecular weights in number and in weight, in a short time and with high precision
- The ionic exclusion chromatography (IEC) is a more selective and sensitive technique than method with a sodium selective electrode method, due to it allows differentiate the content of Na₂O coming acetate o formate, presents in the PVOH and Copolymer samples.
- Successful calibrations and calculations of precision has been necessary to obtained to set up the analytical techniques.

Puesta en marcha de dos equipos de cromatografía para la determinación de los promedios de pesos moleculares y cenizas en el alcohol polivinílico, poliacetato de vinilo y copolímero.

10. Bibliografía

- [1] López, F. (2004). *Fundamentos de polímeros*. Universidad de Los Andes.
- [2] REACH para polímeros Las mejores técnicas y métodos de análisis disponibles. 2011, Barcelona.
- [3] Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing, First Edition. Edited by Enrique Saldívar-Guerra and Eduardo Vivaldo-Lima.
© 2013 John Wiley & Sons, Inc. Published 2013 by John Wiley & Sons, Inc. 355-366.
- [4] <http://www.malvern.com> (Data de consulta 15 Octubre 2015)
- [5] M.C. Gutiérrez-Bouzán, A. Burdó, J. Cegarra. Cromatografía de exclusión: análisis de la distribución de pesos moleculares en siliconas por GPC. Boletín intexter (U.P.C) 2009, nº135.
- [6] Tanaka, K. & Haddad, P. R. (2000). Ion exclusion chromatography: liquid chromatography
- [7] Kaczmarek, K., Mori, M., Glód, B., Kowalska, T. & Tanaka, K. (2005). Modeling of ion-exclusion and vacancy ion-exclusion chromatography on a strongly acidic cation-exchange resin in the H⁺ form. *Acta chromatographica*, 66-85.
- [8] Moustafa, Y. & Morsi, R. (2013). *Ion Exchange Chromatography - An Overview, Column Chromatography*. Dr. Dean Martin
- [9] INSHT. Fichas internacionales de seguridad química <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/501a600/nspn0578.pdf> (Data de consulta 7 Octubre 2015)
- [10] INSHT. Fichas internacionales de seguridad química <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/0a100/nspn0087.pdf> (Data de consulta 7 Octubre 2015)

[11] INSHT. Fichas internacionales de seguridad química
<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/0a100/nspn0088.pdf> (Data de consulta 7 Octubre 2015)

[12] INSHT. Fichas internacionales de seguridad química
<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/701a800/nspn0711.pdf> (Data de consulta 7 Octubre 2015)

[13] <http://sct.uab.cat/l-amb-controlat/sites/sct.uab.cat.l-amb-controlat/files/HClO4.pdf> (Data de consulta 7 Octubre 2015)

[14] INSHT. Fichas internacionales de seguridad química
<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/501a600/nspn0565.pdf> (Data de consulta 7 Octubre 2015)

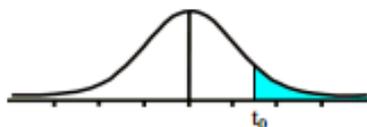
[15] INSHT. Fichas internacionales de seguridad química
<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/1101a1200/nspn1165.pdf> (Data de consulta 7 Octubre 2015)

[16] INSHT. Fichas internacionales de seguridad química
<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/301a400/nspn0362.pdf> (Data de consulta 7 Octubre 2015)

Puesta en marcha de dos equipos de cromatografía para la determinación de los promedios de pesos moleculares y cenizas en el alcohol polivinílico, poliacetato de vinilo y copolímero.

11. Anexos

Tabla t-Student



Grados de libertad	0.25	0.1	0.05	0.025	0.01	0.005
1	1.0000	3.0777	6.3137	12.7062	31.8210	63.6559
2	0.8165	1.8856	2.9200	4.3027	6.9645	9.9250
3	0.7649	1.6377	2.3534	3.1824	4.5407	5.8408
4	0.7407	1.5332	2.1318	2.7765	3.7469	4.6041
5	0.7267	1.4759	2.0150	2.5706	3.3649	4.0321
6	0.7176	1.4398	1.9432	2.4469	3.1427	3.7074
7	0.7111	1.4149	1.8946	2.3646	2.9979	3.4995
8	0.7064	1.3968	1.8595	2.3060	2.8965	3.3554
9	0.7027	1.3830	1.8331	2.2622	2.8214	3.2498
10	0.6998	1.3722	1.8125	2.2281	2.7638	3.1693
11	0.6974	1.3634	1.7959	2.2010	2.7181	3.1058
12	0.6955	1.3562	1.7823	2.1788	2.6810	3.0545
13	0.6938	1.3502	1.7709	2.1604	2.6503	3.0123
14	0.6924	1.3450	1.7613	2.1448	2.6245	2.9768
15	0.6912	1.3406	1.7531	2.1315	2.6025	2.9467
16	0.6901	1.3368	1.7459	2.1199	2.5835	2.9208
17	0.6892	1.3334	1.7396	2.1098	2.5669	2.8982
18	0.6884	1.3304	1.7341	2.1009	2.5524	2.8784
19	0.6876	1.3277	1.7291	2.0930	2.5395	2.8609
20	0.6870	1.3253	1.7247	2.0860	2.5280	2.8453
21	0.6864	1.3232	1.7207	2.0796	2.5176	2.8314
22	0.6858	1.3212	1.7171	2.0739	2.5083	2.8188
23	0.6853	1.3195	1.7139	2.0687	2.4999	2.8073
24	0.6848	1.3178	1.7109	2.0639	2.4922	2.7970
25	0.6844	1.3163	1.7081	2.0595	2.4851	2.7874
26	0.6840	1.3150	1.7056	2.0555	2.4786	2.7787
27	0.6837	1.3137	1.7033	2.0518	2.4727	2.7707
28	0.6834	1.3125	1.7011	2.0484	2.4671	2.7633
29	0.6830	1.3114	1.6991	2.0452	2.4620	2.7564
30	0.6828	1.3104	1.6973	2.0423	2.4573	2.7500
31	0.6825	1.3095	1.6955	2.0395	2.4528	2.7440
32	0.6822	1.3086	1.6939	2.0369	2.4487	2.7385
33	0.6820	1.3077	1.6924	2.0345	2.4448	2.7333
34	0.6818	1.3070	1.6909	2.0322	2.4411	2.7284
35	0.6816	1.3062	1.6896	2.0301	2.4377	2.7238
36	0.6814	1.3055	1.6883	2.0281	2.4345	2.7195
37	0.6812	1.3049	1.6871	2.0262	2.4314	2.7154
38	0.6810	1.3042	1.6860	2.0244	2.4286	2.7116
39	0.6808	1.3036	1.6849	2.0227	2.4258	2.7079
40	0.6807	1.3031	1.6839	2.0211	2.4233	2.7045
41	0.6805	1.3025	1.6829	2.0195	2.4208	2.7012
42	0.6804	1.3020	1.6820	2.0181	2.4185	2.6981
43	0.6802	1.3016	1.6811	2.0167	2.4163	2.6951
44	0.6801	1.3011	1.6802	2.0154	2.4141	2.6923
45	0.6800	1.3007	1.6794	2.0141	2.4121	2.6896
46	0.6799	1.3002	1.6787	2.0129	2.4102	2.6870
47	0.6797	1.2998	1.6779	2.0117	2.4083	2.6846