

DETERMINACIÓN DE ETILENO EN GRANZA DE POLIOLEFINA MEDIANTE HS-GC-FID



Lahcen Lamkadem Oumoua

Tutor de empresa Gunter Morrón Lingl
Tutor académico Francesc Borrull Ballarín

Trabajo fin de grado
Grado en Química
Universidad Rovira i Virgili

TARRAGONA

15 de junio de 2023

INDICE

1.	INTRODUCCIÓN.....	6
1.1.	DESCRIPCIÓN DE LA EMPRESA	6
1.2.	EMISIONES DIFUSAS.....	6
2.	OBJETIVOS.....	8
3.	FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	8
3.1.	PROCESO DE PRODUCCIÓN DE PEBD	8
3.2.	CROMATOGRAFÍA DE GASES.....	10
3.3.	COLUMNA	11
3.4.	DETECTOR.....	12
3.5.	TÉCNICA DE EXTRACCIÓN.....	13
3.6.	MULTIEXTRACTIONES.....	13
4.	PARTE EXPERIMENTAL	15
4.1.	EQUIPOS Y PATRONES.....	15
4.2.	CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS.....	16
4.3.	MUESTREO DE GAS PATRÓN	17
4.4.	TOMA DE MUESTRA	19
5.	DISCUSIÓN Y RESULTADOS	21
5.1.	OPTIMIZACIÓN GC.....	21
5.2.	OPTIMIZACIÓN HS.....	23
5.3.	CALIBRACIÓN.....	24
5.4.	LÍMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN	25
5.5.	ANÁLISIS DE MUESTRAS	27
6.	CONCLUSIONES	30
6.1.	CONCLUSIONES	30
6.2.	TRABAJO FUTURO	30
7.	REFERENCIAS	32

AGRADECIMIENTOS

Realizar este trabajo no hubiera estado posible sin la ayuda de muchas personas. Por eso, quiero mostrar unas palabras de agradecimiento a todas ellas. En primer lugar, quisiera agradecer a Repsol Química por permitirme desarrollar el TFG dentro de sus instalaciones. Agradecer al director del trabajo Gunter Morrón por la guía y las indicaciones durante toda la estancia en la empresa. También agradecer a Verónica Fernández y María Luisa Oller, técnicas de laboratorio, por la supervisión del trabajo en el día a día. Así como a todos los compañeros del laboratorio de poliolefinas por la ayuda prestada en todo momento.

En segundo lugar, agradecer al tutor académico, Francesc Borrull, por el apoyo, los consejos y la guía que me ha aportado durante la elaboración del trabajo de investigación.

GLOSSARI

HS - Headspace

GC – Cromatografía de gases

FID – Detector de ionización de llama

BREF – Best available techniques REference document

NEA – Niveles de emisión admitidos

MTD – Mejores técnicas disponibles

ISO - Organización Internacional de Normalización

EN – Normas Europeas

COV – Compuestos orgánicos volátiles

HDPE – Polietileno de alta densidad

LDPE – Polietileno de baja densidad

LLDPE – Polietileno lineal de baja densidad

PP - Polipropileno

GPPS - Poliestireno de uso general

HIPS - Poliestireno de alto impacto

EPS - Poliestireno expandido

MHE – Extracciones múltiples con headsapce

PTFE – Politetrafluoroetileno

LOD – Límite de detección

LOQ – Límite de cuantificación

RESUMEN

La normativa BREF de emisiones difusas, aprobada en diciembre de 2022, impone límites de emisiones de gases residuales a la atmósfera. Para renovar la autorización ambiental de las plantas de producción de poliolefinas habrá que incorporar al expediente los niveles de emisión de los monómeros residuales. En este sentido nace la necesidad de desarrollar un método analítico para cuantificar estos monómeros.

Este trabajo se centra en determinación de etileno. Para ello se ha empleado la técnica HS-GC-FID para realizar extracciones múltiples y así eliminar el efecto matriz. Se ha optimizado la temperatura y el tiempo de equilibrio del headspace, el número de extracciones necesarias y la temperatura de horno del GC. Para el calibrado se han utilizado botellas de gas patrón etileno/propileno de diferente concentración. Por último, se han analizado muestras de poliolefinas.

ABSTRACT

The BREF Diffuse Emissions Regulation, adopted in December 2022, imposes limits on emissions of waste gases into the atmosphere. In order to renew environmental authorization for polyolefin production, waste monomers emission levels must be included in the file. In this sense, the need arises to develop an analytical method for quantifying these monomers.

In the present work an analytic method is developed for the determination of ethylene in low density polyethylene. For this, the HS-GC-FID technique has been used to perform multiple extractions and eliminate the matrix effect. Optimized headspace temperature, vial equilibrium time and GC oven temperature. For calibration, ethylene/propylene standard gas bottles have been used from different concentrations. Finally, polyolefin samples have been analyzed.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. DESCRIPCIÓN DE LA EMPRESA

El trabajo de fin de grado se ha desarrollado en la empresa Repsol ubicada en el polígono petroquímico Norte (Tarragona). Repsol es una compañía petrolera internacional que realiza todas las actividades del sector de hidrocarburos, incluyendo la exploración, desarrollo y producción de crudo y gas natural, transporte de productos petrolíferos, gases licuados del petróleo, refino, producción y comercialización.

Concretamente en Tarragona, Repsol Química es la división de la empresa que se dedica a la fabricación de productos de poliolefinas (polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, polipropileno y compuestos de polipropileno), productos intermedios (estireno monómero, óxido de propileno, etilbenceno, glicoles, polioles, etc.), la cogeneración y tratamiento de aguas residuales del propio complejo industrial.¹

En cualquier proceso productivo es importante cerciorarse del correcto funcionamiento de la reacción (fabricación), y que las sustancias/productos estén acorde con lo esperado. En el caso de las poliolefinas, se efectúa la caracterización de los materiales plásticos mediante diferentes técnicas analíticas y ensayos físico-químicos y de propiedades reológicas. Se hacen mediciones de muestras a lo largo del proceso para evaluar la calidad de los polímeros.

Aparte de los análisis en el laboratorio, existen medidores en continuo. Esto permite a producción corregir deficiencias del proceso de fabricación a tiempo real, ya que sería ineficiente producir un producto a toneladas y luego observar que sus análisis están fuera de especificaciones.

1.2. EMISIONES DIFUSAS

La contaminación atmosférica es una preocupación cada vez más presente en la sociedad por los efectos negativos en la salud y, los efectos negativos del cambio climático. Por ello, el pasado 6 de diciembre de 2022 se aprobó la Decisión de ejecución (UE) 2022/2427 de la Comisión, por la que se establecen las conclusiones sobre las mejores técnicas disponibles (MTD), para los

sistemas comunes de tratamiento y gestión de gases residuales en el sector químico.²

Esta normativa pretende limitar las emisiones de gases residuales a la atmósfera. Engloba tanto emisiones difusas como las canalizadas. Se constituyó un grupo de trabajo para establecer los límites de las sustancias según el proceso de producción y la tecnología empleada, como se muestra en la *Tabla 1*. Antes de realizar cualquier actuación de mejoras y adaptaciones a las MTD correspondientes, es necesario tener un registro de las emisiones y comprobar si las emisiones entran dentro de los límites establecidos por la nueva normativa.

Según la normativa, no hay un procedimiento normalizado (ISO EN) para la cuantificación de volátiles en granza, por lo que hay que desarrollar un método analítico capaz de cuantificar los monómeros residuales en la producción de poliolefina que pueda arrojar datos de una calidad científica equivalente.

Producto de poliolefina	Unidad	Límites (media anual)
HDPE		0,3 – 1,0
LDPE		0,1 – 1,4 / 4,7
LLDPE	g de COVs por kg de poliolefina producida	0,1 – 0,8
PP		0,1 – 0,9
GPPS y HIPS		<0,1
EPS		<0,6

Tabla 1 - Niveles de emisión asociados a las MTD (NEA-MTD) correspondientes a las emisiones totales a la atmósfera de COVs procedentes de la producción de poliolefinas expresadas como cargas de emisión específicas.²

En el caso de Repsol Química, la normativa afecta a las siguientes plantas de poliolefinas y, los compuestos orgánicos volátiles mayoritarios que se emplean dichas plantas, y son susceptibles de ser emitidos como gases residuales.

- Planta de polietileno de baja densidad:
 - Etileno: materia prima
 - Isopar G: disolvente de catalizadores
- Planta de polietileno de alta densidad:

- Etileno: materia prima
- Hexeno: comonomero
- Isobutano: medio de reacción
- Planta de polipropileno:
 - Propileno: materia prima
 - Etileno: comonomero

Aparte de los monómeros mencionados, también son susceptibles de emisión difusa otros monómeros o peróxidos orgánicos utilizados como catalizadores. Las cantidades adicionadas en la producción son bajas y, por lo tanto, su emisión difusa será mínima o nula (ej: metano, acetona, etc.). Este método se centra en la determinación de etileno como emisión difusa.

2. OBJETIVOS

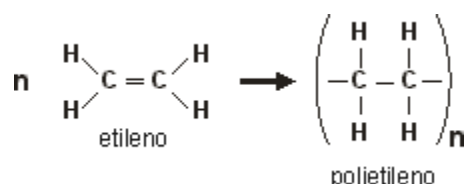
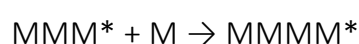
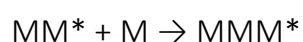
El presente trabajo pretende cumplir, principalmente, con dos objetivos:

1. Desarrollar un método analítico mediante cromatografía para cuantificar etileno presente en granza de poliolefina de PEBD.
2. A partir del método registrar muestras y si entran dentro de los límites establecidos por la nueva normativa.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1. PROCESO DE PRODUCCIÓN DE PEBD

El proceso de producción de polietileno de baja densidad consiste en una reacción de polimerización en cadena o una poliadición de monómeros de etileno. La reacción se produce a alta presión en fase densa (condiciones supercríticas):



El proceso, como se muestra en la *Figura 1*, comienza con 8 toneladas de etileno que provienen de Repsol Petróleo vía tubería. Serán almacenados en el 1r tanque junto con 2 toneladas de etileno proveniente del reciclado del 2n separador. Estos 10t de etileno pasan por el compresor primario que aumenta la presión. A la salida del compresor primario se añade 25 toneladas de etileno provenientes del 1r separador. Se vuelve a comprimir el gas en el segundo compresor.

El gas a alta presión entra en el reactor mediante cuatro entradas de diferente altura con 8,75 t cada una. Dentro del reactor se produce la polimerización del etileno con los catalizadores (peróxidos orgánicos). A la salida del reactor tenemos 7,5t de polímero y 27,5 t de etileno no reaccionado. Esta corriente se pasa al primer separador donde se separa el etileno y el polietileno y se vuelve a separar en el segundo separador.

Finalmente, el polímero se extruye añadiendo distintos aditivos para obtener un grado específico. Se procede con el corte, el secado y la criba donde se separan los granos según el tamaño. Luego se conduce la granza hasta los silos de desgasificación y almacenamiento para obtener el producto final.

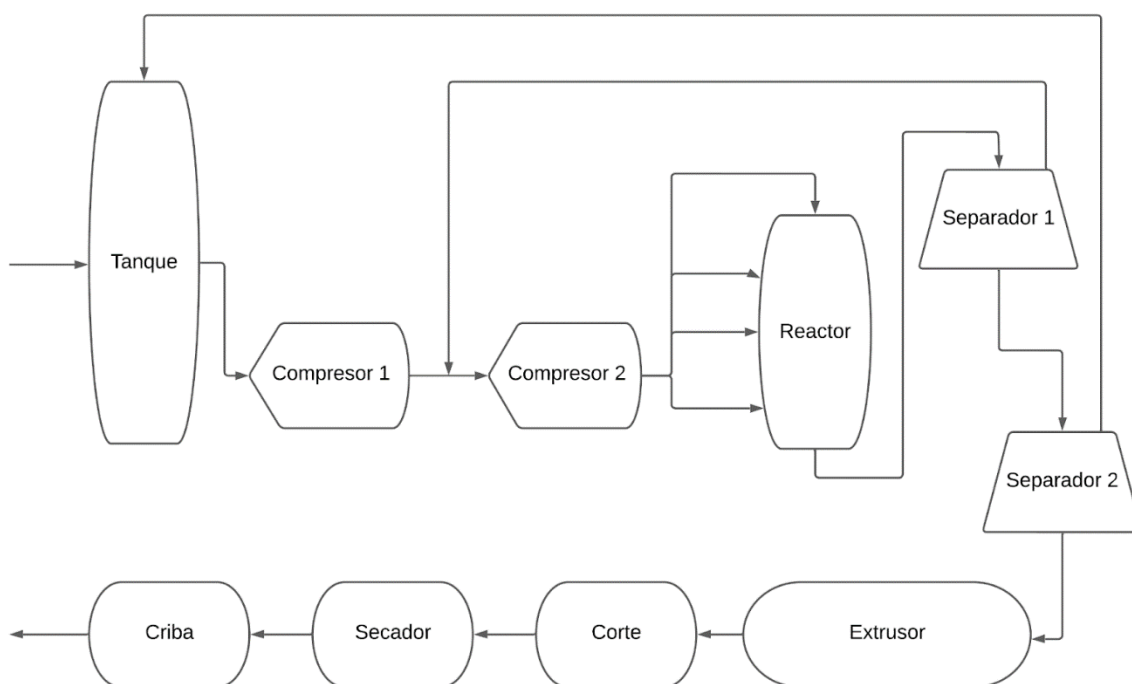


Figura 1 Diagrama de flujo simplificado de la planta de polietileno de baja densidad.

3.2. CROMATOGRAFÍA DE GASES

La cromatografía es una técnica analítica que permite la determinación cualitativa y/o cuantitativa mediante la separación de los analitos presentes en una muestra. Existen varios tipos de cromatografía según las propiedades de los analitos. En este caso, para determinar sustancias volátiles se emplea la cromatografía de gases.

El cromatógrafo está integrado por varios dispositivos, los cuales son:

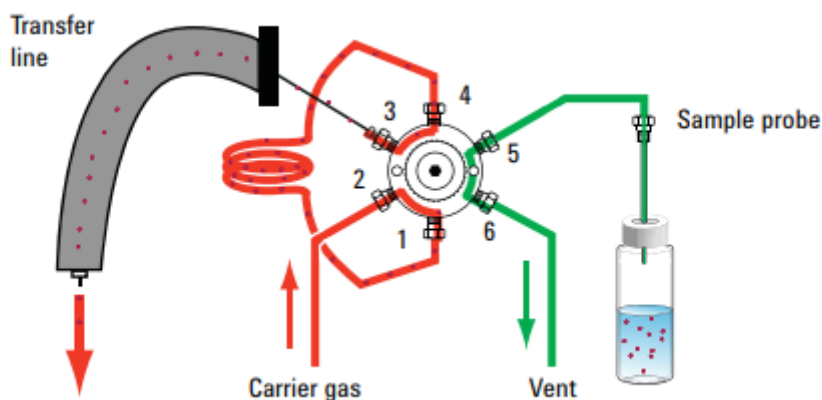
- Gas portador: Actúa como fase móvil, transporta los analitos por la columna. Variando el flujo y tipo de gas (H_2 , He, N_2 , etc.) podemos variar el tiempo de retención de los compuestos.
- Inyector: Vaporiza la muestra y la introduce a la columna. Se puede trabajar en modo *split* o *splitless* (división o no del flujo de muestra que entra a la columna).
- Horno: regula la temperatura a la cual eluyen los analitos. Al aumentar la temperatura se reducen los tiempos de retención.
- Columna: se produce la separación cromatográfica de los compuestos mediante la interacción con la fase móvil y la fase estacionaria.
- Detector: determina la cantidad de analito al salir de la columna mediante una respuesta eléctrica.
- Equipo de tratamiento de datos: interpretación de los datos.³

La singularidad de utilizar un cromatógrafo de gases acoplado a un espacio en cabeza es el modo de inyección. A diferencia de un inyector de GC donde la muestra líquida (1 μ l –20 μ L) se volatiliza, en el HS se emplea un *loop* de 1ml. Se realiza de esta forma, ya que la muestra es gaseosa y, por lo tanto, no es factible tomar un volumen de muestra tan bajo (la repetitividad del método se vería afectada).

El sistema auxiliar de inyección dispone de un bucle de muestras de medida conocida para recoger la muestra. Los pasos de muestreo para la válvula y el bucle del sistema son:

- Una sonda de aguja pincha el vial.
 - El muestreo presuriza el vial con gas inerte. En este caso se emplea el helio tanto como gas portador como de presurización del vial.
-

- Después del equilibrio a presión, los gases de viales presurizados, se ventilan a través del bucle de la muestra, llenando el bucle con muestra. Tened en cuenta que el vial se ventila a la presión atmosférica.
- Después del equilibrio del bucle de muestras, la válvula cambia y el bucle direcciona el camino del flujo a la entrada GC, como se muestra en la *Figura 2*. El gas portador barre la muestra de cantidad conocida a la entrada GC.⁴



*Figura 1 - Válvula de seis vías en posición de inyección.*⁴

3.3. COLUMNA

La columna utilizada es tipo PLOT (Columna abierta de pared porosa) relleno de alúmina. Es una columna en la cual la pared interna como el sólido activo depositado sobre dicha pared actúan como fase estacionaria y existe un camino abierto, sin restricciones, por el que circula la fase móvil.

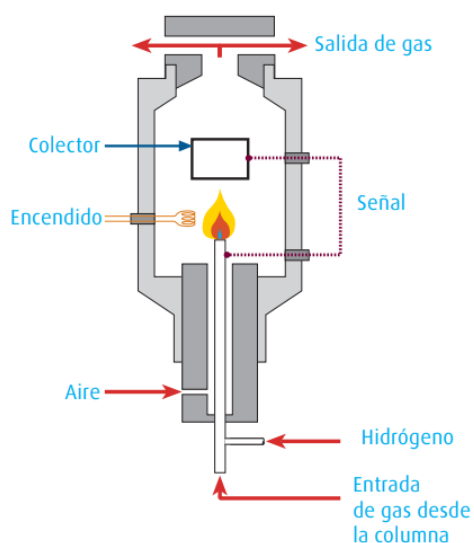
La capa porosa puede, en muchas ocasiones, sirve de soporte para la fase líquida estacionaria.⁵ Mediante interferencias e interacciones, los compuestos son retenidos en estas cavidades. Es ideal para el análisis de hidrocarburos ligeros según recomienda Agilent.

Concretamente, en este método emplearemos la columna de Agilent Technologies CP7565 - Al₂O₃/Na₂SO₄ desactivada con una longitud de 50 mm, 0,32 mm de diámetro y un espesor de la fase estacionaria de 5 µm. Permite un rango de temperaturas entre -100 y 200°C por lo cual es ideal para análisis de hidrocarburos ligeros.

3.4. DETECTOR

En este método empleamos el detector de ionización de flama (FID). Como se muestra en la *Figura 3*, el FID consiste mezclar la muestra de la salida de la columna con H₂/aire. La mezcla se piroliza al entrar en contacto con una flama a alta temperatura (aproximadamente a 250/300°C). Se producen iones y electrones conductores de electricidad. Al aplicar una diferencia de potencial, se obtiene una respuesta en forma de corriente. La respuesta es baja, por lo que se dirige su medida hacia un amplificador.

La ionización de la flama de compuestos que contienen carbono no es un proceso bien establecido, aunque se observa que el número de iones que se producen es relativamente proporcional al número de átomos de carbono reducidos en la flama. El detector de ionización de flama responde al número de átomos de carbono que entra en el detector por unidad de tiempo.



*Figura 2 - Partes de un detector de ionización de flama*⁶

es idónea para el análisis de compuestos orgánicos volátiles mediante cromatografía de gases, ya que los carbonos se pirolizan fácilmente. Por esto se utiliza mayoritariamente para la determinación de hidrocarburos como metano, etano, etileno, propileno, acetileno, así como en la identificación de muestras que las contengan.

El FID confiere una gran sensibilidad, se obtiene una baja señal de ruido y un intervalo de linealidad razonable. Por lo general, es un equipo duradero y fácil de utilizar. Una desventaja de este detector es que se trata de un detector destructivo de la muestra. Por lo tanto, no es posible un acople con otro detector, ya que la muestra ha sido pirolizada. En cualquier caso, se puede acoplar un detector no destructivo anterior al FID. ⁶

3.5. TÉCNICA DE EXTRACCIÓN

En muestras complejas, el analito de interés tiene dificultad para la desorción de la matriz. Para favorecer la desorción se utilizan técnicas que la favorecen, de esta forma se consigue la desorción y la concentración del analito de interés. Además, la inyección de muestras complejas sin un pretratamiento previo puede obstruir el inyector, contaminar la columna o dañar el equipo.

En este método se emplea el espacio en cabeza (headspace) como técnica de extracción. Es una técnica para muestras sólidas y líquidas. Permite volatilizar solo las sustancias de interés regulando la temperatura. El HS consiste en depositar la muestra en vial sellado con séptum. El vial se introduce en el horno a una temperatura determinada. Los compuestos de interés se volatilizan y se crea un equilibrio entre la fase gaseosa y la matriz (*Figura 4*). Con una jeringuilla automática se extrae un volumen determinado, el cual se transfiere al inyector de GC. ⁷

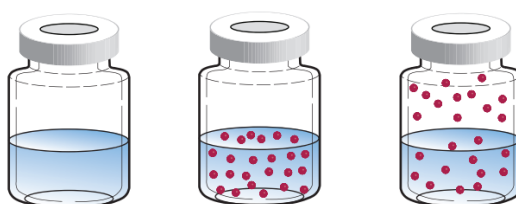


Figura 3 . Representación gráfica del equilibrio en el vial ⁴

3.6. MULTIEXTRACCIONES

Para solventar el problema de muestrear solo una pequeña fracción de tamaño desconocido de etileno en las muestras, que resulta dependiente de la matriz y de la naturaleza del propio analito, se recurre a la técnica de múltiples

extracciones (MHE), gracias a la cual se puede determinar la cantidad total de etileno independientemente de la naturaleza de la matriz y del analito.⁸ El descenso de la concentración en cada extracción sigue una cinética de primer orden, como se muestra en la eq. 1. Debido a que las extracciones no se hacen en continuo, sino que se realizan en etapas discretas, relacionamos el área obtenida con el número de extracciones realizadas (eq. 2).

$$C = C_0 \times e^{-qt} \quad (\text{eq 1})$$

$$A_i = A_1 \times e^{-q(i-1)} \quad (\text{eq 2})$$

Sacando logaritmo a la eq. 2 podemos encontrar la recta que representa el descenso de las extracciones. La pendiente de la misma será el factor exponencial de descenso y la ordenada al origen nos indica el área de la primera extracción (eq.3).

$$\ln(A_i) = -q(i-1) + \ln(A_1) \quad (\text{eq 3})$$

Por lo tanto, el área total será la suma de las extracciones individuales, hasta el infinito cuando ya no queden compuestos volátiles en el vial (eq. 4). Teóricamente, el descenso exponencial llegaría a cero cuando nos acercamos al infinito, pero experimentalmente, es imposible efectuar infinitas extracciones. Por ello se llega a una aproximación para el cálculo del área total (eq. 4).⁹

$$A_T = \sum_{i=1}^{i=\infty} A_i = \frac{A_1}{1-Q} \quad (\text{eq 4})$$

$$Q = e^{-q}$$

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. EQUIPOS Y PATRONES

Equipos

Se utilizarán los siguientes aparatos y equipos:

- Cromatógrafo de Gases Agilent Technologies 7890B
- Columna: HP-PLOT / Al₂O₃/Na₂SO₄
 - Dimensiones: 50mm x 0.320mm x 5.00um
 - Temperaturas límites: -100 °C a 200°C
- Muestreador Headspace Agilent Technologies 7697A
- Viales 20 ml Agilent – Séptum de PTFE
 - Temperatura límite séptum: 180 °C
- Balanza analítica Mettler AT261 0.0001 g

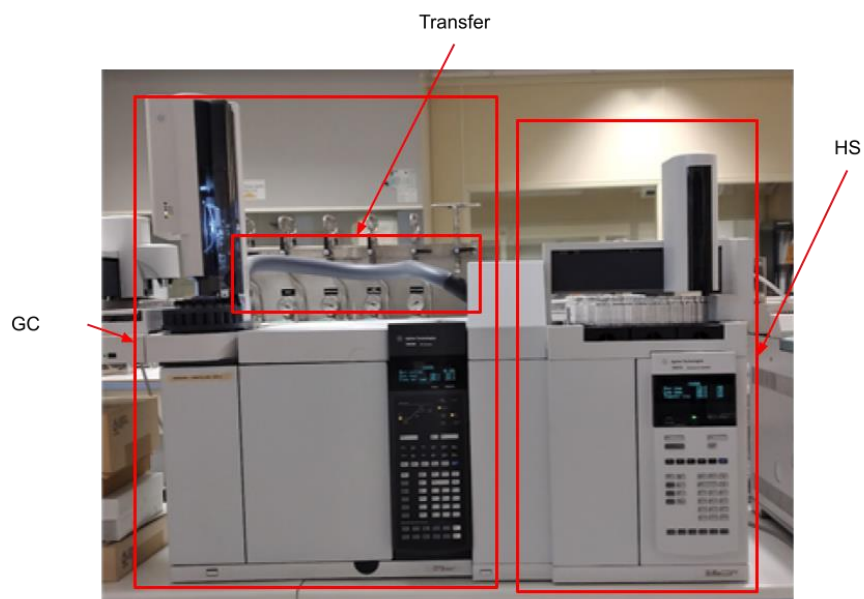


Figura 4 – Cromatógrafo de gases 7890B acoplado a headspace 7697A

Patrones

Para la realización del calibrado de patrón gaseoso se pueden emplear dos técnicas. La primera consiste en usar dilutor y, a partir del cual y de una botella patrón, obtener varias concentraciones con las que construir la recta de calibrado.

La ventaja de esta opción es que al disponer de una botella patrón de alta concentración, la estabilidad de la misma aumenta. El inconveniente es que el rotámetro tiene un límite de dilución, por lo que si se desea obtener concentraciones muy bajas habría que cambiar de botella patrón a una menos concentrada.

La segunda opción es el empleo de varias botellas de diferente concentración. En este caso se ha empleado la segunda opción, debido a que no disponíamos de dilutor. Para ello se ha dispuesto de 3 botellas gas patrón de etileno y propileno a concentración varia (*tabla 2*). Han sido suministradas por Nippon Gases SLU. Tienen una incertidumbre de medida relativa del 2% y una tolerancia del 10%. Las botellas de 10 L alcanzan los 60 meses de estabilidad.

Mezcla	[Etileno] solicitado	[Etileno] certificado	Nitrógeno
1	90	89,9	Balance
2	4000	4111	Balance
3	24000	2400	Balance

Tabla 2- Composición de mezcla gas patrón (ppm mol - mol)

Condiciones de uso y peligros

- Al ser un gas a presión hay peligro de explosión al calentarse, por lo que hay que almacenarlo en un sito ventilado y cubierto.
- Para la transferencia del gas patrón botella al vial, usaremos gafas para prevenir cualquier incidente por desprendiendo, ya que está a presión.
- El sistema de llenado del vial se manipulará dentro de una vitrina con campana extractora.



4.2. CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS

Para el desarrollo de método se establecen los siguientes parámetros cromatográficos fijos tanto para HS, GC y FID (*tabla 3 y 4*). Se ha determinado por la literatura bibliográfica para solventes residuales en plásticos.¹⁰ El patrón al estar

en fase gas no necesita de tiempo de equilibrio en HS. Se establece 1 minuto de tiempo de equilibrio, básicamente, para que el vial coja la temperatura del horno.

Condiciones Headspace	
Loop	1 ml
Tiempo equilibrio patrón	1 min
Tiempo equilibrio loop	0.05 min
Tiempo inyección	1 min
GC ciclo	30 min
MHE.	On/Off*

Tabla 3 – Condiciones fijas del espacio en cabeza

*En el caso se muestras se realizan MHE, pero el patrón al estar en fase gas no es necesario el empleo de MHE.

Condiciones GC - FID	
Flujo H ₂ /aire	35/350 ml/min
Temperatura inicial	75°C
Modo inyección	Splitless
Gas portador	Helio
Flujo	200 mL/min
Temperatura inyector	250°C
Temperatura FID	250°C

Tabla 4 – Condiciones fijas del GC-FID

4.3. MUESTREO DE GAS PATRÓN

Para obtener muestras de gas patrón partimos de un patrón de gas comercial. Como es un patrón de gas presurizado, se toma muestra sobre vial de 20 ml sellado con septum. Se utiliza un sistema para inyectar el patrón en vial y controlar la presión del vial como se muestra en la *Figura 6 y 7*:

1. Se conecta a la botella de patrón un manorreductor adecuado que permita reducir la presión de salida a en torno a 1 bar.
2. Con la botella de patrón cerrada y el manorreductor cerrado completamente, se conecta el sistema de muestreo a la botella.

3. Una vez conectada la botella, se verifica que las dos llaves del sistema de muestreo están cerradas.
4. Se abre la botella de patrón y se verifica que la botella tiene una presión suficiente para dar el bar necesario para el muestreo.
5. Se abre la válvula de entrada al sistema de toma de muestras. Lentamente se abre el manorreductor de la botella de patrón hasta que se detecte presión en el manómetro del sistema de toma de muestra.
6. Se ajusta la presión de salida de la botella a 1 bar y se verifica la presión de salida.
7. Se purga el sistema (ilustración 5) y se represuriza, ajustando el manorreductor, si es necesario.
8. Una vez que la presión es estable a 1 bar, ya se puede tomar muestra de patrón.
9. Se abre la válvula de entrada al sistema de muestreo y se vuelve a comprobar que se tiene un bar de presión. Una vez verificado, se abre la válvula de paso al vial y se purga durante 30 segundos mediante la aguja de salida.
10. Una vez pasados los 30 segundos de purga, se extrae la aguja de purga y se dan 10 segundos de estabilización de presión. A los 10 segundos se extrae el vial y se cierra la válvula de entrada desde la botella. Se verifica que la presión del vial no cae. Si cae la presión del vial, se elimina el vial y se prepara otro.
11. Si la presión del vial se mantiene estable, se cierra la válvula de llenado a vial y se extrae el vial. El vial ya está listo para ser analizado.



Figura 5 - Transferencia gas patrón de botella a vial

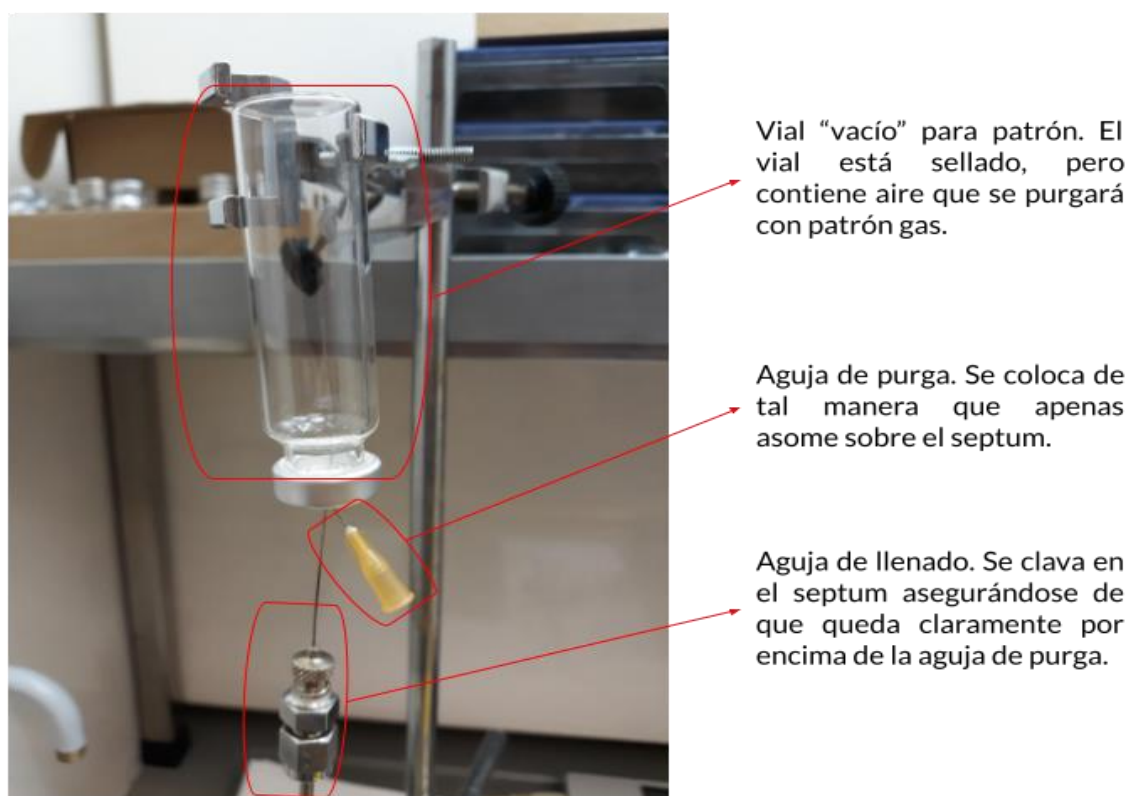


Figura 6 - Sistema de llenado de vial - purga

4.4. TOMA DE MUESTRA

La toma de muestra se realiza en los puntos o focos de interés en los cuales se emiten los gases residuales. En este caso las muestras se obtienen de:

- La criba de la granza
- Polvo de salida del reactor
- La entrada a la desgasificación
- La salida del silo de desgasificación que constituye el producto final.

La muestra se recoge en los puntos de interés de modo que la pérdida de volátiles sea el mínimo posible. De esta forma, la muestra y el contenido de COVs será lo más representativo de las emisiones reales. Para ello, se utilizan viales con séptum para contener los volátiles y sellarlos a alta presión.

Previamente, en el laboratorio se taran los viales con el séptum. El margen de la cantidad de muestra no es estricto, sobre todo en el caso de pellets, pero hay

que acercarse al valor objetivo como muestra la *Figura 8* (1 o 2 mm del vial, aproximadamente 1 gramo).

Con una ayuda del Crimper se sella bien el séptum y la vial. Se comprueba que el conjunto vial-séptum no gira. En caso de girar se vuelve a comprimir hasta que no gire. Dado el caso de un mal encaje se descarta y se procede con otro vial y septum.



Figura 7- Nivel de llenado del vial de muestra.

5. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

5.1. OPTIMIZACIÓN GC

Se ha optimizado la temperatura del horno para evaluar la separación del etileno y propileno. Realizaremos una primera prueba en condiciones isocráticas a 75°C. Obtenemos el *Figura 9*. Para la identificación de los picos en caso de columnas de alúmina, se evalúa mediante la granarí de la cadena, los enlaces dobles/triples de la estructura de la molécula y el punto de ebullición del monómero. También nos podemos apoyar en la base de datos de Agilent, ya que a partir de la columna y las condiciones cromatografías prefijadas nos determina los tiempos de retención y el orden de elución de diferentes compuestos.¹¹ Basándonos en lo anterior, determinamos que el primer pico corresponde al etileno y el segundo al propileno. Tiempos de retención:

- Etileno. 2,08 min
- Propileno: 4,53 min

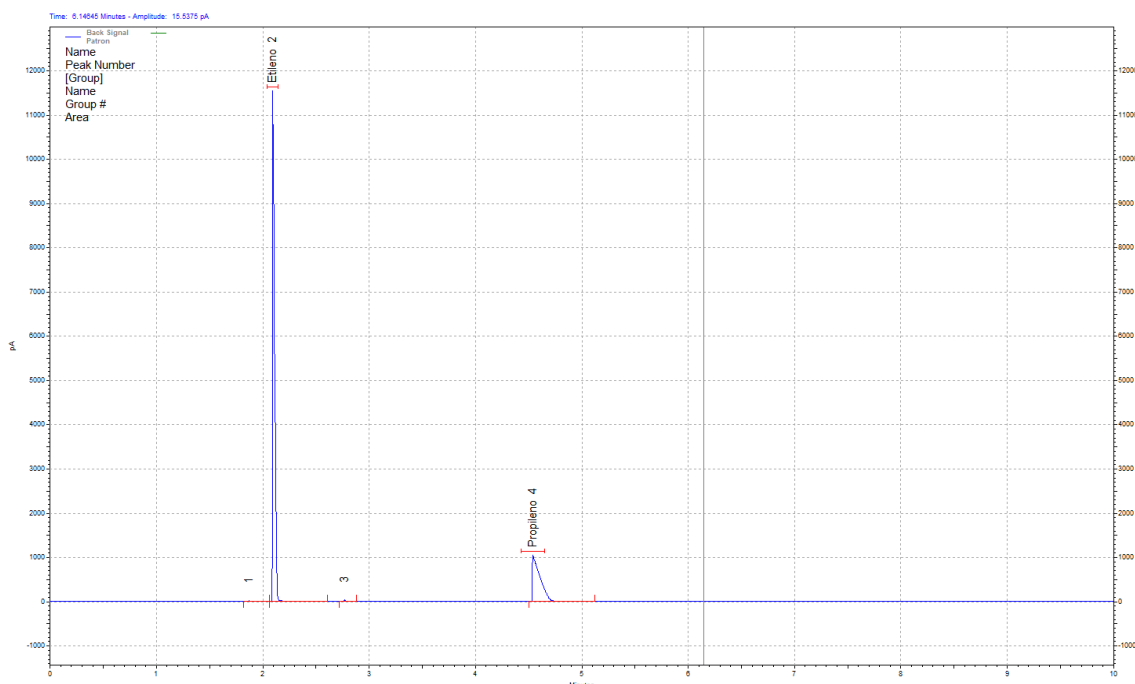


Figura 9 - Picos correspondientes a gas patrón a 75°C isoterma

Observando el cromatograma de la *Figura 9*, consideremos que el tiempo de retención del propileno se aleja bastante del etileno. Probamos con aumentar

la temperatura a 100°C isotérmico, de esta forma reducimos el tiempo de retención. Obtenemos el *Figura 10*.

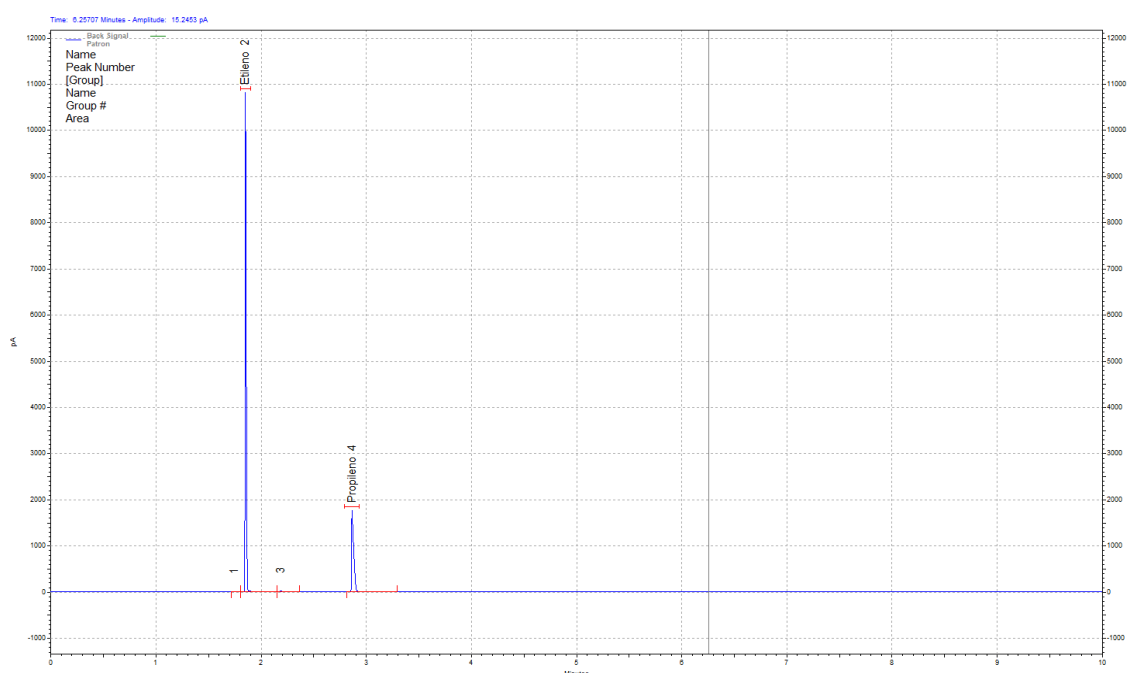


Figura 10 - Segunda prueba a 100°C isotermo

Con esta nueva condición observamos que el tiempo entre los dos picos se estrecha. Tiempos de retención:

- Etileno: 1,83 min
- Propileno: 2,87 min

Para limpiar la columna de cualquier otro analito de interés en la muestra (isopar G, peróxidos, etc.), procedemos a realizar una rampa de temperatura como se muestra en el *Figura 11*.

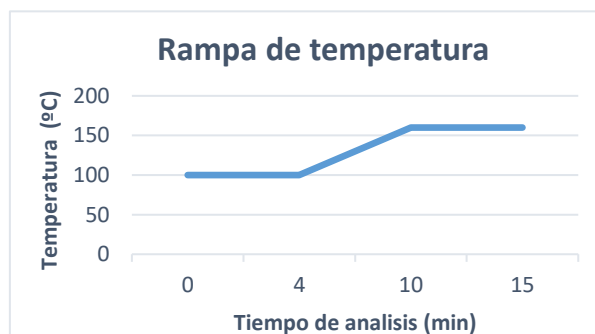


Figura 11 - Rampa de temperatura.

5.2. OPTIMIZACIÓN HS

En este método se ha optimizado el tiempo de análisis y la temperatura de horno del HS. Para ello se han realizado análisis varios a diferente temperatura (80, 100, 120) °C y realizando extracciones a diferentes tiempos hasta 30 min.

Como podemos observar en el gráfico *de la Figura 12*, el tiempo y temperatura a la que se alcanza el equilibrio es 20 min a 120°C. A los 20 minutos añadimos 10 minutos para asegurar que siempre llegaremos al equilibrio. Al aumentar la temperatura del HS a 160°C observamos que el equilibrio se produce alrededor del mismo tiempo que a 120°C. La temperatura óptima será a 120°C, ya que, si aumentamos más, no aumentamos más las extracciones, pero en cambio tenemos más posibilidades de descomposiciones de los compuestos, así como posibles transferencias del vial o del septum a la muestra. El septum de PETF puede dar picos a una temperatura y tiempo de incubación elevados, En caso del tiempo necesario para llegar al equilibrio, se observa que a 120 a partir de los 15 min se mantiene estable.

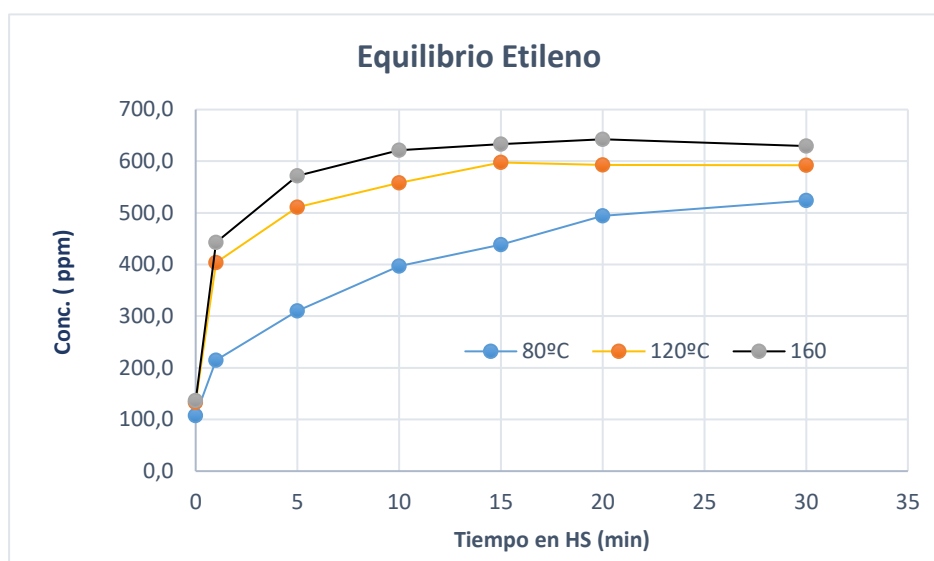


Figura 12 - Tiempo/temperatura de equilibrio en HS del etileno

Para el número de extracciones necesarias para obtener unos resultados de calidad científica razonable, se ha comparado el error realizado en cada una de las extracciones en relación con la décima extracción. A partir de los errores descritos en la *tabla 5* observamos que a partir de la tercera extracción el error es bajo (6%). Se establece que el número de extracciones necesarias son de 3 – 5 ya

que se cometerá un error de entre 6 y 4 %. Esto nos permitirá obtener unos resultados similares a un menor tiempo de análisis posible.

Nº Extracc	[Etileno] ppm g/kg	Error %
1	-	-
2	2035,6	10,49
3	2012,6	9,24
4	1967,2	6,78
5	1931,7	4,85
6	1924,1	4,44
7	1903,1	3,30
8	1861,8	1,06
9	1871,8	1,60
10	1842,3	0,00

Tabla 5. Concentraciones obtenidas según el número de extracciones realizadas y el error en cada una de ellas respecto la décima extracción

5.3. CALIBRACIÓN

Para calibrar el método emplearemos tres botellas patrón para establecer la recta de calibrado (*tabla 6*). Llenamos viales de 20 ml como se indica en apartado 3.2. Analizamos por quintuplicado. Obtenemos el área promedio correspondiente a cada pico de etileno patrón. Debemos relacionar el área pico de etileno con la concentración respuesta del equipo (*Figura 13*). La concentración de los patrones viene certificada.

Mezcla	[Etileno] solicitado	[Etileno] certificado	Nitrógeno
1	90	89,9	Balance
2	4000	4111	Balance
3	24000	24100	Balance

Tabla 6- Composición de mezcla gas patrón (ppm mol - mol)

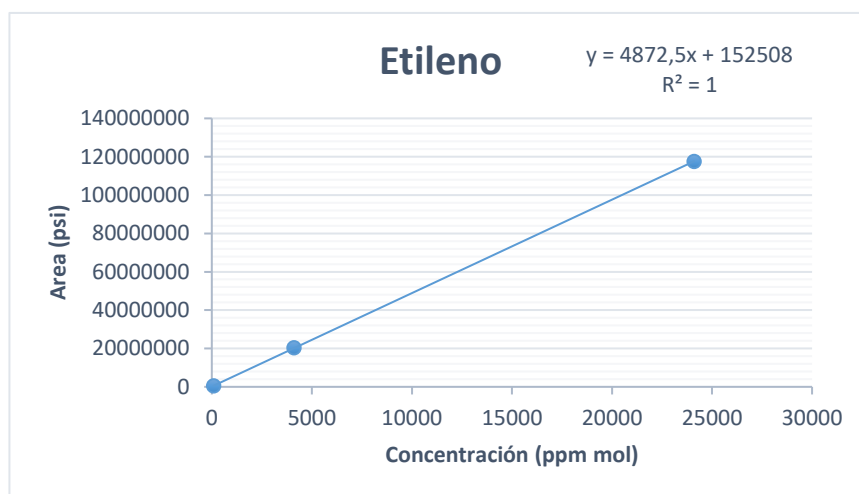


Figura 13 - Recta de calibrado de patrón externo de etileno

La recta de calibrado da un coeficiente de determinación y correlación superior a 0,99999 por lo que refleja un buen ajuste y una buena linealidad.

5.4. LÍMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN

El límite de detección se trata de determinar la concentración más baja de muestra que puede ser detectada cualitativamente. Por su parte, el límite de cuantificación indica la concentración más baja a la que el compuesto puede ser cuantificado. Para determinar estos límites se ha utilizado el criterio que relaciona señal/ruido.

$$\text{LOD} = 3 * C_{\text{RUIDO}} \text{ [ec.5]}$$

$$\text{LOQ} = 10 * C_{\text{RUIDO}} \text{ [ec.6]}$$

donde,

C_{RUIDO} es la concentración de analito correspondiente a la señal del ruido.

Para ello había que ir reduciendo la concentración del patrón, mediante diluciones, hasta alcanzar estos niveles de ruido. En el caso de este trabajo, se es imposible llevar a cabo esta práctica ya que disponemos de patrón gaseoso (3 botellas) y no disponemos de dilutores para bajar a concentraciones ruido.

Para subsanar esta deficiencia y obtener una estimación del LOD y LOQ, se ha hecho lo siguiente:

- Se ha analizado el patrón de etileno y propileno en nitrógeno con una concentración de 90 ppm mol-mol.
- Se toman los valores de la señal de ruido máximo y mínimo en un tramo de 3,5 min (*Figura 14*) y se calcula su diferencia. Con ese valor se calcula su concentración a partir de la concentración y señal del pico correspondiente al etileno en el patrón.

$$\text{Concentración ruido} = \text{Señal de ruido} \cdot \frac{\text{Concentración patrón}}{\text{Señal patrón}} \quad [\text{eq 7}]$$

$$\text{Concentración ruido} = 0,07 \text{ pA} \cdot \frac{89,9 \text{ ppm mol}}{84,1 \text{ pA}} = 0,07 \text{ pA}$$

$$\text{LOD} = 3 * = 0,02 \text{ ppm mol}$$

$$\text{LOQ} = 10 * = 0,7 \text{ ppm mol}$$

Podemos observar que los límites de detección y cuantificación se encuentran muy por debajo de la concentración de primer punto de la recta de calibrado. Además, estos límites se encuentran por debajo de los 100 ppm que la normativa establece.

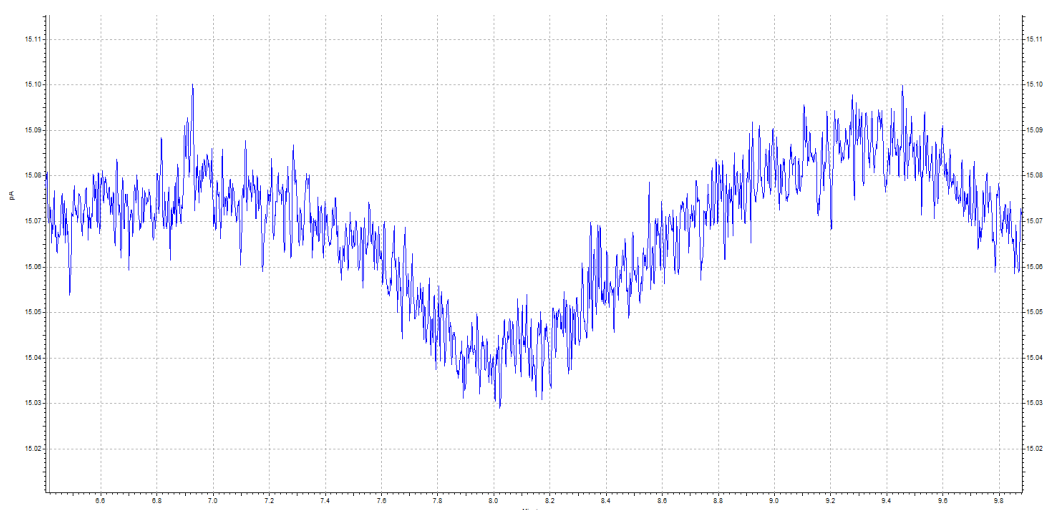


Figura 14 - Señal de ruido en un intervalo de 3,5 min

5.5. ANÁLISIS DE MUESTRAS

Una vez tenemos el vial con 1 g de granza, se deposita en el analizador automático HS sin ningún tratamiento más. Se han analizado varias muestras de PEBD. Aplicamos la técnica de extracciones múltiples. A continuación, se muestra el resultado/procedimiento del análisis de la granza PEBD PE004.

GRADO	Toma muestra	Peso (g)
PE004	18 de abril	1,0064

Nº Extracc	Área	ln (Área)
1	99568663	18,416
2	46935886	17,664
3	21975946	16,905
4	10314836	16,149
5	4908395	15,406
6	2394456	14,689
7	1208976	14,005
Pendiente	O .O.	R
-0,739	19,131	-1,000

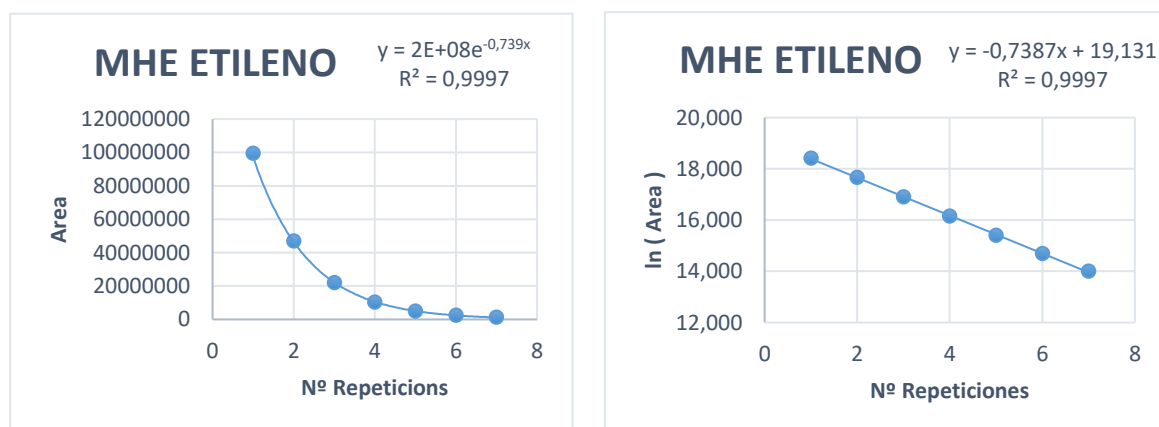


Figura 15 - Descenso exponencial y logarítmico de 7 Extracciones.

A partir de estos datos aplicamos las ecuaciones matemáticas, descritas en el apartado 3.4, para hallar el área total¹². Se han obtenido los siguientes datos según el grado analizado.

Área 1	203524778
Factor q	-0,739
Factor Q	0,478
Área Total	389697635,3

Para el cálculo de la concentración de etileno en la granza de poliolefina, expresada en ppm mg/Kg, se utiliza las siguientes ecuaciones:

$$C_i \text{ (ppm mol - mol)} = \frac{A_{iT} - \text{ORDENADA}}{\text{PENDIENTE}} \quad [\text{eq 8}]$$

$$C_i \text{ (ppm mg / kg)} = \frac{C_i \text{ (ppm mol - mol)}}{m \text{ (g)}} \times \frac{MW_i}{22400} \times V_{\text{vial}} \quad [\text{eq 9}]$$

[Etileno] ppm mol - mol	79601,3
mg Etileno	1,9900
[Etileno] ppm mg/kg	1977,4

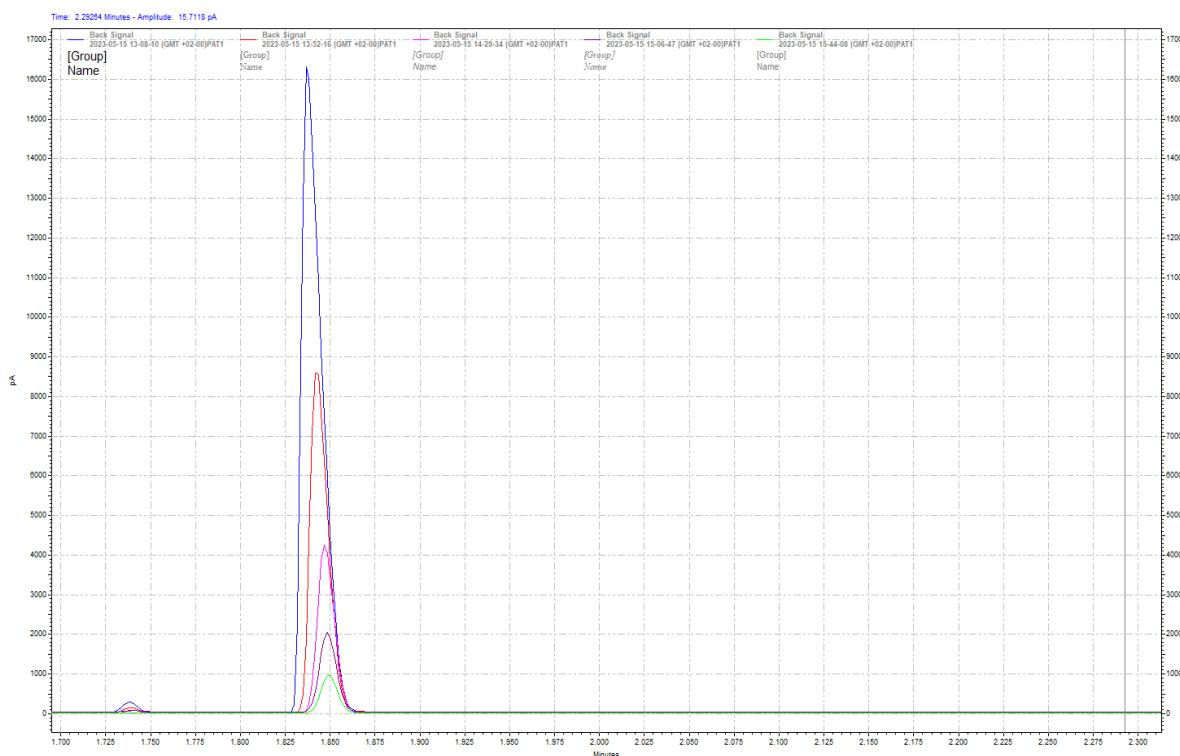


Figura 16 – Pico del etileno de las cinco primeras extracciones de muestra PE004 de PEBD de la unidad 2, salida del desgasificador en continuo.

A continuación, se muestran los resultados (*tabla 7*) de etileno en diferentes grados de polietileno de baja densidad con error del 4,85%. Las muestras se han obtenido de la criba, la entrada y salida del desgasificador de la unidad 1 y 2.

Muestras de entrada al desgasificador en continuo:

Grado	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
PE004	1977,4	2020,6	1858,9
PE003	1981,4	2013,6	1999,0
PE033	1831,8	1925,3	1906,8
PE034	1790,2	1838,7	1979,5
CP104	1915,3	1750,5	1730,2
PE004 S	2024,8	1967,0	1932,5
PE883	1620,9	1558,2	1327,7

Tabla 7. Concentración de diferentes grados de polietileno de baja densidad.

6. CONCLUSIONES

6.1. CONCLUSIONES

Se ha obtenido un método que permite detectar y cuantificar etileno en granza de poliolefinas.

Se pensó en calibrar el método mediante pellets patrón con una cantidad conocida de etileno, pero no existen en el mercado. Tampoco podemos adicionar una cantidad conocida de etileno a la granza como un patrón interno ya que el comportamiento de la desorción sería distinto.¹⁰ En la granza normal el etileno está presente tanto en la superficie como en su interior. En cambio, en la aditivación del etileno estaría presente únicamente en la superficie, por lo tanto, la cinética de desorción sería diferente en ambos casos.

Una ventaja de utilizar extracciones múltiples con headspace es que no es necesario la utilización de solventes para la extracción de los monómeros residuales. El hecho de emplear un headspace lo hace un análisis automático, ideal para un laboratorio asociado a la producción.

En algunas muestras se ha tenido que descartar el área de la primera extracción, debido a que no seguía una cinética de primer grado respecto a las siguientes extracciones. Esto es debido a que el tiempo de equilibrio no ha sido lo suficiente para establecer el equilibrio, posiblemente la cantidad de analito en la muestra era tan grande que ha necesitado dos equilibrios para empezar el descenso de área de los picos o por un posible mal sellado del vial.¹⁰

6.2. TRABAJO FUTURO

Observando los resultados de las muestras, para una correcta calibración a concentraciones objetivo, se realizará un nuevo calibrado añadiendo 1 botella patrón más (80000 ppm mol), que está a la espera de recepción. A continuación, se lista las concentraciones de patrones que se utilizarán en un posterior calibrado:

Mezcla	Etileno	Propileno	Nitrógeno
1	90	90	Balance
2	4000	2600	Balance
3	24000	5300	Balance
4	80000	10600	Balance

Tabla 8- Composición de mezcla gas patrón (ppm mol - mol)

Para favorecer más el tiempo de equilibrio se podría hacer pruebas con viales de 10 ml, de esta forma se reduce el espacio de cabeza. También se podría probar con realizar una molienda criogénica de la granza para que el etileno tuviese más superficie de escape, pero esto perjudicaría a la pérdida de volátiles durante la molienda.

Sería importante, aparte del etileno, poder incorporar al método más compuestos volátiles mayoritarios como son el isobutano, propileno, hexano o etano. Además de intentar integrar los métodos analíticos de etileno y isoparG. Por lo cual habría que hacer nuevas pruebas para determinar nuevas condiciones de HS y GC. Esto nos permitiría reducir el tiempo de análisis por muestra.

7. REFERENCIAS

- ¹ Repsol SA. Informe de Gestión Integrado. **2022**. <https://www.repsol.com/content/dam/repsol-corporate/es/accionistas-e-inversores/informes-anauales/2022/informe-gestion-integrado-2022.pdf>
- ² DAGINNUS Klaus; MARTY Thibaut; TROTTA Nicoletta Valeria; BRINKMANN Thomas; WHITFIELD Aidan; ROUDIER Serge. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste Gas Management and Treatment Systems in the Chemical Sector. *Publications Office of the European Union*. **2023**. DOI:10.2760/220326.
- ³ MCNAIR, Harold M.; MILLER, James M.; SNOW, Nicholas H. Basic gas chromatography. John Wiley & Sons Inc. **2019**. DOI: 10.1021/ed075p1094
- ⁴ Agilent Technologies Inc. Agilent 7697A Headspace Sampler Advanced Operation. **2011**. Manual Part Number: G4556-90016. <https://www.agilent.com/cs/library/usermanuals/public/G4556-90016.pdf>
- ⁵ Agilent Technologies Inc. Guía de selección de columnas Agilent J&W para GC. **2010**. Publication number: 5990-5488ES. <https://www.agilent.com/cs/library/selectionguide/Public/5990-5488ES.pdf>
- ⁶ *Abelló Linde, S.A.* Cromatografía de gases: Detector de ionización de llama y detector termoiónico. https://www.lindegas.es/es/images/Cromatograf%C3%ADa%20de%20Gases%20Ionizaci%C3%B3n%20y%20Termoi%C3%B3nico%2019007-01_tcm316-120153.pdf
- ⁷ XIE, Wei-Qi; CHAI, Xin-Sheng. Rapid determination of moisture content in paper materials by multiple headspace extraction gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, **2016**, vol. 1443, p. 62-65. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.03.059>
- ⁸ FIROR, R. L. Residual Monomers in Polymers by Multiple Headspace Extraction using the Agilent 7697A Headspace Sampler. *Agilent Technologies Application Note*. **2012**. Publication number: 5990-0342EN. <https://hpst.cz/sites/default/files/oldfiles/residual-monomers-polymers-multiple-headspace-extraction-using-agilent-7697a-headspace-sampler.pdf>
- ⁹ SORIA, Ana C.; GARCÍA-SARRIÓ, M. J.; SANZ, M. Luz. Volatile sampling by headspace techniques. *TrAC trends in analytical chemistry*, **2015**, vol. 71, p. 85-99. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.04.015>
- ¹⁰ SHEN, W.; WANG, C.; FIROR, R. Multiple headspace extraction for the quantitative determination of residual monomer and solvents in polystyrene pellets using the Agilent 7697A Headspace Sampler. *Agilent Technologies Application Note*, **2012**. Publication number: 5991-0974EN <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-0974EN.pdf>

¹¹ YUEHUA, Z. C. W. The Analysis of Light Hydrocarbons Using the Agilent 6820 Gas Chromatograph with “M” Deactivated Alumina PLOT Column. *Agilent Technologies*. **2003**. Publication number: 5988-9257EN. <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5988-9257EN.pdf>

¹² MEIER, U. Determination of Monomers in Polymers by Multiple Headspace Extraction – GC/MS. *PerkinElmer, Inc.* **2009**. https://resources.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/app_determinationmultiple.pdf