



**UNIVERSIDAD DE JAÉN**

*Escuela Politécnica Superior de Linares*

Trabajo Fin de Grado

# **DETERMINACIÓN DE PLASTIFICANTES EN FILMS POLIMÉRICOS**

**Alumno:** Nazareth Romero López

**Tutor:** Antonio J. Ortiz Hernández

**Depto.:** Química Inorgánica y Orgánica

**Septiembre, 2018**

**UNIVERSIDAD DE JAÉN**

**Escuela Politécnica de Linares**

**Trabajo Fin de grado**

**Grado en Ingeniería Química Industrial**

**DETERMINACIÓN DE PLASTIFICANTES EN  
FILMS POLIMÉRICOS**

**Alumno: Nazareth Romero López**

**Tutor: Antonio J. Ortiz Hernández**

**Depto: Química Inorgánica y Orgánica**

**Firma alumno:**

**Firma tutor:**

**SEPTIEMBRE 2018**



## ÍNDICE

<b>1. RESUMEN.....</b>	<b>6</b>
<b>2. ABSTRACT.....</b>	<b>6</b>
<b>3. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>6</b>
3.1 Introducción al PVC.....	6
3.2 Propiedades del PVC.....	7
3.3 Plastificantes para PVC.....	7
3.4 Propiedades de los plastificantes.....	8
3.5 Tipos de plastificantes.....	8
3.6 Migración.....	12
3.6.1 Principales elementos migrantes.....	12
3.6.2 Migración total.....	13
3.6.3 Migración específica.....	13
<b>4. OBJETIVOS DEL PROYECTO.....</b>	<b>13</b>
<b>5. MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>14</b>
<b>5.1 Materiales.....</b>	<b>14</b>
<b>5.2 Métodos.....</b>	<b>15</b>
5.2.1 Estudio de Migración.....	15
5.2.2 Espectroscopía infrarroja.....	16
5.2.3 NIR.....	17
5.2.4 Cromatografía de gases.....	18
5.2.5 Análisis mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas.....	18
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>19</b>
6.1 Estudio de migración.....	19
6.2 Espectroscopía infrarroja.....	23
6.3 NIR.....	25
6.4 Cromatografía de gases.....	26
6.5 Cromatografía de gases-espectrometría de masas.....	29
<b>7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>30</b>

## Índice de figuras:

- Figura 1: Polimerización del monómero cloruro de vinilo.
- Figura 2: Estructura química de trimetílicos.
- Figura 3: Estructura química de fosfatos.
- Figura 4: Estructura de los adipatos.
- Figura 5: Transformación del ácido adípico en ácido de etilo.
- Figura 6: Cromatógrafo de gases.
- Figura 7: Equipo de infrarrojo.
- Figura 8: Cromatograma del estudio de migración.
- Figura 9: Cromatograma del ácido tetradecanoico.
- Figura 10: Cromatograma de aceite con plastificante más ácido tetradecanoico.
- Figura 11: Espectro infrarrojo de DOA
- Figura 12: Espectro infrarrojo de aceite sin plastificante.
- Figura 13: Espectro infrarrojo de aceite con plastificante.
- Figura 14: Comparación del espectro infrarrojo de DOA, aceite sin plastificante y aceite con plastificante
- Figura 15: Espectro NIR de aceite con plastificante
- Figura 16: Cromatograma de DOA más Hexano
- Figura 17: Cromatograma de aceite con plastificante I
- Figura 18: Cromatograma de aceite con plastificante II
- Figura 19: Cromatograma de DOA

## Índice de tablas:

Tabla 1: Principales plastificantes según la naturaleza química.

Tabla 2: Plastificantes más utilizados.

Tabla 3: Familia de ftalatos y su estructura química.

Tabla 4: Pesos de los plastificantes inicialmente y tras eliminar el aceite.

Tabla 5: Resultados del cromatograma del estudio de migración.

Tabla 6: Resultados del cromatograma de DOA más hexano.

Tabla 7: Resultados del cromatograma de aceite con plastificante I.

Tabla 8: Resultados del cromatograma de aceite con plastificante II.

## 1. RESUMEN.

En todas las empresas relacionadas con productos que están en contacto con los alimentos, se debe de cumplir la normativa vigente ( UNE-EN 1186-2), la cual se encarga de la migración global en simuladores de alimentos grasos de materiales y artículos plásticos.

En este trabajo fin de grado, intentamos decretat, métodos distintos a los referentes a la normativa, con el fin de poder determinar y cuantificar las sustancias plastificantes (en nuestro caso DOA) que se transfieren del plastificante al alimento, lo realizaremos con aceite de oliva, que es lo que la propia norma indica.

## 2. ABSTRACT.

In all the companies that are related to products that are in contact with food, the current regulation ( UNE-EN 1186-2) must be accomplished. This regulation is in charger of the global migration in fatty food, materials and plastic ítems simulators.

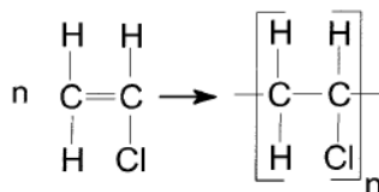
In this end of degree Project, we are attempting to determine methods which are different from those concerning to the current regulation, so that we can asses and queantify the plasticizing substances ( in our case ADO )which are transferred from the plasticizing to the food, we will develop it, using olive oil just be because this is what the regulation states.

## 3. INTRODUCCIÓN.

### 3.1 Introducción al PVC

El PVC es uno de los polímeros más utilizados debido a su fácil procesabilidad, su relativo bajo coste de las materias primas y su rango amplio de propiedades.

El policloruro de vinilo o PVC se prepara a partir de la polimerización del monómero de cloruro de vinilo, VCM:



**Figura 1: Polimerización del monómero de cloruro de vinilo.**

### **3.2 Propiedades del PVC**

Existen gran cantidad de variables que afectan a las propiedades del PVC tales como el grado de cristalinidad, temperatura de transición vítrea, peso molecular y distribución de tamaños de partícula....

Las propiedades de los artículos fabricados con PVC pueden cubrir un amplio rango puesto que se ven afectadas por dos factores:

1. La inclusión en las formulaciones de los aditivos adecuados (plastificantes, estabilizantes, pigmentos disolventes, odorantes, espumantes, retardantes de llama.)
2. El gran número de posibilidades en el procesado del PVC (extrusión, rotomoldeo, inyección, soplado, termoconformado...)

### **3.3 Plastificantes para PVC**

Los plastificantes son sustancias poco o nada volátiles que se añaden a un polímero con el que son compatibles con el objeto de mejorar su procesabilidad, flexibilidad y elasticidad.

Aproximadamente el 80% de los plastificantes producidos se emplean para PVC flexible y son básicamente diésteres de ácido ftálico con alcoholes C4 a C9. También se emplean, aunque en menor medida, alquil, trimetilatos, triaril fosfatos o alquil diésteres de ácidos orgánicos. Generalmente se distingue entre plastificantes secundarios, menos compatibles, que se emplean mezclados con los primarios. Los plastificantes se distinguen por su "eficiencia". La eficiencia se expresa como la cantidad de plastificante necesaria para conseguir el desarrollo de ciertas propiedades. A mayor eficiencia, menos cantidad de plastificantes será requerida.

Las principales condiciones que deben reunir los plastificantes son las siguientes:

- Compatibilidad con el PVC
- Resistencia a la evaporación y a la migración
- Estabilidad ante la luz y la temperatura
- Flexibilidad a baja temperatura
- Baja inflamabilidad

### 3.4 Propiedades de los plastificantes

Existe cierta relación entre la estructura de los plastificantes y el comportamiento de estos con el PVC:

**Peso molecular:** Con el aumento del peso molecular se reduce la migración, volatilidad y eficiencia para el ablandamiento.

**Polaridad:** Incorporando grupos polares (ej. Grupos éteres en diésteres, halógenos en los anillos benzoicos o ftálicos...) se consigue reducir la eficiencia para el ablandamiento, empeoran las propiedades a baja temperatura y la extracción por disolventes alifáticos y mejoran la solvatación.

**Longitud de la cadena acuífica:** Al aumentar la cadena acuífica, aumenta la eficiencia para el ablandamiento de diésteres alifáticos y ftalatos a igual peso molecular.

**Linealidad de la cadena acuífica:** A mayor linealidad se obtiene mayor eficiencia para el ablandamiento, buenas propiedades a bajas temperaturas, pero disminuye la resistencia eléctrica.

**Separación de grupos éster:** Al aumentar la distancia entre los grupos ésteres aumenta el poder solvatante y la eficiencia para el ablandamiento.

**Inversión de grupos éster:** Un cambio de un éster de un ácido dibásico a un éster de un alcohol dihídrico de similar longitud de cadena implica una disminución de la eficiencia.

### 3.5 Tipos de plastificantes

Los plastificantes están separados en 6 grupos según su naturaleza química:

1. Ftalatos
2. Poliésteres ( diésteres alifáticos)
3. Trimetilatos
4. Fosfatos
5. Plastificantes poliméricos
6. Otros

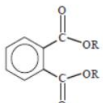
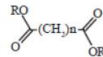
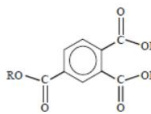

En la tabla se esquematiza la estructura de los principales plastificantes de esta familia junto con las abreviaturas de los mismos.



Grupo plastificante	Subgrupos	Ejemplos
Ftalatos	De cadena corta	DBP,DIBP
	De uso general	DOP,DINP,DNP
	Lineales	Santicizer 711,Alfol 610
	De cadena larga	DTDP,DUP
	Hetereogéneos	DOTP,Hexaplas OPN
Diésteres Alifáticos	Triarilos	TTP,TXP
	Triarquilos	
	Mezcla alquil-aril	Santicizer 414, Santicizer 148
	Halogenados alquílicos	TCEP
Trimetílicos		Reomol ATM
Fosfatos	Adipatos	DOA, BOA, DIBA,DIOA
	Azealtos	DOZ
	Sebacatos	DNS, DIOS
	Maleatos	DOM
Poliméricos		Adipatos de polipropileno
Otros	Epoxi	Aceite de soja epoxidada
	Parafinas cloradas	Cerector
	Monoésteres	Oleato de butilo
	Glicol ésteres	Dietilén glicol
	Citratos	TXIB

**Tabla1: Principales plastificantes según su naturaleza química.**

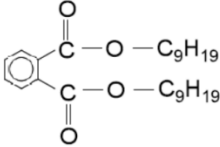
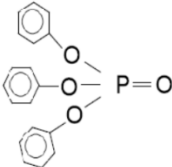
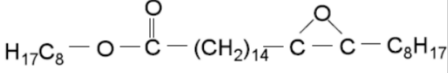
Los plastificantes más utilizados son los siguientes:

Tipo de Plastificante	Estructura química	Ejemplos
Ftalatos de dialquilo (FDA)		Ftalato de dioctilo (FDO) Ftalato de diisooctilo (FDIOP) Ftalato de di(2-etilhexilo) (FDEH)
Diéster alifático (DA)		Adipato de dioctilo (ADO)
Trimelitato de trialquilo (TTA)		Trimelitato de trioctilo (TTO)
Fosfato de trialquilo (FTA)		Fosfato de tricresilo (FTC)

**Tabla 2: Plastificantes más utilizados**

### FTALATOS:

Los plastificantes más importantes son los ftalatos. Son plastificantes con la fórmula general:

Familia	Plastificante	Estructura
Ftalato	DINP Diiso-nonil ftalato	
Fosfato	TFF Trifenil fosfato	
Adipato	DOA Diiso-octil adipato	$H_{17}C_8-O-C(=O)-(CH_2)_8-C(=O)-O-C_8H_{17}$
Epoxi	Epoxiestearato de octilo	$H_{17}C_8-O-C(=O)-(CH_2)_{14}-C-C-O-C_8H_{17}$ 

**Tabla 3: Familia de ftalatos y su estructura química.**

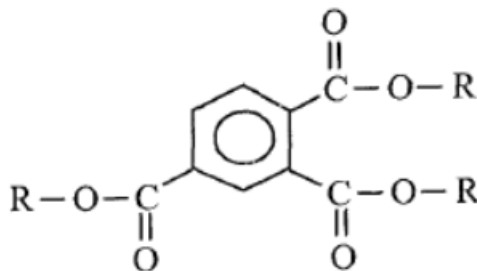
Resultantes de la reacción de un alcohol de cadena saturada con el ácido ftálico. Los ftalatos de cadena corta como DBP y DIBP se caracterizan por ser muy compatibles con el PVC, sin embargo, son muy volátiles por lo que su empleo queda restringido a una serie limitada de aplicaciones.

### PLASTIFICANTES BASADOS EN DIÉSTERES ALIFÁTICOS:

Tienen la fórmula general  $ROOC(CH_2)_nCOOR$  y provienen de la esterificación de un ácido dicarboxílico con un alcohol saturado. Los más populares son los adipatos, sebacatos y azeolatos.

### TRIMETÍLICOS:

Tienen la siguiente fórmula general, donde R es la cadena alquílica.

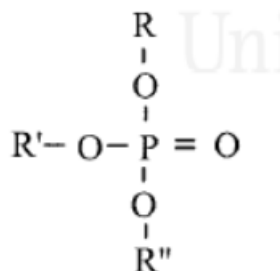


**Figura 2: Estructura química de trimetílicos.**

Se obtienen excelentes resultados en aplicaciones a elevadas temperaturas y en aquellas en las que se requieran gran resistencia a la extracción por agua. Entre los más habituales se encuentran el TOTM ( tri 2-etilhexil trimetilato)

**FOSFATOS:**

De estructura:



**Figura 3: Estructura química de fosfatos.**

Son básicamente alqui, aril, alquil-aril o halógeno alquil fosfatos según la naturaleza de los sustituyentes, R,R' y R''. Entre el 80 y el 90% de los plastificantes de esta familia empleados son triarilfosfatos.

Los triarilfosfatos ofrecen buenas propiedades de gelificación, buena compatibilidad, son excelentes retardantes de llama y toleran bien mezclas con otros plastificantes. Los más empelados habitualmente han sido TTP o TCP ( tritolil o tricresol fosfato) y TXP ( trixilil fosfato), sin embargo el desarrollo de fosfatos basados en isopropilfenol ha conseguido que los primeros descendan en popularidad.

Por último, los halógeno- alquilfosfatos se emplean con PVC muy ocasionalmente. Son buenos retardantes de llama, pero poco compatibles.

Dentro de los fosfatos nos centramos en el subgrupo adipatos, puesto que dentro de este subgrupo encontramos el DOA.

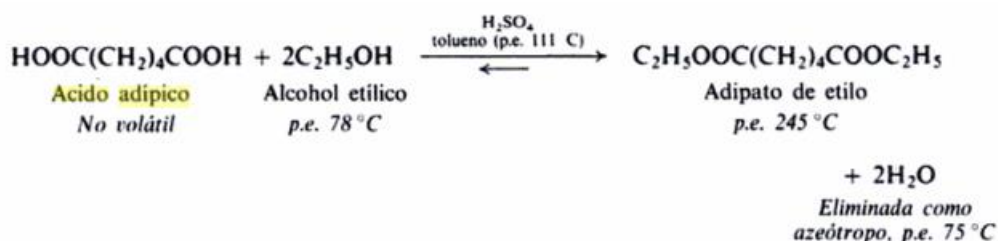
Los adipatos son obtenidos a partir de la esterificación del ácido adípico:



**Figura 4: Estructura de los adipatos.**

Frecuentemente los ácidos se convierten a sus ésteres por medio de los cloruros de ácido, sin embargo, la esterificación directa tiene la ventaja de ser una síntesis de un solo paso. Si el ácido o el alcohol son baratos se utilizan en exceso para desplazar el equilibrio hacia la formación de los productos y aumentar así el rendimiento en éster.

El ácido adípico, un ácido dicarboxílico, se calienta con alcohol etílico en exceso, tolueno y un poco de ácido sulfúrico bajo una columna de destilación. El componente más volátil de la mezcla en reacción es un azeótropo formado por agua, alcohol etílico y tolueno. En consecuencia, con la misma velocidad con que se forma, el agua se la elimina por destilación azeotrópica. De este modo se obtiene el rendimiento de éster del 95 al 97 %



**Figura 5: Transformación del ácido adípico en ácido de etilo**

### OTROS:

**Plastificantes epoxidados:** Proviene de la reacción de un perácido con un compuesto insaturado que puede ser un aceite o un alquil éster de un ácido graso insaturado. Su mayor ventaja es la gran capacidad como estabilizantes que les confiere el grupo epoxi.

**Parafinas cloradas:** Las parafinas utilizadas para PVC son parafinas de 14 a 16 átomos de carbono con un contenido de cloro entre el 40% y 60% en peso. Son empleadas como plastificantes secundarios debido a su baja compatibilidad.

## 3.6 MIGRACIÓN

El término «migración» generalmente describe un proceso de difusión, que puede estar fuertemente influenciado por la interacción de los componentes del alimento con el material de empaque

### 3.6.1 Principales elementos migrantes

Las sustancias que pueden migrar al alimento dependen de la naturaleza del material de empaque. Los polímeros usados en empaques y embalajes alimentarios están formados por monómeros, oligómeros, aditivos y residuos de solventes (tintas y/o adhesivos) que

pueden transferirse al alimento. Dentro de los aditivos usados en la fabricación de empaques están los plastificantes, antioxidantes, estabilizantes y colorantes, entre otros.

Los monómeros y oligómeros (número finito de monómeros) son sustancias reactivas y potencialmente tóxicas. Ejemplo de ellos son los monómeros estireno y cloruro de vinilo usados para elaborar PS y PVC, respectivamente.

Los plastificantes (estearato de butilo, acetiltributil citrato y adipatos, entre otros) presentan baja toxicidad, pero tienen un efecto potencial carcinogénico. La migración de plastificantes aumenta cuando hay contacto directo con alimentos grasos y con el incremento de temperatura [16]

### **3.6.2 Migración total**

La migración global de los materiales de embalaje para alimentos es una de los requisitos fundamentales según el artículo 3 de Regulación marcado CE No1935/2004. La migración global incluye todas las sustancias que pueden ser transferidas del embalaje al alimento independientemente de la naturaleza o del perfil toxicológico de la sustancia.

### **3.6.3 Migración específica**

La migración específica es, es también como la migración total, un requisito fundamental según el artículo 3 de la Regulación marcado CE No 1935/2004.

Los límites de la migración específica permiten una toxicología aceptable de una sustancia química que migra del embalaje hasta el alimento. Los límites de la migración específica oscilan entre “no detectable” hasta 60mg/kg según la Regulación CE Plástica No 11/2011.

Las sustancias que son restringidas por un límite de migración específica son, por ejemplo, plastificantes, estabilizadores o agentes antiestáticos. Estos componentes limitados por un contenido de migración específica deben ser comunicados por el proveedor en las hojas de datos Reglamentarios.

## **4. OBJETIVOS DEL PROYECTO**

- Determinación cualitativa de plastificantes en films poliméricos.
- Determinación cuantitativa de DOA y similares ( DBP, BBP...)

-Estudio de migración de DOA a medios líquidos en contacto según la normativa (UNE-EN-1186.2).

## 5. MATERIALES Y MÉTODOS.

### 5.1 Materiales

- Aceite de oliva virgen extra.

- DOA “Adipato de dioctilo”

Fórmula:  $C_{22}H_{42}O_4$

Densidad:  $920 \text{ kg/m}^3$

Masa molar:  $370,57 \text{ g/mol}$

- Film

El film de PVC suministrado por Flexia films tiene un grosor entre 7 a 12 micras y un diámetro interno de 76 mm. La composición nominal que contiene el producto comercial es:

%	Tipo de material
72,2	PVC
1,2	Estabilizantes
7,2	ESBO
18	DOA
1,4	Lubricante

- Reactivos:

- Disolución de ácido pentadecanoico en hexano (2mg/ml)

- Hexano HPLC

Fórmula:  $C_6H_{14}$

Densidad =  $0.663 \text{ kg/l}$

Peso molecular =  $86.18 \text{ g/mol}$

- KOH (2N)

- Metanol

Fórmula: CH<sub>3</sub>OH

Densidad: 792 kg/m<sup>3</sup>

Masa molar: 32,04 g/mol

- Hexano

Fórmula: C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>

Densidad = 0.655 kg/l

Peso molecular = 86.18 g/mol

- Ácido mirístico (Tetradecanoico) (Sigma-Aldrich)

## **5.2 Métodos**

### **5.2.1 Estudio de migración.**

Para desarrollar el estudio de migración, abordamos el procedimiento estándar exigido por la normativa UNE-EN-1186, para la industria de termoplásticos.

En primer lugar, cortamos 5 trozos de film, con las medidas de 100x100 mm.

Tras esto pesamos las distintas muestras, y metemos cada una de ellas en botes que contienen aceite de oliva, dobladas de tal forma que quede la mayor parte de la muestra en contacto con el simulante. Además, preparamos, un bote solo con aceite, el cual será nuestro blanco.

Seguidamente pondremos todos los botes a calentar un baño termostático (Selecta, Unitronic Vaiven) a 40°C durante 10 días.

Tras pasar este periodo de tiempo con estas condiciones, sacamos los films de los botes, y eliminamos todo el aceite con papel de filtro, al finalizar esto pesamos de nuevo las muestras de los films.

A continuación, realizamos la extracción de aceite de oliva absorbido de cinco muestras de los films. En primer lugar, pesamos un matraz vacío y seguidamente se añade 10 ml de ácido pentadecanoico y hexano.

Se somete a reflujo durante 4 horas, y para finalizar eliminamos el hexano en el rotavapor.

Volvemos a pesar el matraz una vez acabado todo este procedimiento y procedemos a la transesterificación de la muestra. Para ello, pesamos 0.12g de la muestra obtenida tras realizar todo el proceso anterior, añadimos 1 ml de hexano y 0.1 ml de KOH 2N, lo agitamos y tras dejarlo decantar filtramos el líquido sobre nadante y lo depositamos en un vial. Seguidamente inyectaremos esta muestra en el cromatógrafo de gases.

Tras finalizar este proceso, utilizamos un patrón interno. En nuestro caso utilizamos ácido mirístico, ausente en el perfil de ácidos grasos del aceite de oliva virgen extra usado el cual está formado por catorce átomos de carbono.

Para ellos preparamos tres disoluciones:

1º disolución: Disolvemos 1 gramo de ácido mirístico en 100 ml de hexano, y de esta disolución cogemos 1 ml, el cual volvemos a disolver en 100 ml de hexano. Tras su preparación pinchamos un microlitro de esta muestra en el cromatógrafo.

2 disolución: Transesterificamos aceite de oliva virgen extra con plastificante que haya estado 10 días a 40°C. Pinchamos en el cromatógrafo, la mezcla de 1 microlitro de este aceite más 1 microlitro de la disolución de ácido mirístico citada anteriormente.

3º disolución: Preparamos la mezcla de 1 gramo de DOA en 100 ml de hexano, y de esta disolución cogemos 1 ml y lo volvemos a disolver en 100 ml de hexano. Pinchamos en el cromatógrafo 1 microlitro de esta disolución.



**Figura 6: Cromatógrafo de gases**

### **5.2.2 Espectroscopía infrarroja.**

Realizamos el espectro del aceite de oliva, al aceite de oliva junto al plastificante y por último al DOA, para podemos comparar los tres espectros.

Utilizamos el equipo IR-FT Nicolet 20, con un barrido entre 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$



Como bien hemos citado anteriormente realizamos el espectro del aceite de oliva, del aceite de oliva junto al plastificante y por último del DOA, para poder compararlos. Antes de realizar ninguno de estos tres espectros, primero realizaremos un barrido al aire para calibrarlo.

Para realizar el espectro de estas sustancias, se añade una gota de una de ellas entre dos láminas y estas láminas se colocan en el dispositivo. Tras realizar el barrido, se sacan las láminas y se limpian perfectamente con metano, de manera que no quede ningún resto de la disolución que se haya añadido para que no produzca ningún error sobre la medida de la próxima disolución.



**Figura 7: Equipo de infrarrojo.**

### **5.2.3 NIR**

La espectroscopia en Infrarrojo Cercano o NIR (*Near Infrared Spectroscopy*) presenta un enorme potencial para la caracterización de una gran variedad de productos de forma instantánea.

La base de esta tecnología reside en la creación de un modelo matemático que relacione los valores espectrales (datos de absorbancia NIR) con los parámetros cuantitativos y cualitativos de interés. Una vez desarrollado este modelo, se pueden realizar estimas de estos parámetros a partir de sus espectros NIR.

En nuestro caso el sistema utilizado ha sido un FT-NIR Antaris (MDS) de Nicolet, ubicado en los Servicios Centrales de Investigación de la UJA (<https://www.uja.es/servicios/cict/tipo-de-recurso/unidad-de-ir-y-raman-uv-visible>). El equipo está constituido por: Módulo de Transmisión, con accesorio para medir líquidos a temperatura variable. Módulo de Reflexión, con esfera integradora de eficiencia superior al 95%. Módulo de Fibra Óptica, con sonda SabIR de 2 metros de longitud. Detectores InGaAs que permiten trabajar en la región de 12.000 a 3.800 cm (833 a 2.630 nm). Resolución entre

64 cm<sup>-1</sup> y 2 cm<sup>-1</sup>. Entre sus aplicaciones se encuentran el análisis cualitativo y cuantitativo de una gran diversidad de muestras sólidas, semisólidas, pastas, polvos, películas delgadas e incluso muestras líquidas. El equipo trabaja en la región de 12.000 a 3.800 cm<sup>-1</sup> y permite realizar: Espectros de transmisión de sólidos transparentes y películas delgadas, espectros de muestras líquidas a temperatura variable, espectros de sólidos y polvos por reflectancia difusa. La espectroscopia NIR no requiere preparación de la muestra o esta es mínima y además las muestras pueden ser analizadas a través del vidrio u otros materiales de empaquetamiento pudiendo permanecer en su envase original para futuras medidas (análisis no destructivo).

Presenta una metodología muy similar a la del infrarrojo.

Añadimos en una pequeña ventana que presenta el dispositivo una gota de la sustancia la cual queremos medir, en nuestro caso añadimos aceite con plastificante.

Al igual que en el infrarrojo, la limpieza del equipo se realiza con metanol y es imprescindible, para no contaminar los resultados de las muestras que se realizarán a posteriori.

#### **5.2.4 Cromatografía Gases**

Análisis de la composición los ésteres metílicos

Para ello se utilizó un cromatógrafo de gases (GC) Agilent 7820A con una columna SP-2380 de dimensiones 30mx0,25mmx0,2µm con detector de llama (FID). Temperatura inyector:110°C Temp.detector:300°C Software EZChrom Elite.

La temperatura de la columna comienza dos minutos a 110°C, subiendo 5°C /min hasta llegar a 157°C. A continuación, incrementa un 1°C/min hasta 170°C. Seguidamente aumenta 25°C/min hasta llegar a 245°C

Preparamos distintas muestras:

1°. 4 mg de DOA + 1 ml hexano

2°. 4 mg de aceite transesterificado + 1ml de hexano

3°. 4 mg de aceite transesterificado con plastificante + 1 ml de hexano.

Además de estas tres muestras, inyectamos en el cromatógrafo la muestra que realizamos para el estudio de migración.

#### **5.2.5 Análisis mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas.**

Para ello se utilizó un Focus GC-DSQ II GC-MS Thermo Scientific. El equipo consta de un cromatógrafo Focus II (Thermo Scientific) acoplado a un espectrómetro de masas DSQ II de cuadrupolo simple (Thermo Scientific). El cromatógrafo está equipado con un

inyector split-splitless y una columna capilar DB-5 (30 m x 0.25mm, 0.25  $\mu$ m film). El programa de temperaturas utilizado fue 100 °C (1 min) hasta 250 °C a 5°C/min. La temperatura del inyector a 280 °C y la línea de transferencia a 280°C. Las condiciones del espectrómetro de masas fueron: Impacto electrónico con una energía de ionización de 70 eV, temperatura de 200°C, un barrido de scan de 0.6 s (tiempo de ciclo 0.2s) y con un rango de masas de 40 a 450 amu. La identificación se hizo mediante su coincidencia con las bases de datos NIST y Wiley 275L, además de, en algunos casos, la coinyección con patrones.

## 6.RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

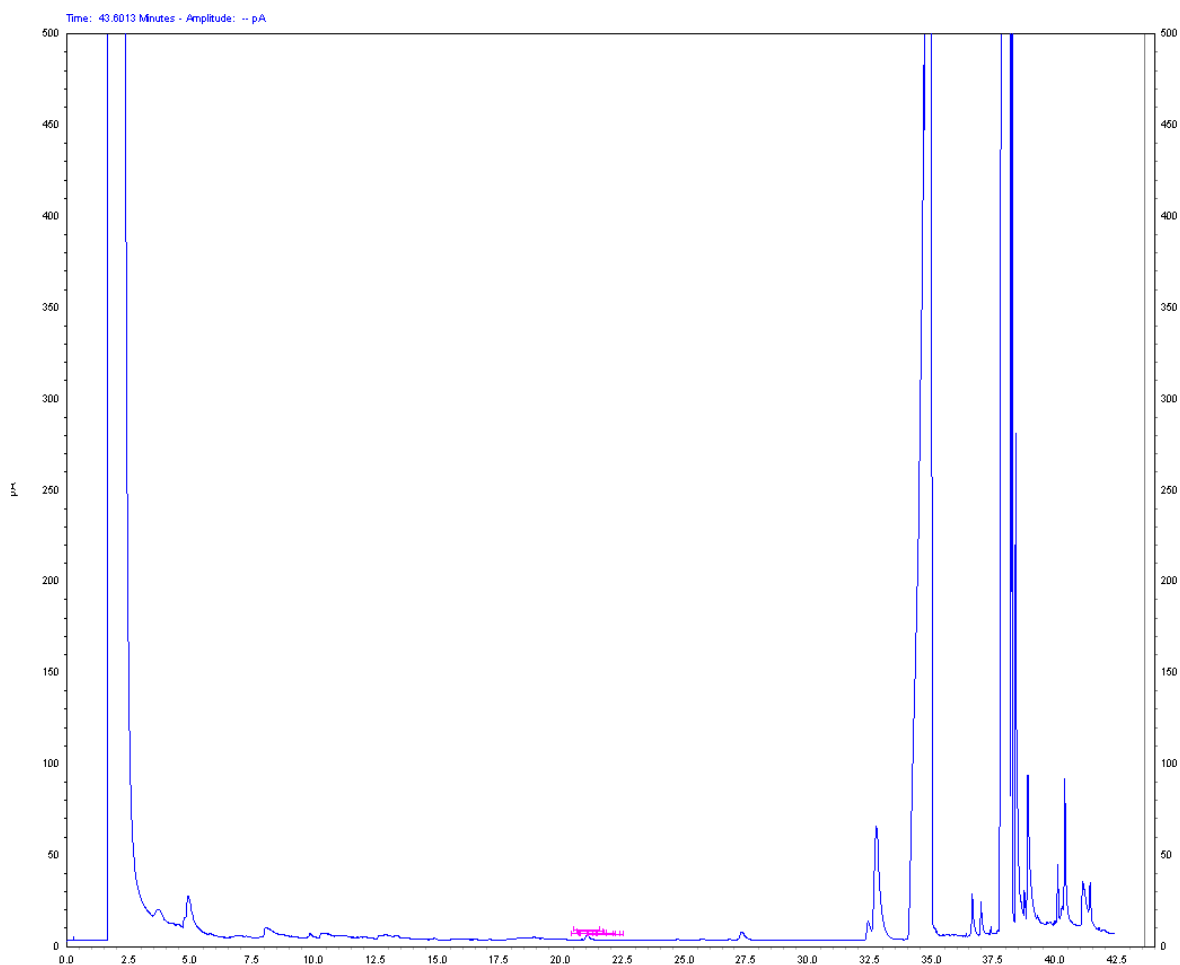
### 6.1 ESTUDIO DE MIGRACIÓN.

En el estudio de migración, pesamos los plásticos antes de introducirlos en el aceite durante 10 días, y los plásticos tras eliminarle tras estar sumergidos en el aceite durante 10 y eliminarle el aceite. En la siguiente tabla se encuentran los distintos pesos y podemos observar que, aunque se haya eliminado el aceite, aun así, el peso es mayor, por lo que quiere decir que no se ha eliminado de forma total el aceite en los plásticos.

Muestras	Peso inicial (g)	Peso tras eliminar el aceite (g)
1	0,0955	0,15047
2	0,092	0,1468
3	0,087	0,1322
4	0,099	0,1433
5	0,0994	0,1498

**Tabla 4: Pesos de los plásticos inicialmente y tras eliminar el aceite.**

Tras someterlo a reflujo durante cuatro horas y transesterificarlo procedemos a pincharlo en el cromatógrafo de gases obteniendo los siguientes resultados:



**Figura 8: Cromatograma del estudio de migración.**

En este cromatograma podemos observar distintos tiempos compuestos:

En primero lugar encontramos oleato de metilo, el cual se presenta en el cromatograma en el tiempo de retención 37.984, ocupando un 10.18% en peso de la muestra total, y tras una integración obtenemos el área de este compuesto siendo 154920326.

A continuación, encontramos el ácido pentadecanoico, del cual añadimos 10 ml, en un tiempo de retención 38.151, con un área de 628810781 y un porcentaje en peso de 62.41%

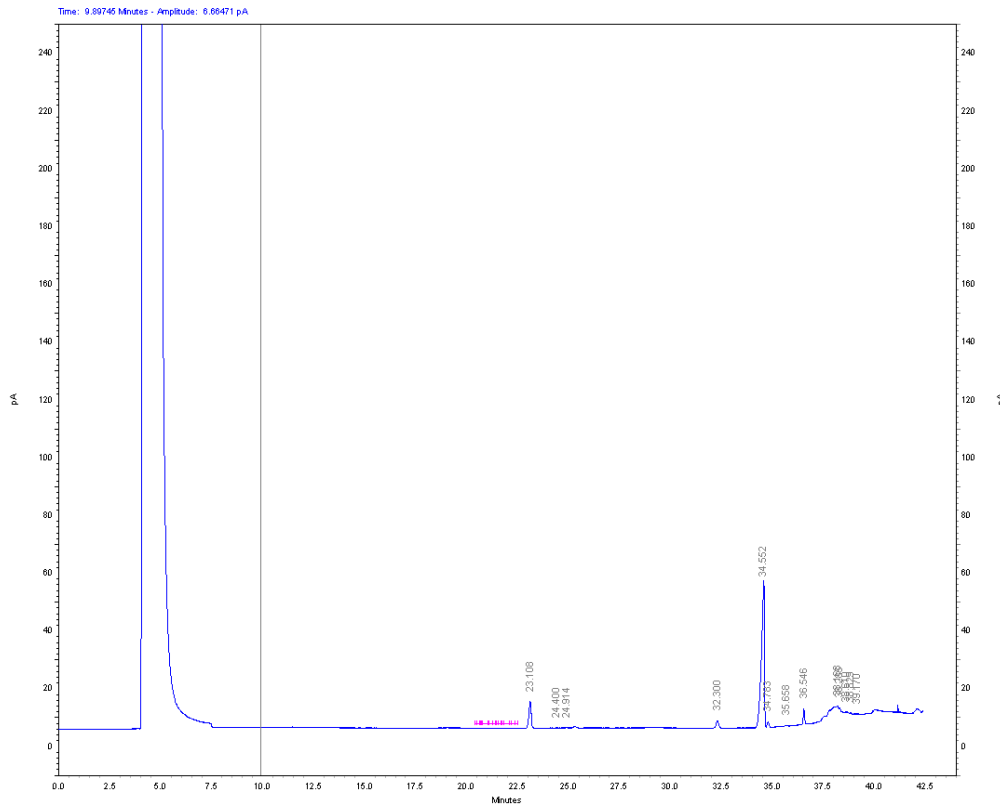
Para finalizar encontramos plastificante, en este caso DOA, en un tiempo de retención de 41.091, con un área de 3114502 y un porcentaje en peso del mismo de 0.31%

Compuesto	Tiempo de retención	Area	Porcentaje en peso
Oleáto de metilo	37,974	154920326	10,18
Pentadecanóico	38,151	628810781	62,41
DOA(no hay)	41,091	3114502	0,31

**Tabla 5: Resultados del cromatograma del estudio de migración.**

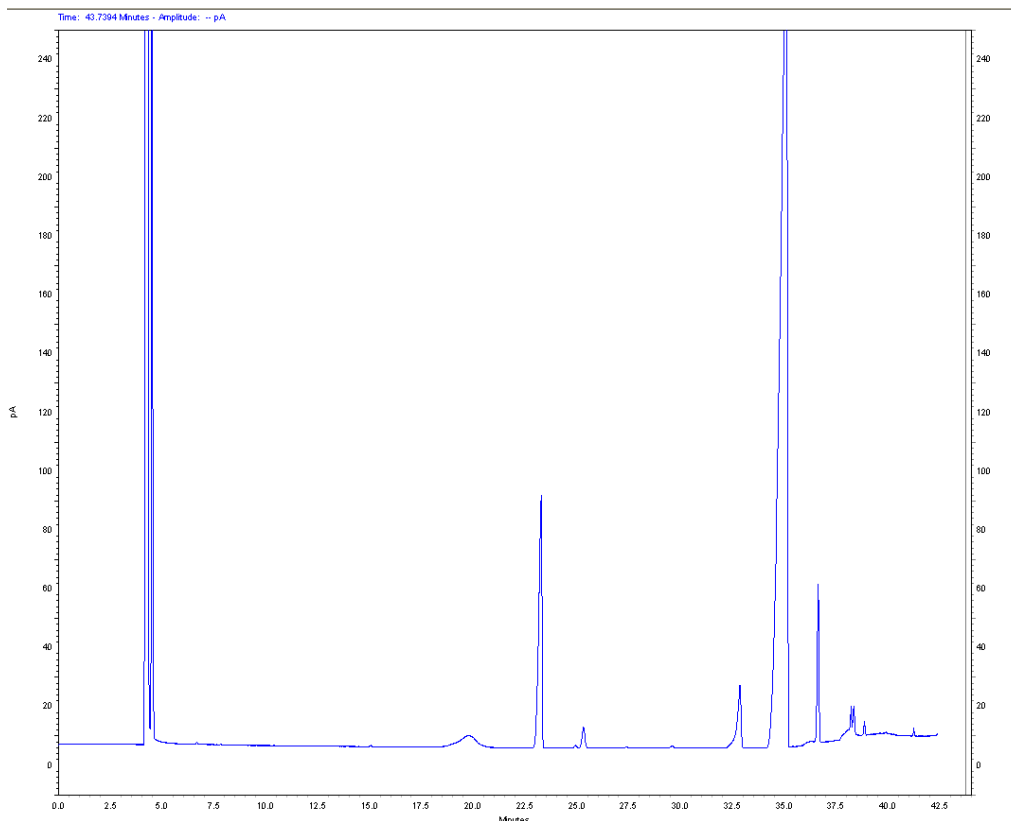
Tras observar los distintos resultados podemos llegar a la conclusión de que el porcentaje en peso de plastificante en el aceite tras realizar el método oficial es muy pequeño, ya que solo queda un 0.31%, por lo que la mayor parte del aceite ha migrado, así que podemos decir que la norma se cumple de manera bastante acertada.

En el método oficial utilizamos ácido pentadecanoico, saber el tiempo de retención de éste ácido utilizamos un patrón interno, y en este caso fue ácido tetradecanoico, de ahí la pequeña la variación que se observa en el tiempo de retención, ya que el tiempo de retención del ácido tetradecanoico es 34.552 mientras que el del ácido pentadecanoico es 38.151.



**Figura 9: Cromatograma del ácido tetradecanoico**

En este cromatograma observamos el tiempo de retención del ácido tetradecanoico en el valor 34.552



**Figura 10: Cromatograma de aceite con plastificante más ácido tetradecanoico.**

En este cromatograma se comprueba que el tiempo de retención del ácido tetradecanoico se sigue manteniendo y el del DOA también.

## 6.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

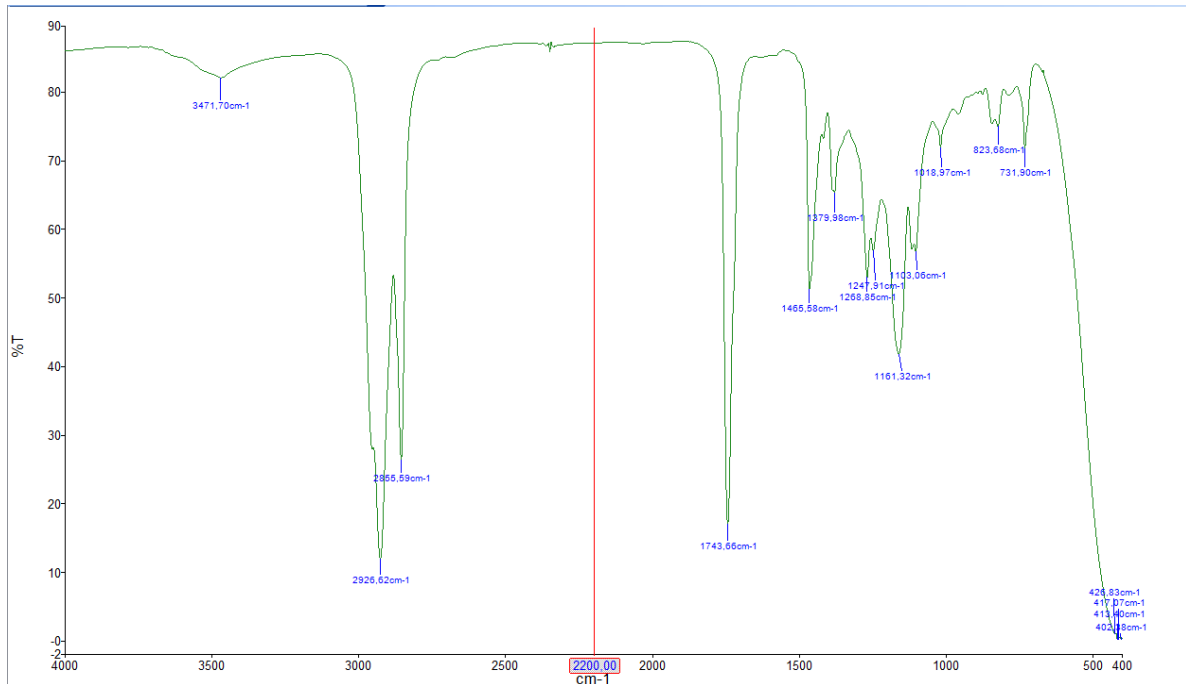


Figura 11:Espectro infrarrojo de DOA

IR (cm-1):, 2925-2955 (v-c-H),1743 (vCOOR), 1247-1268 (vc-o), 731( $\delta$ c-H,)

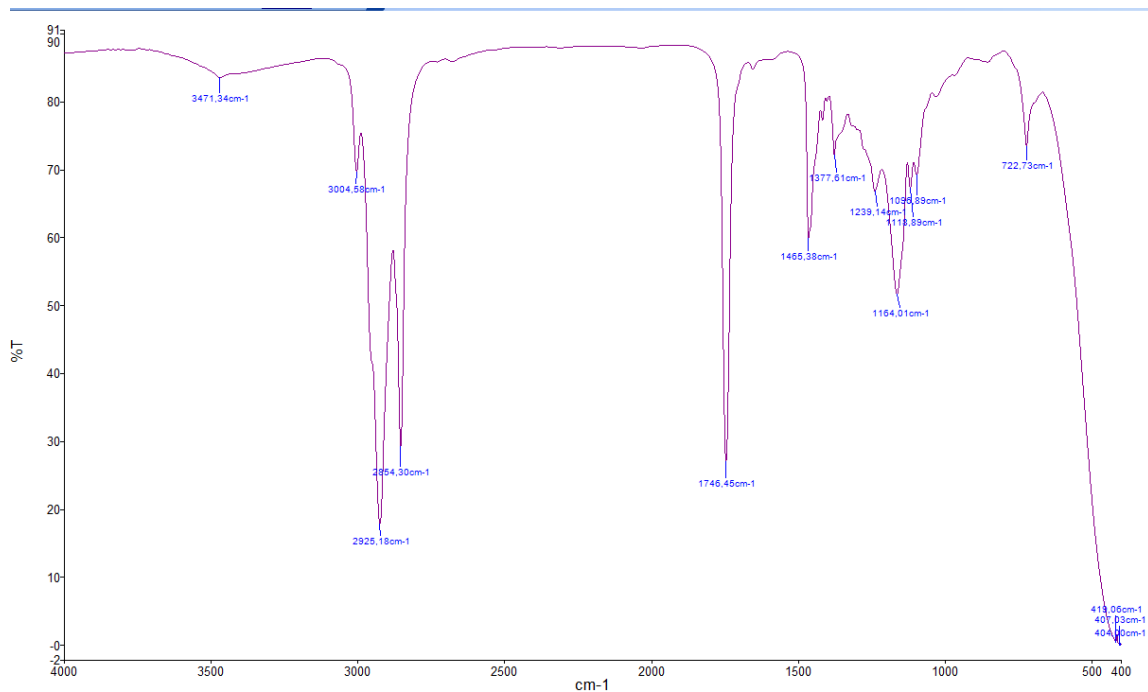
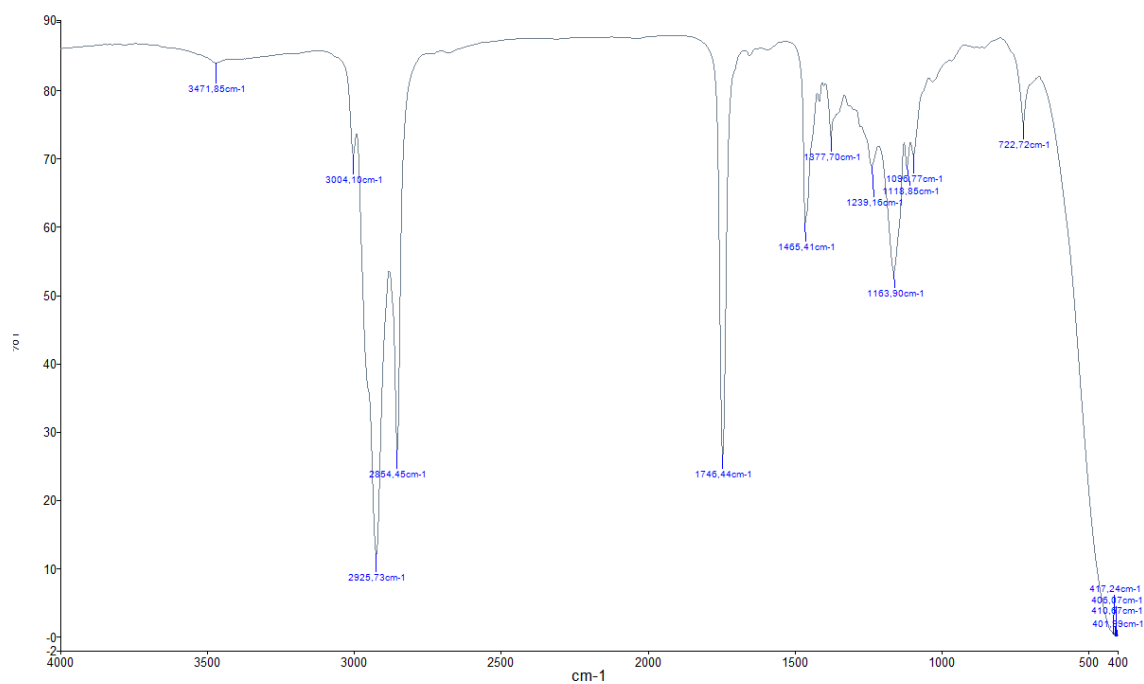
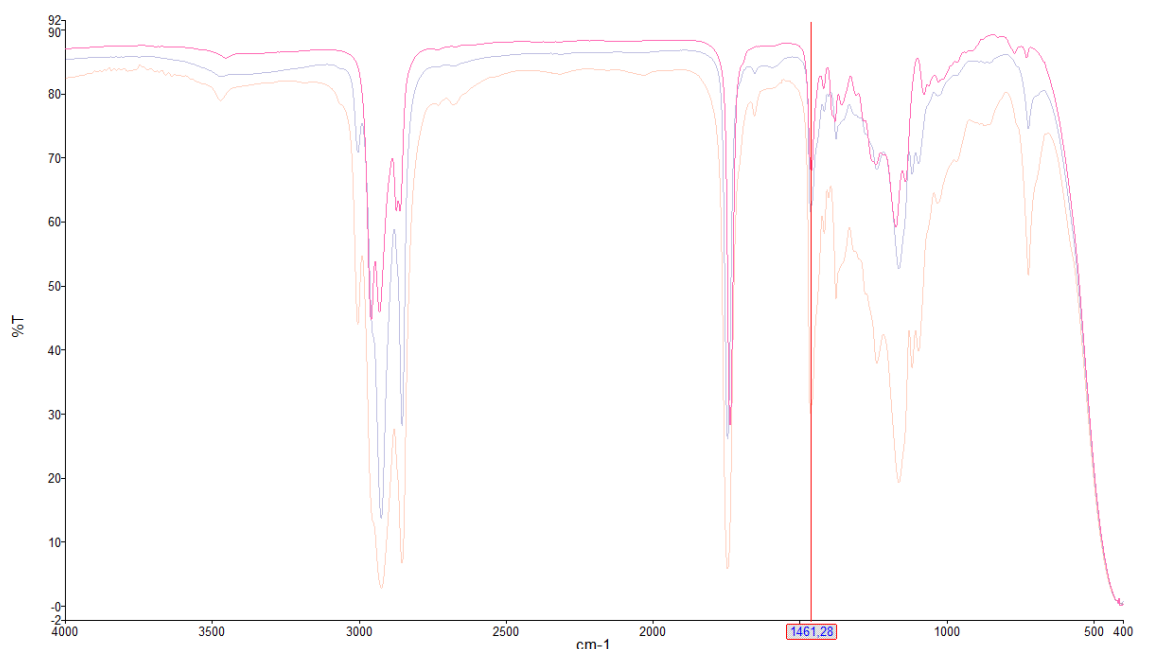


Figura 12:Espectro infrarrojo de aceite sin plastificante



**Figura 13: Espectro infrarrojo de aceite con plastificante**



**Figura 14: Comparación del espectro infrarrojo de DOA, aceite sin plastificante y aceite con plastificante**



Tras observar el espectro del DOA, comprobamos que tiene una banda en el valor  $1247\text{ cm}^{-1}$ .

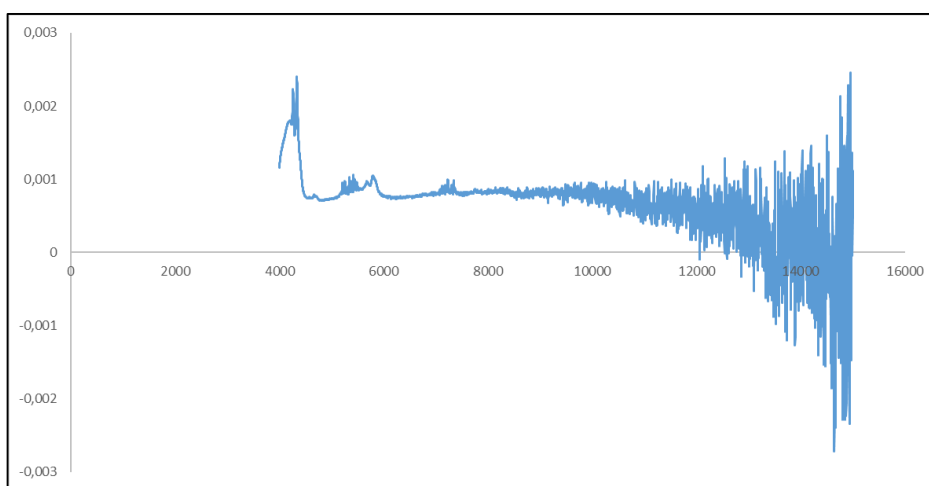
Solo podemos determinar la presencia de DOA en el simulante, con la banda de tensión carbono-oxígeno a  $1247\text{ cm}^{-1}$

Se aprecia claramente, en el espectro que compara el DOA con el aceite con plastificante y el aceite sin plastificante que no existe una gran variación entre ellos por lo que este método no es cuantitativo si no que solo sirve para determinar la presencia de DOA en los aceites.

### 6.3 NIR

Realizando una medida con NIR, si podemos tener una cuantificación de la cantidad de plastificante que tenemos en nuestra muestra de aceite, pero para ello, antes de nada, debemos realizar un infrarrojo para conocer el valor de la banda de nuestro plastificante, en nuestro caso DOA, que es  $1743\text{ cm}^{-1}$

Los resultados muestran que un barrido en el rango entre  $4000$  a  $16000\text{ cm}^{-1}$ ) no aparece una señal característica múltiplo de  $1743\text{ cm}^{-1}$ , de modo que decidimos descartar el NIR como técnica cuantitativa para la determinación de DOA en el simulante AOVE.



**Figura 15: Espectro NIR de aceite con plastificante**

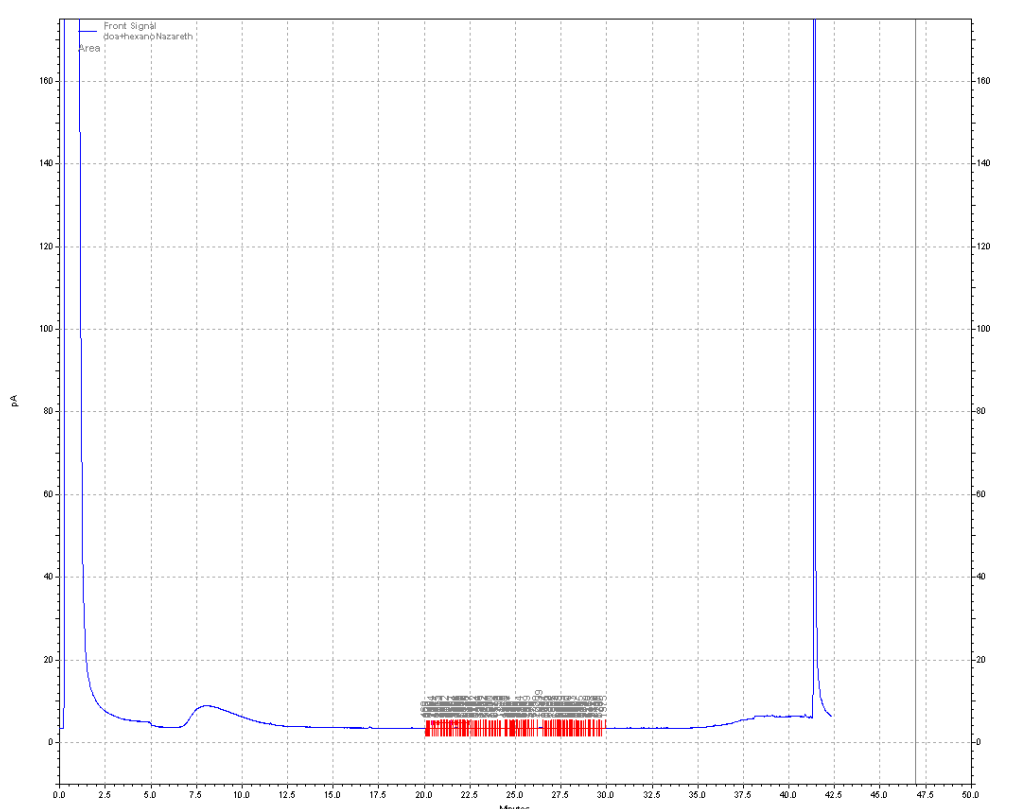
## 6.4 CROMATOGRAFIA DE GASES

En este apartado de cromatografía de gases , preparamos tres muestras:

Primera muestra:

En la primera de ellas, nos encargamos de inyectar en el cromatografo una mezcla de 4 mg DOA con 1 ml de hexano, pinchando en el cromatografo entre 1 y 2 microlitos.

Tras realizar esto obtenemos el siguiente cromatograma:



**Figura 16: Cromatograma de DOA más Hexano**

Observando el cromatograma, podemos ver que el tiempo de retención del DOA se encuentra en 41.423, tras una integración adecuada observamos que su área es de 14808625 y que el porcentaje en peso del mismo es de 99.12%.

Compuesto	Tiempo de retención	Area	Porcentaje en peso
DOA	41,423	14808625	99,12

**Tabla 6: Resultados del cromatograma de DOA más hexano.**

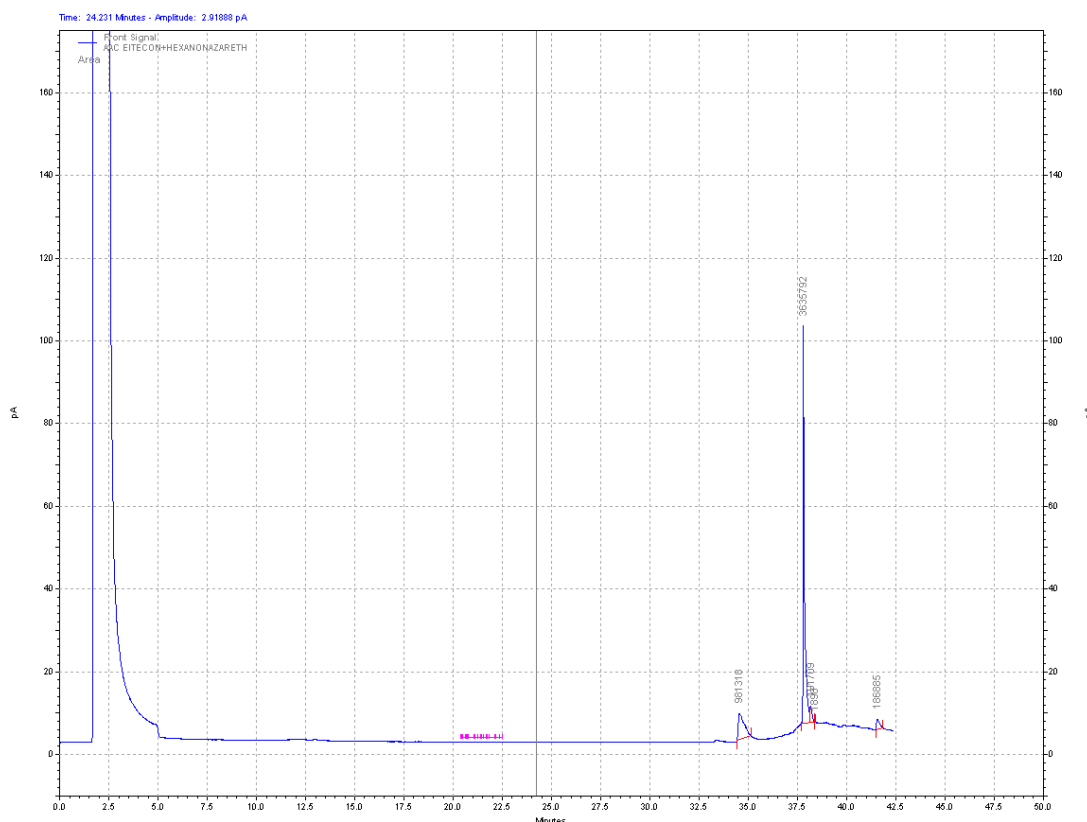
Seguidamente procedemos a la preparación de la segunda muestra.

Segunda muestra:

Preparamos 4 mg de aceite con plastificante transesterificado. Para transesterificarlo como hemos explicado anteriormente, cogemos 0.12g del aceite en 1 ml de hexano, le añadimos 0.1 ml de KOH, 2N y seguidamente lo agitamos.

Dejamos decantar y filtramos el líquido sobre nadante y lo depositamos en un vial.

Tras este procedimiento le añadimos 1 ml de hexano, y pinchamos en el cromatógrafo, aproximadamente la cantidad de 1-2 microlitros de ésta disolución.



**Figura 17: Cromatograma de aceite con plastificante I**

En este cromatograma podemos observar dos picos claramente diferenciables:

El primero de ellos, es el oleato de metilo, el cual consiste en uno de las sustancias prioritarias de los aceites. Podemos ver que su tiempo de retención se encuentra en 37.802, su área es de 3958208 y su porcentaje en peso es mayoritario siendo un 85.9%

En segundo lugar, observamos que en el tiempo de retención de 41.574 hay un pequeño pico, este pico es una pequeña cantidad de plastificante que queda en el aceite, en nuestro caso DOA, con un área de 186885 y un porcentaje en peso de 2.08%.

Por lo que podemos comprobar, que parte del plastificante ha migrado al aceite como la norma afirma.

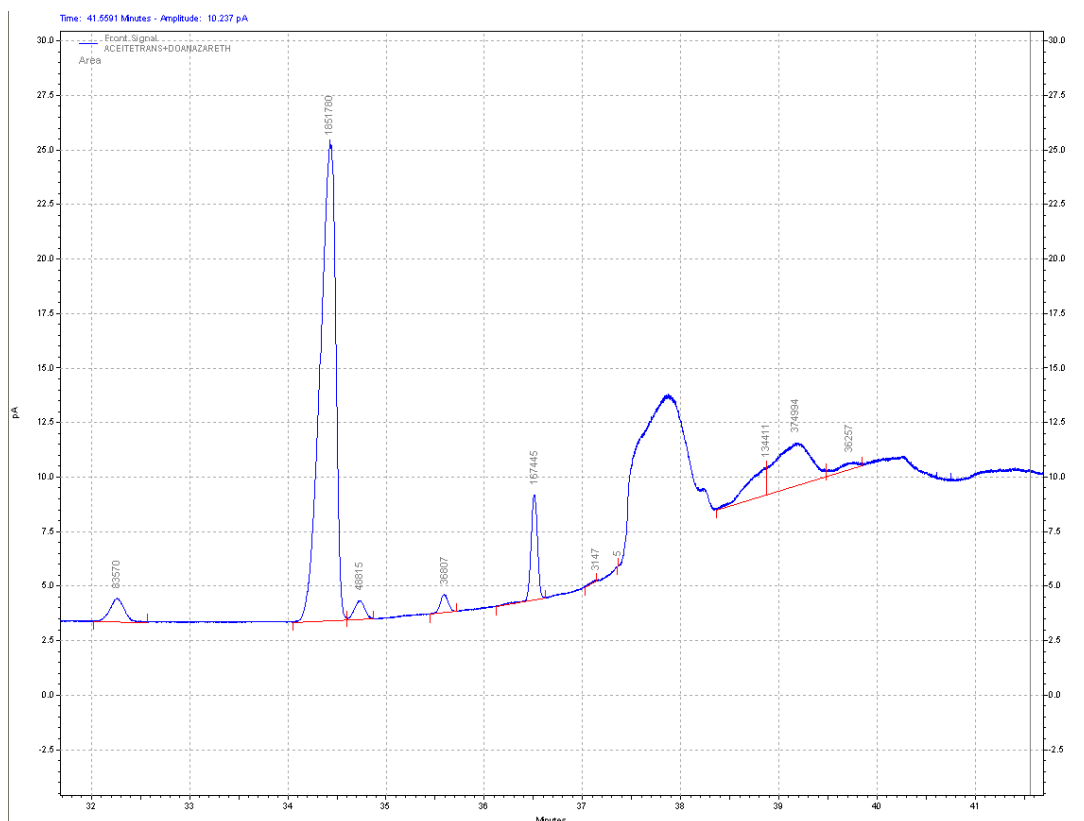
Compuesto	Tiempo de retención	Area	Porcentaje en peso
Oleáto de metilo	37,802	3958208	85,9
Doa	41,574	186885	2,08

**Tabla 7: Resultados del cromatograma de aceite más plastificante I**

Por último, realizamos una segunda muestra, con el mismo modo operandi que la anterior.

En este caso, volvemos a observar un pico claramente mayoritario que vuelve a ser el oleato de metilo, el cual tiene un tiempo de retención de 34.668, un área de 8537589 y un porcentaje en peso de 54.82%.

Mientras que en el tiempo de retención de 41.177, encontramos con un área de 263689 y un porcentaje en peso de 1.99% el plastificante (DOA) que ha migrado del plástico al aceite en esta muestra.



**Figura 18: Cromatograma de aceite con plastificante II**

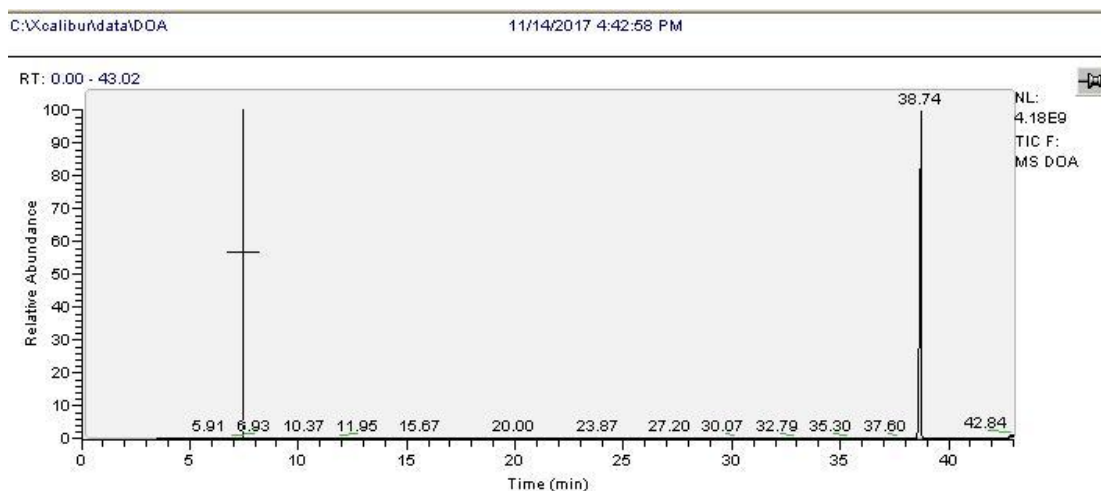
Compuesto	Tiempo de retención	Area	Porcentaje en peso
Oleáto de metilo	34,668	8537589	54,82
DOA	41,177	263689	1,99

**Tabla 8: Resultados del cromatograma de aceite más plastificante II**

Como he citado anteriormente, y comprobándolo con otra muestra, se puede observar claramente que en las muestras parte del plastificante migra hacia el aceite, tras encontrarse durante 10 días en el interior de los mismos a 40°C, por lo que se puede confirmar la norma.

## 6.5 CROMATOGRAFÍA DE GASES-ESPECTROMETRÍA DE MASAS

En el siguiente GC-MS se muestra, el cromatograma de iones del adipato de dioctilo de un patrón de (1mg/ml).



**Figura 19: Cromatograma de DOA**

En este podemos observar que el tiempo de retención del DOA es de 38.74, distinto al anteriormente citado que estaba en valores alrededor de 41, debido a que la muestra fue pinchada en el cromatógrafo gases- masas en condiciones distintas al cromatógrafo de gases.

## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

[1]<https://dokumen.tips/documents/adipato-de-dioctilo.html>

[2]<http://www.redalyc.org/pdf/370/37017405.pdf>

[3]<http://www.consumer.es/seguridad-alimentaria/normativa/legal/2003/02/25/5268.php>

[4]<https://www.eurofins.es/consumer-product-testing/sectores/contacto-alimentario/>

[5][https://books.google.es/books?id=3b2Yk\\_dzH70C&pg=PA827&lpg=PA827&dq=esterificacion+del+acido+adipico&source=bl&ots=Rtre2qR2Uu&sig=mnxPHpd r5LCYverUrgXPqnyOIDE&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwjrk\\_\\_JhcHaAhWF7RQK HRPrAFUQ6AEILTAB#v=onepage&q=esterificacion%20del%20acido%20adipico&f=false](https://books.google.es/books?id=3b2Yk_dzH70C&pg=PA827&lpg=PA827&dq=esterificacion+del+acido+adipico&source=bl&ots=Rtre2qR2Uu&sig=mnxPHpd r5LCYverUrgXPqnyOIDE&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwjrk__JhcHaAhWF7RQK HRPrAFUQ6AEILTAB#v=onepage&q=esterificacion%20del%20acido%20adipico&f=false)

[6]<http://servicio.us.es/sgiaus/Nuevo-Sia/nirs.htm>

[7]Gonzalez, M. “Determinación de la migración de monómeros y aditivos plásticos de envases alimentarios” Granada: Universidad de Granada,2006.

[8]Araujo, V. “Estudio comparativo de la adición de cargas secuestrantes para evitar la migración de plastificantes a la superficie de PVC” México: Escuela superior de ingeniería química e industriales extractivas, 2007.

[9]Bustamante.P, Lizama.B, Olaíz.G, Vázquez.F “Ftalatos y efectos en la salud” México: Revista internacional de contaminación ambiental,2001.

[10]García, S. “Migración de plastificantes de PVC” Alicante: Universidad de Alicante, 2006.

[11]Navia.D, Ayala.A, Villada.H “Interacciones empaque-alimento: migración” Medellín: Universidad de Medellín, 2014.

[12]Beltran.M, Marcilla.A “Tecnología de polímeros” Alicante: Universidad de Alicante, 2012.

[13]AENOR. Materiales y artículos en contacto con productos alimenticios. Plásticos. Parte 2: Métodos de ensayo para la migración global en aceite de oliva por inmersión total. UNE-EN-1186-2. Madrid: AENOR, 2002