

76 2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DESTILACION SIMULADA POR CROMATOGRAFIA DE GASES DE DISOLVENTES UTILIZADOS EN TINTAS DE OFFSET



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

TRABAJO ESCRITO

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A

MA. ANTONIETA IDALIA OLVERA ARENAS

MEXICO, D. F.

CD. UNIVERSITARIA

1990

FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

| | |
|---------------|--|
| CAPITULO I | INTRODUCCION |
| CAPITULO II | GENERALIDADES SOBRE TINTAS DE IMPRESION |
| CAPITULO III | GENERALIDADES SOBRE CROMATOGRAFIA DE GASES |
| CAPITULO IV | GENERALIDADES SOBRE DESTILACION SIMULADA |
| CAPITULO V | DESARROLLO EXPERIMENTAL |
| CAPITULO VI | RESULTADOS Y DISCUSION |
| CAPITULO VII | CONCLUSIONES |
| CAPITULO VIII | BIBLIOGRAFIA |

INTRODUCCION

Los disolventes utilizados en las tintas de offset son, principalmente, fracciones de la destilación del petróleo, éstos son importantes porque influyen en el comportamiento reológico de la tinta, por tal motivo es necesario conocer la composición íntima de cada uno de los disolventes que intervienen en la fórmula.

Los puntos de ebullición de éstos disolventes se encuentran en el intervalo 230°C - 350°C. Para conocer la distribución de los diversos componentes del disolvente, es necesario llevar a cabo, con gran exactitud, una destilación directa de la muestra. Desafortunadamente éste método implica demasiado tiempo, cantidades considerables de muestra y gran experiencia personal.

Con el objeto de eliminar ésta dificultad se recurrió a la cromatografía de gases como técnica de separación y cuantificación de los disolventes utilizados en tintas de offset que secan por evaporación.

CAPITULO II

GENERALIDADES SOBRE TINTAS DE IMPRESION

ANTECEDENTES

Los primeros jeroglíficos estaban escritos con tintas hechas de hollín, agua y gomas vegetales. La más antigua de las tintas es la egipcia, las momias encontradas en algunas de las más antiguas tumbas estaban envueltas en lino marcadas con una tinta hecha de óxido de hierro.

En el siglo I a. de c. los romanos elaboraban una variedad de tintas usando hollín negro de lamparas y sepia. La sepia es el fluido negro que segregan algunos moluscos marinos cuando se asustan. La tinta sepia al secar sobre el papel se vuelve café.

Los monjes medievales inventaron una tinta casi igual a nuestra actual tinta azul oscuro. Ellos usaban agallas molidas (secreciones de algunos insectos sobre la corteza del árbol), usualmente de robles revueltas con una sal de óxido de hierro.

La invención y desarrollo de la prensa tipográfica por John Gutenberg en el siglo XV trajo como necesidad la elaboración de una tinta para impresión. Al principio los impresores usaron las tintas ordinarias para escribir hechas con agua, pero éstas flufan demasiado y no se

adherían sobre el tipo. Muy pronto los impresores aprendieron que las tintas mezcladas en aceite de linaza cocinado producían mejores resultados.

TINTA

La tinta de imprimir es una sustancia coloreada fluida o semifluida esencial para la obtención de reproducciones impresas. Las tintas están constituidas por una parte fluida llamada "vehículo" y por otra sólida que está formada por pigmentos insolubles o por colorantes solubles y ocasionalmente por sustancias de carga y por aditivos varios.

Los vehículos son los fluidos en los cuales se dispersan los pigmentos. Tal como indica el término vehículo, es el medio que transporta el pigmento a través de los rodillos de las prensas hasta el papel u otra superficie que se deba imprimir. Deben secar y actuar como adhesivos en la película de tinta impresa, ligando el pigmento a la superficie impresa.

El disolvente rige la consistencia de la combinación pigmento - vehículo. Los disolventes usados en la formulación dependen del vehículo escogido y de las velocidades de la prensa, deben ser compatibles con el vehículo y

tener una volatilidad adecuada al tipo de impresión. Se usa a menudo una combinación de disolventes para producir las mejores características de impresión.

Los pigmentos son materias sólidas finamente divididas que dan a la tinta color, opacidad o transparencia entre otras cualidades importantes. El cuerpo y propiedades de trabajo de una tinta depende no sólo del tipo de vehículo y de su viscosidad sino también de la naturaleza y cantidad del pigmento que contiene.

El proceso de impresión, el tipo y la velocidad de la prensa, la superficie y el uso final del material impreso, son factores que requieren propiedades precisas y factores de rendimiento específico de la tinta usada.

En el ramo de las tintas de impresión existen varios sistemas de impresión como: tipografía, litografía (offset), rotograbado, flexografía, y serigrafía.

Para los fines de éste trabajo nos dedicaremos exclusivamente a las tintas de offset que llevan un alto contenido de disolvente que es parte fundamental de las propiedades de la tinta. Este tipo de tintas están clasificadas bajo el término (Heat Set) que significa fijado por calor o secado por evaporación del disolvente.

La fórmula general que describe una tinta de esta clase es:

| | |
|---------------------|--------------|
| Pigmento Azul Ftalo | 14.0 |
| Resina Fenólica | 30.0 |
| Carbonato de Calcio | 10.0 |
| Disolvente | 46.0 |
| | <u>100.0</u> |

TINTAS DE IMPRIMIR PARA OFFSET.

Son semejantes a las tintas tipográficas, son tintas grasas consistentes. Requieren pigmentos triturados finamente y no duros, para evitar el desgaste de la imagen sobre la plancha. Además los pigmentos no deben dispersarse en el agua de mojado, a fin de evitar el velado de la impresión.

En los barnices es importante la ausencia de sustancias que podrían favorecer las emulsiones de tinta en agua o viceversa.

Las tintas para impresión offset requieren una elevada concentración de pigmentos debido al menor espesor o densidad de tinta que se obtiene en la impresión indirecta.

TINTAS HEAT-SET (Secado rápido por calor).

Las resinas sintéticas hicieron posible a partir del año 1930 el descubrimiento de tintas de secado rápido por calor. En éstas tintas el vehículo consiste de resina disuelta en un disolvente y el secado tiene lugar principalmente por evaporación.

Su primera aplicación fue en la impresión de publicaciones en prensa de papel continuo para obtener un secado practicamente instantáneo del trabajo en color y permite la impresión y acabado de folletos de forma continua.

En la impresión con tintas "heat set" el rollo im-
preso se pasa por unos calentadores eléctricos o a gas,
a través de hornos, o sobre cilindros calientes. Estos
deben proporcionar una temperatura suficiente al rollo para
producir la evaporación del disolvente, dejando la resina
para retener el pigmento. Después de éste calentador, pasa
el rollo sobre rodillos enfriadores para posteriormente ser
cortado.

Las resinas "Heat-Set" pueden ser resinas termoplásti-
cas sin ninguna propiedad oxidante, en cuyo caso no se
emplean secantes metálicos. O pueden ser resinas modificadas

a base de aceite secante que requieran pequeñas cantidades de secante.

Los disolventes que se emplean en las tintas "heat-set" son generalmente fracciones de la destilación del petróleo. Su punto de ebullición oscila entre 230°C y 315°C y el disolvente empleado depende de las condiciones de la impresión. Cuando más alto es el punto de ebullición, más estable es la tinta en la prensa, puesto que siempre se evapora algo en los rodillos de la prensa. El de más bajo punto de ebullición requiere menos temperatura para secar la impresión. Así el disolvente que se seleccione dependerá de las características del calor de secado, velocidad de la prensa cobertura de la tinta en el trabajo y receptividad de la tinta en el papel.

FABRICACION DE LA TINTA

La producción actual de las tintas litográficas está dividida en tres fases:

Primera, los barnices y demás aceites y compuestos necesarios en la fórmula son pesados en un mezclador, los pesos apropiados de pigmento y extendedor se añaden después. A continuación, se mezclan los ingredientes hasta que el pigmento se ha incorporado completamente. Finalmente, se completa la dispersión del pigmento en el vehículo en un molino de rodillos.

Los molinos de tinta apropiados para las tintas litográficas constan generalmente de 3 rodillos (refrigerados) de hierro o acero lisos y que giran a distintas velocidades tal como se ve en la figura siguiente:

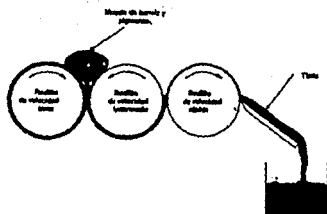
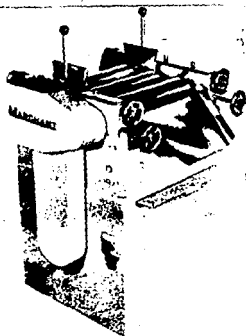


Diagrama que muestra la acción de moler de un molino de tres rodillos.



Su finalidad es la de romper todos los grumos o aglomerados de pigmento y rodear las partículas finamente divididas con el vehículo. Esto se logra especialmente por la acción de frotado entre los rodillos, pudiendo actuar sobre la intensidad de la misma mediante el

acercamiento o separación de los rodillos. En cada mezclado la tinta debe pasar a través de dos compresiones. Después se separa del rodillo de mayor velocidad por medio de un cuchillo especial. Durante el mezclado se genera una gran cantidad de calor y por ésta razón los rodillos son huecos para ser refrigerados por agua.

Para obtener la dispersión necesaria en el pigmento la tinta se hace pasar generalmente 2 ó 3 veces por el mezclador. Algunos pigmentos tienen una textura suave y se dispersan fácilmente. Otros son más difíciles de mezclar y necesitan más pasadas para obtener una tinta satisfactoria.

Antes de aprobar la tinta, se lleva una muestra al laboratorio en donde se analiza la finura del molido, mordencia y viscosidad.

REOLOGIA.

Es la ciencia que estudia los fenómenos físicos relacionados con el flujo y las deformaciones de las materias fluidas, muy viscosas o plásticas, llamadas comunmente deformables.

Las 3 propiedades reológicas más importantes en una tinta de offset son: (1) viscosidad, (2) tixotropía y (3) mordencia o pegajosidad.

1.- La viscosidad.- En un líquido es la fricción que ejercen en el seno del líquido las capas interiores que se deslizan unas sobre otras bajo una acción o fuerza exterior.

Este deslizamiento de capas encuentra una resistencia mecánica fuerte en líquidos espesos dando una viscosidad alta y en líquidos móviles una viscosidad baja. Depende de la temperatura, a mayor temperatura mayor movilidad de capas y menor viscosidad.

2.- Tixotropía.- Propiedad de algunos materiales altamente viscosos o gelatinosos de hacerse más fluidos por agitación y de volver a tomar su consistencia primitiva después de un determinado período de reposo. El período necesario para volver al estado original puede variar desde una fracción de segundos hasta unos minutos, horas y aún días. Una considerable tixotropía en las tintas es indeseable, porque afecta a la distribución de la tinta y da por resultado una interrupción del flujo en el tintero de la prensa.

3.- Mordencia o pegajosidad.- Es la resistencia que la tinta opone a la separación de un filamento de la misma entre 2 superficies. Esto es, al separarse el papel de la tinta después de la impresión, la película de tinta ejerce una fuerza de tracción sobre el papel. Si la tinta es demasiado pegajosa, puede arrancar partículas de la superficie del papel, fenómeno que se denomina picado, y puesto que las tintas mas viscosas son también las más pegajosas la viscosidad debe ser moderada para evitar el picado.

Una tinta de offset se puede definir como un fluido plástico y tixotrópico. En los fluidos plásticos a diferencia de los fluidos newtonianos la deformación no es proporcional a la fuerza aplicada y además la viscosidad disminuye cuando se aumenta la fuerza.

En las tintas de offset será necesario aplicar un esfuerzo mayor para hacer fluir a la tinta. A la fuerza mínima para provocar flujo se le denomina rigidez.

SISTEMA DE IMPRESION OFFSET.

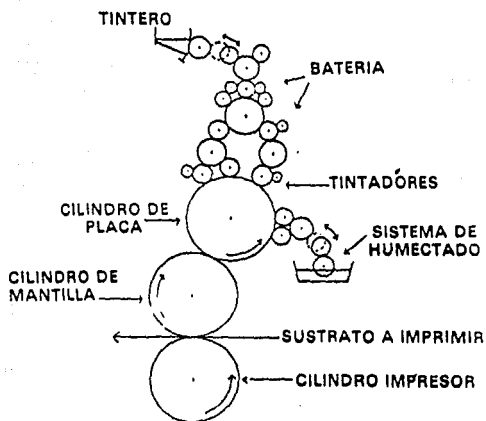
El sistema de impresión offset (Planografía, Litografía, o Impresión indirecta) se basa en el principio fundamental de que la tinta por ser lipofílica no es miscible con el agua, de tal manera que la maquina en su unidad impresora posee un sistema de humectado y un sistema de entintado ambas en contacto con la imagen (placa metálica fotosensibilizada).

La placa en zonas de imagen es receptiva de tinta (y rechaza el agua) y la zona de no imagen es receptiva de agua (y rechaza la tinta).

El sistema de humectado, humedece la placa adhiriéndose el agua únicamente en zonas de no imagen,

LA MAQUINA IMPRESORA DE OFFSET

PRENSA DE OFFSET



inmediatamente los tintadores aplican tinta también a toda la placa, pero como las zonas de no imagen están humedecidas repelen a la tinta adhiriéndose esta sólo en zonas de imagen, en seguida la imagen con tinta se transfiere a un cilindro intermedio llamado cilindro de mantilla, blanket ó hule, de aquí pasa al sustrato (papel, cartón, etc.) contra el cilindro impresor. Precisamente por el paso de la imagen entintada al cilindro intermedio (mantilla) antes que al sustrato es de donde toma el nombre de impresión indirecta.

La impresión se hace en máquinas de hoja ó en rotativas de bobina de uno o de varios colores. Las altas velocidades, características del proceso offset, son posibles también en la impresión de policromías debido a la reducida humectación de las formas en la impresión indirecta.

La impresión de offset, debido a la sencillez de las máquinas y de la preparación de las formas se usa no solo para las grandes tiradas, sino también para la duplicación de documentos en oficinas.

CAPITULO III

GENERALIDADES SOBRE CROMATOGRAFIA DE GASES

La cromatografía de gases es una técnica de separación que ha revolucionado la química analítica James y Martin la idearon en 1952.

No tardó en aplicarse tanto a compuestos orgánicos como inorgánicos y cuando a fines de 1954 aparecieron en el mercado los primeros instrumentos ésta técnica empezó a utilizarse en grado creciente. En 1980 se estima en más de 200,000 el número de cromatógrafos de gases en el mundo y en más de 30,000 publicaciones sobre el tema.

CLASIFICACION

La cromatografía es un método físico de separación basado en la distribución de la muestra entre dos fases. Una fase es el lecho estacionario de extensa superficie empacada dentro de una columna. Esto es la fase estacionaria y puede ser un sólido o una delgada película líquida que recubre al sólido.

La otra fase consiste en un gas o líquido que percuera sobre la fase estacionaria y alrededor de la misma. Esta fase se denomina fase móvil.

En la cromatografía de gases la fase móvil se denomina gas portador ya que es un gas inerte cuya finalidad es transportar las moléculas de la muestra a través de la columna.

En la cromatografía gas-sólido (C.G.S.) la adsorción diferencial sobre la superficie sólida es la base para la separación, se utiliza principalmente para la separación de gases ligeros. Los adsorbentes tales como carbón vegetal, gel de sílice y tamices moleculares son algunas de las fases estacionarias en la C.G.S.

Los líquidos orgánicos de alto punto de ebullición constituyen la fase estacionaria en la cromatografía gas-líquido. La fase líquida se extiende como una película delgada sobre un sólido inerte llamado "soporte sólido". La base para la separación es la partición de la muestra dentro de ésta película líquida. Si se puede encontrar una fase líquida que tenga solubilidad selectiva para dos

compuestos, entonces estos dos pueden separarse mediante cromatografía de gases.

A continuación se muestra el esquema de la columna cromatográfica.

El soporte sólido impregnado de fase estacionaria está empacado dentro de la columna y el gas portador fluye continuamente a través de la columna.

Las moléculas de la muestra se distribuyen o equilibran entre el gas portador y la fase orgánica líquida.

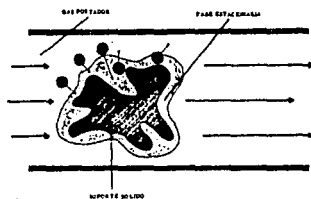


Fig. 2. Representación esquemática de una columna cromatográfica.

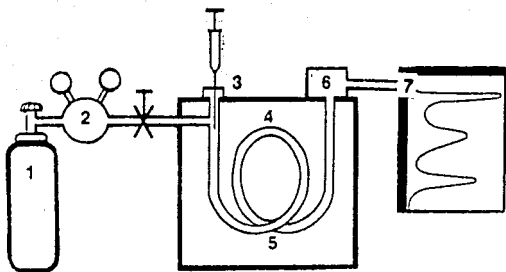
Las muestras que son más solubles en la fase líquida permanecen menos tiempo en el gas portador en movimiento y por lo tanto, se desplazan con más lentitud a través de la columna.

En la cromatografía de gases se emplea el procedimiento de "elución", la muestra se añade a la columna y el gas puro que actúa de portador fluye continuamente.

Esta técnica tiene la ventaja de que las bandas de la muestra están rodeadas por un gas portador puro y cuando se concluye el análisis, la columna queda lista para otra muestra.

Una vez efectuada la separación en la columna los solutos pasan al detector donde se convierte en una señal eléctrica la cual puede medirse con un graficador, a ésta gráfica se le conoce como cromatograma. Indica los componentes y el grado de concentración en que estaban presentes en determinado tiempo. Cuando sólo sale de la columna el gas portador utilizado como eluyente aparecerá dibujada una línea recta, "la línea base". Cuando se eluyen los picos de la muestra se dibuja el perfil de su concentración y así se obtienen dos importantes parámetros de información: el tiempo de retención y el área del pico. El área del pico permite determinar la concentración de cada componente separado en la columna, el tiempo de retención es el tiempo transcurrido desde la inyección de la muestra hasta que se obtiene el máximo del pico. Este tiempo es característico del soluto, de la fase líquida y de la temperatura de la columna. Los tiempos de retención pueden usarse para identificar solutos, ya que en condiciones controladas son reproducibles.

INSTRUMENTAL PARA CROMATOGRAFIA DE GASES



ESQUEMA DE UN CROMATOGRAFO DE GASES

Esta constituido por las siguientes partes:

1. Cilindro de gas portador
2. Control del caudal de gas
3. Entrada de la muestra
4. Termostato de la columna
5. Columna
6. Detector
7. Registro gráfico

1. Cilindro de gas portador

El propósito primario del gas portador es transportar los componentes volátiles de la muestra a través de la columna. El gas deberá ser inerte y no reaccionar ni con la muestra ni con la fase estacionaria.

El propósito es el de obtener una matriz adecuada para que el detector mida el componente de la muestra. En el caso del detector de conductividad térmica, el helio producirá una sensibilidad siete veces mayor que la del nitrógeno. En algunos detectores de tipo de ionización se especifica el gas portador mediante la respuesta del mecanismo del detector.

2. Control de caudal y su medición

La medición y el control de caudal del gas portador son esenciales tanto para la eficiencia de la columna como para el análisis cualitativo. La eficiencia de la columna depende de la velocidad lineal apropiada del gas. El caudal óptimo puede determinarse ajustándolo hasta obtener el número máximo de platos teóricos. Los valores razonables para columnas de 0.4 cms. de DI. son de 75 a 90-- ml/min. ; para columnas de 0.2 cms. de DI. un buen valor es 25 ml/min. y para la columna sin relleno de 0.25 mm. de diámetro interno (DI) el caudal óptimo es de 1.0 ml/min. Estos datos son tan sólo orientaciones generales, ya que el caudal óptimo para una columna dada deberá determinarse experimentalmente.

3.- Entrada de muestra.

22

La entrada de la muestra deberá permitir la introducción de una amplia variedad de muestras, incluyendo gases, líquidos y sólidos y su inyección rápida y cuantitativa en la corriente del gas portador.

En el puerto de inyección la muestra se calienta para facilitar su rápida evaporación y paso al interior de la columna.

Para conseguir la mejor forma del pico y la resolución máxima deberá usarse la mínima cantidad posible de muestra.

Para el análisis de trazas y en trabajos en escala preparativa suele ser preferible usar muestras de gran tamaño, las cuales sobrecargan la columna. Si bien los picos principales pueden resultar muy distorsionados los objetivos experimentales pueden obtenerse más fácilmente. Siempre y cuando haya muy buena resolución entre ellos.

4.- Temperatura de la columna.

La columna lleva un termostato para que la separación pueda efectuarse a una temperatura reproducible. Además es necesario para mantener la columna dentro de un amplio intervalo de temperatura hasta 350 °C.

El control de la temperatura de la columna es uno de los procedimientos más fáciles y eficaces para promover la separación.

La temperatura de la columna deberá ser suficientemente alta para que el análisis se efectúe en un plazo razonable y suficientemente baja para lograr la separación deseada.

Se pueden utilizar dos tipos de temperatura en la columna una es temperatura isotérmica y la otra temperatura programada.

La temperatura isotérmica se refiere a un análisis cromatográfico a temperatura constante de la columna, mientras que temperatura programada significa aumento lineal de la temperatura de la columna con el tiempo. La programación de la temperatura es muy útil para muestras de mezclas con puntos de ebullición muy distintos.

5.- Columnas.

La columna efectúa la separación siendo éste el objetivo primario de la cromatografía, por lo que la columna es la parte más importante del cromatógrafo de gases y consta de tres elementos:

1. Un recipiente que es un tubo de metal ó de vidrio.
2. Soporte sólido.
3. Fase estacionaria.

1. El tubo no interfiere en la separación cromatográfica excepto cuando una muestra puede reaccionar con él.

El tubo de la columna puede ser de cobre, acero inoxidable, aluminio y vidrio tanto de forma recta como doblada o helicoidal. El cobre es inapropiado porque reacciona, absorbe o descompone determinados componentes de la muestra (aminas, acetilenos, terpenos y esteroides) de tal manera que no puede realizarse el análisis. El vidrio se recomienda para aminoácidos, esteroides, drogas, enervantes, plaguicidas.

En general se usan columnas de acero inoxidable se rellenan verticalmente para obtener un relleno uniforme y se enrollan para facilitar el empleo de longitudes largas.

La longitud de la columna rellena varía desde unas cuantas pulgadas hasta 6 m. las columnas analíticas comunes miden de 1 a 3 m. de longitud.

El propósito de la fase sólida es sostener una película delgada y uniforme de la fase líquida. Un soporte óptimo deberá poseer determinadas características:

- a) Una superficie extensa de $20 \text{ m}^2 / \text{g}$
- b) Un diámetro de poros uniforme del orden de 10μ o menos.
- c) Inactividad. Un mínimo de interacción química y adsorbtiva con la muestra.
- d) Partículas de forma regular, de tamaño uniforme para un relleno eficiente.
- e) Resistencia mecánica: No deberá desmoronarse al ser manipulado.

No se ha descrito aún ningún material que satisfaga todos éstos requisitos, pero en el mercado pueden obtenerse varios soportes apropiados.

La materia prima para la mayoría de los soportes de cromatografía de gases es la diatomita, que está formada por los esqueletos de diatomáceas, algas unicelulares microscópicas que son fundamentalmente sílice hidratada y microamorfa.

COLUMNS CAPILARES

Las columnas capilares originales con sus paredes internas impregnadas tenían problemas porque la película líquida adherida a una superficie lisa de metal o de vidrio era tan delgada que sólo estaba presente una pequeña cantidad de la fase líquida y tiene poca estabilidad. Para lograr un valor razonable de (volumen de gas/ volumen de líquido) es necesario restringir el diámetro interno del tubo hasta valores pequeños, por lo general de 0.25 mm. Este diámetro pequeño significa, a su vez, un flujo lento (aprox. 1 ml/minuto) y como resultado final, requisitos de instrumental estrictos para la separación de la muestra.

A partir de 1979 con la incorporación de la nueva tecnología (tubos flexibles y resistentes de sílice fundida y fases estacionarias inmovilizadas) el uso de las columnas capilares ha tomado un lugar principal en la cromatografía de gases.

Las columnas capilares aunque costosas y requieren de mayores conocimientos técnicos y buenos instrumentos, permiten separaciones y velocidades inalcanzables con respecto a las columnas rellenas.

6. Detectores

Los compuestos deben detectarse cuando emergen de la columna y obtener así un registro útil del proceso. Para éste fin se utiliza una variedad de detectores, basados en principios de operación diferentes y con ambitos de aplicación distintos.

Los detectores de uso más amplio son: el de ionización de llama y el de conductividad térmica, debido a su universalidad. En algunas aplicaciones específicas es frecuente el uso de detectores más selectivos como:

- a) Detector de captura de electrones
- b) Detector de nitrógeno/fósforo
- c) Detector fotométrico de llama
- d) Detector de conductividad electrolítica
- e) Detector microcoulombimétrico

GENERALIDADES SOBRE DESTILACION SIMULADA

Muchos productos de la industria del petróleo son identificados por sus intervalos de destilación. Tradicionalmente éstos datos han sido obtenidos por destilación bajo condiciones cuidadosamente controladas.

Es posible obtener éste tipo de información por medio de la cromatografía de gases utilizando una técnica conocida como "destilación simulada". Está basada en el hecho de que en una columna no polar los solutos eluyen de acuerdo a su punto de ebullición.

Si una muestra de la mezcla de calibración se corre bajo condiciones de temperatura programada se obtiene una relación lineal entre tiempo de retención y puntos de ebullición de los componentes de la muestra. La muestra sometida al análisis se corre bajo condiciones idénticas a las de la calibración, el área de pico acumulada se mide hasta el final del análisis a intervalos determinados de tiempo.

El punto de ebullición inicial y el punto de ebullición final de la muestra son obtenidos mediante los tiempos de retención equivalentes de 0.5 % y 99.5 % respectivamente del pico total del área acumulada durante el análisis y así encontramos los puntos de ebullición equivalentes de los tiempos de los datos suministrados por la calibración.

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Para el presente trabajo se utilizó un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5840 A con detector de ionización de llama de hidrógeno.

Columnas

Columnas empacadas con las siguientes características:

| | |
|------------------|------------------|
| Fase líquida | Metil Silicon |
| Soporte | Chromosorb WHP |
| Mallaje | 80 / 100 |
| Longitud de tubo | 1.83 mts. |
| Diámetro | 0.31 cms. |
| Material | Acero Inoxidable |

GASES

| | |
|---------------------------|----------------------------------|
| Gas Acarreador | Nitrógeno |
| Gases de Combustión | Aire / Hidrógeno |
| Jeringas | Microjeringas Hamilton de 1 u.l. |
| Estándares de Calibración | n-alcános de Alltech Assoc. |

ANALISIS DE LOS RESULTADOS EMPLEADOS

Los estandares de n-alcenos se analizaron mediante CGL con las siguientes condiciones:

Programación de temperatura de la columna 100 °C a 300 °C de 12 °C/min, flujo del gas acarreador (nitrógeno) 25 ml/min, temperatura del inyector 320 °C y temperatura del detector de ionización de llama de 320 °C. Atenuación 12, velocidad de la carta 1.0 y tamaño de muestra 0.1 u.l.

Los estandares se inyectaron en porciones de 0.1 u.l. obteniendose para cada hidrocarburo un tiempo de retención específico y con esto se graficaron los puntos de ebullición contra sus respectivos tiempos de retención teniendo de ese modo una curva de calibración.

ANÁLISIS DE LOS DISOLVENTES EN ESTUDIO.

Los disolventes analizados fueron:

INK OIL No.1, INK OIL No.2, INK OIL No.3,
INK OIL No.4, INK OIL No.5. Cuyos rangos de destilación oscilan entre 200 °C - 300 °C en destilación directa.

Se analizaron mediante CGL bajo las mismas condiciones que los patrones de calibración. Las 5 muestras se inyectaron en porciones de 0.1 u.l. cada una y se integraron utilizando una técnica manual conocida como método de recortar y pesar los picos. Debido a que no contaba con el integrador y sólo se podía realizar con planímetro o por el método de recortar y pesar los picos.

Finalmente utilice el 2º método.

RESULTADOS Y DISCUSION.

En la figura 1 y tabla 1 se muestran los resultados obtenidos para la elaboración de la curva de calibración que se muestran en la figura 2.

TABLA 1

Datos experimentales para la obtención de la curva de calibración.

| SUSTANCIA | PUNTO DE EBULLICION BP. (°C) | TIEMPO DE RETENCION (*) (mins.) |
|-----------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| n - Octano | 116 | 1.74 |
| n - Nonano | 141 | 2.48 |
| n - Decano | 163 | 3.44 |
| n - Undecano | 185 | 4.53 |
| n - Dodecano | 205 | 5.73 |
| n - Tridecano | 223 | 6.92 |
| n - Tetradecano | 241 | 8.06 |
| n - Pentadecano | 258 | 9.16 |
| n - Hexadecano | 274 | 10.20 |
| n - Heptadecano | 290 | 11.19 |
| n - Octadecano | 304 | 12.12 |
| n - Nonadecano | 316 | 13.02 |

(*) Valores promedio de cinco determinaciones.

La curva de calibración muestra la relación temperatura de ebullición v s. tiempo de retención.

Como calibración usamos mezcla de n-alcamos del C_8 al C_{19} encontramos que para las condiciones cromatográficas previamente seleccionadas los 3 primeros puntos en la calibración no siguen un comportamiento lineal debido a que la temperatura inicial de la columna es muy alta para éstos tres compuestos. Por tal motivo en el analisis de regresión lineal fueron eliminados éstos puntos.

De la regresión lineal obtuvimos la siguiente ecuación.

$$Y = 15.632 X + 114.733$$

Donde X = tiempo de retención

Y = punto de ebullición

ANALISIS DE LOS DISOLVENTES EN ESTUDIO.

Se tomaron cinco disolventes y se corrieron bajo las mismas condiciones que el estándar con integración manual de áreas a intervalos de tiempos determinados en las figuras 3, 4, 5, 6, 7 se muestran los cromatogramas.

Las técnicas que pueden utilizarse para medir el área bajo un pico son varias y se pueden clasificar en dos grupos: técnicas manuales y técnicas de integración automática.

Las técnicas manuales como su nombre lo indica no requieren de una instrumentación especial. Las técnicas de integración automática requieren de instrumentación especial como integradores mecánicos o de disco, aparatos que se adaptan a los registradores y que automáticamente integran áreas.

En éste trabajo se recurrió a una técnica manual conocida como método de recortar y pesar los picos, pesando posteriormente una unidad de papel (1cm^2 , 10cm^2 etc.) para obtener de ésta forma los resultados, los intervalos de tiempo fueron seleccionados de tal manera que no quedarán a la mitad del pico sino que abarcaran el área de cada uno de éstos; de ésta forma se pudo definir el porcentaje de cada hidrocarburo en las muestras.

A continuación presentamos los pesos de cada área.

| INK OIL No.1 | INK OIL No.2 | INK OIL No.3 | INK OIL No.4 | INK OIL No.5 |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Peso (gr)* | Peso (gr)* | Peso (gr)* | Peso (gr)** | Peso (gr)** |
| A 0.0075 | A 0.0033 | A 0.0062 | A 0.0068 | A 0.0050 |
| B 0.0085 | B 0.0054 | B 0.0127 | B 0.0164 | B 0.0090 |
| C 0.0190 | C 0.0052 | C 0.0168 | C 0.0153 | C 0.0140 |
| D 0.0250 | D 0.0150 | D 0.0300 | D 0.0240 | D 0.0240 |
| E 0.0380 | E 0.0143 | E 0.0427 | E 0.0323 | E 0.0352 |
| F 0.0361 | F 0.0301 | F 0.0436 | F 0.0320 | F 0.0352 |
| G 0.0408 | G 0.0206 | G 0.0193 | G 0.0127 | G 0.0155 |
| H 0.0166 | H 0.0405 | H 0.0157 | H 0.0110 | H 0.0125 |
| I 0.0148 | I 0.0211 | I 0.0048 | I 0.0034 | I 0.0042 |
| J 0.0085 | J 0.0291 | J 0.0036 | J 0.0034 | |
| K 0.0025 | K 0.0152 | | | |
| | L 0.0162 | | | |
| | M 0.0072 | | | |
| | N 0.0144 | | | |
| | O 0.0050 | | | |

(*) $1\text{cm}^2 = 0.0096 \text{ grs.}$

(**) $1\text{cm}^2 = 0.0095 \text{ grs.}$

Mediante la curva de calibración y los datos experimentales de las cinco muestras en estudio se efectuó el cálculo de los puntos de ebullición de las diferentes fracciones de la muestra.

El % área correspondiente a cada fracción de las muestras fué calculada relacionando el peso de cada pico contra el peso de 1 cm^2 del papel utilizado.

Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 2 y 3.

Para observar el perfil de destilación simulada con respecto a destilación directa graficamos % área acumulada contra punto de ebullición para cada disolvente y comparamos contra la curva de destilación directa. (figuras 8, 9, 10, 11 y 12).

TABLA 2

| INK OIL No. 1 | | | INK OIL No. 2 | | |
|---------------|--------|----------------|---------------|--------|----------------|
| T (°C) | % AREA | AREA ACUMULADA | T (°C) | % AREA | AREA ACUMULADA |
| 182 - 200 | 3.5 | 3.5 | 164 - 180 | 1.0 | 1.0 |
| 200 - 210 | 4.0 | 7.5 | 180 - 193 | 2.0 | 3.0 |
| 210 - 221 | 9.0 | 16.5 | 193 - 199 | 2.0 | 5.0 |
| 221 - 229 | 11.5 | 28.0 | 199 - 212 | 6.5 | 11.5 |
| 229 - 240 | 17.5 | 45.5 | 212 - 218 | 6.0 | 17.5 |
| 240 - 245 | 16.5 | 62.0 | 218 - 226 | 12.0 | 29.5 |
| 245 - 255 | 18.5 | 80.5 | 226 - 236 | 8.0 | 37.5 |
| 255 - 265 | 7.5 | 88.0 | 236 - 244 | 16.5 | 54.0 |
| 265 - 271 | 7.0 | 95.0 | 244 - 250 | 9.0 | 63.0 |
| 271 - 279 | 4.0 | 99.0 | 250 - 259 | 12.0 | 75.0 |
| 279 - 302 | 1.0 | 100.0 | 259 - 266 | 6.0 | 81.0 |
| | | | 266 - 274 | 8.0 | 89.0 |
| | | | 274 - 280 | 3.0 | 92.0 |
| | | | 280 - 294 | 6.0 | 98.0 |
| | | | 294 - 321 | 2.0 | 100.0 |

| INK OIL No. 3 | | | INK OIL No. 4 | | |
|---------------|--------|----------------|---------------|--------|----------------|
| T (°C) | % AREA | AREA ACUMULADA | T (°C) | % AREA | AREA ACUMULADA |
| 221 - 246 | 3.0 | 3.0 | 221 - 249 | 5.0 | 5.0 |
| 248 - 263 | 6.5 | 9.5 | 249 - 263 | 10.5 | 15.5 |
| 263 - 271 | 9.0 | 18.5 | 263 - 271 | 10.0 | 25.5 |
| 271 - 278 | 15.0 | 33.5 | 271 - 279 | 15.0 | 40.5 |
| 278 - 287 | 22.0 | 55.5 | 279 - 285 | 20.5 | 61.0 |
| 287 - 296 | 22.0 | 77.5 | 285 - 295 | 20.0 | 81.0 |
| 296 - 302 | 10.0 | 87.5 | 295 - 302 | 8.0 | 89.0 |
| 302 - 310 | 8.0 | 95.5 | 302 - 309 | 7.0 | 96.0 |
| 310 - 316 | 2.5 | 98.0 | 309 - 316 | 2.0 | 98.0 |
| 316 - 342 | 2.0 | 100.0 | 316 - 340 | 2.0 | 100.0 |

INK OIL No. 5

| T (°C) | % AREA | AREA ACUMULADA |
|-----------|--------|----------------|
| 205 - 224 | 3.0 | 3.0 |
| 224 - 233 | 8.0 | 11.0 |
| 233 - 242 | 11.0 | 22.0 |
| 242 - 251 | 16.5 | 38.5 |
| 251 - 258 | 17.5 | 56.0 |
| 258 - 268 | 21.5 | 77.5 |
| 268 - 274 | 11.0 | 88.5 |
| 274 - 285 | 10.0 | 98.5 |
| 285 - 296 | 1.5 | 100.0 |

FIGURA No. 1

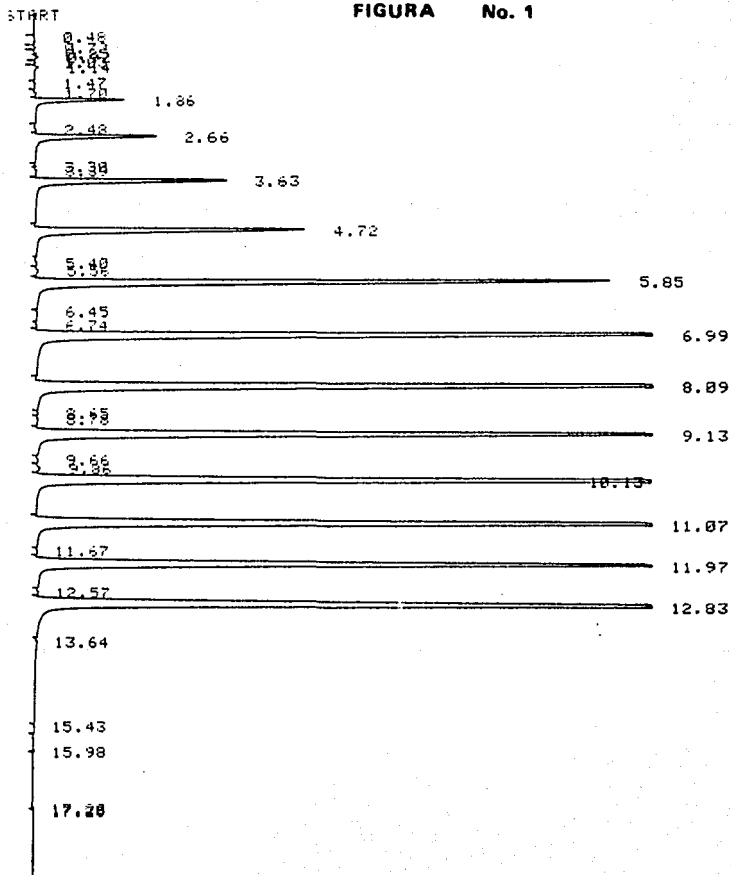
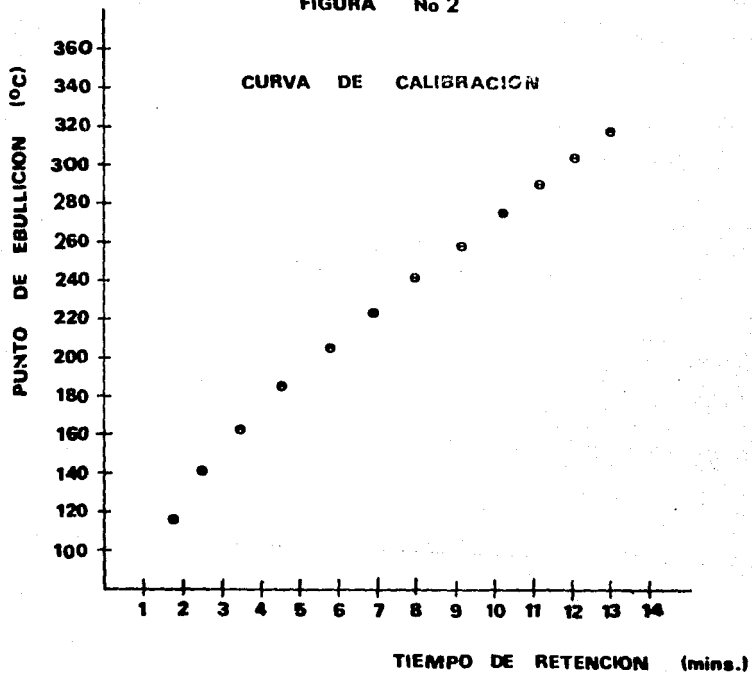


FIGURA No 2



START

FIGURA No.3

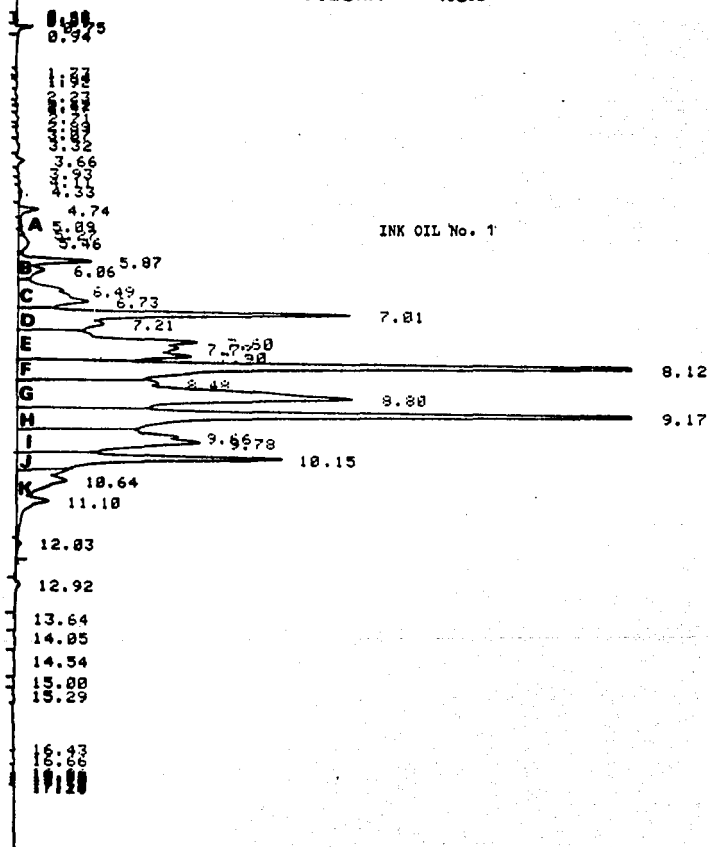


FIGURA No.4

START

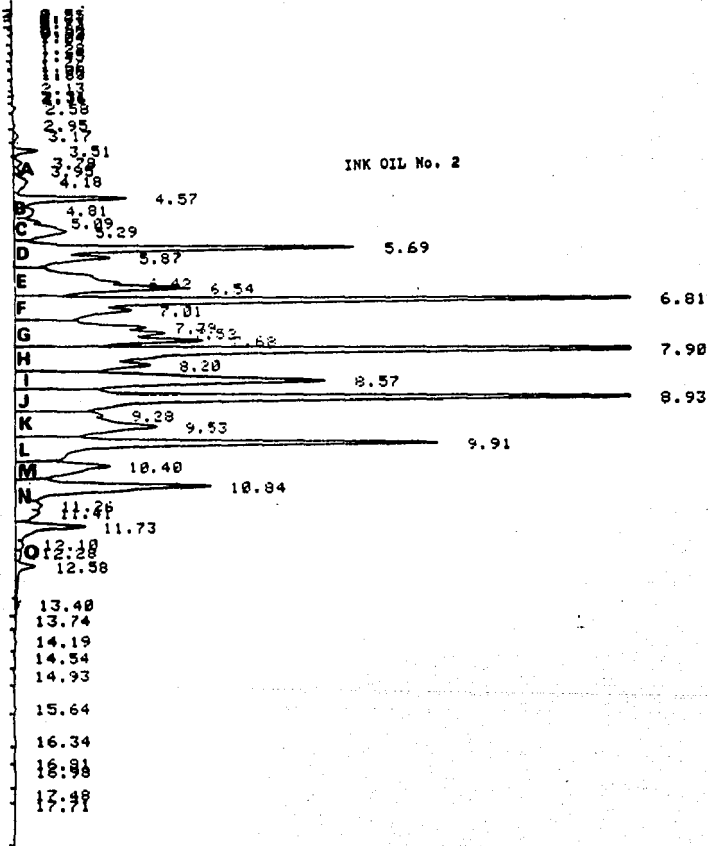


FIGURA No.5

START

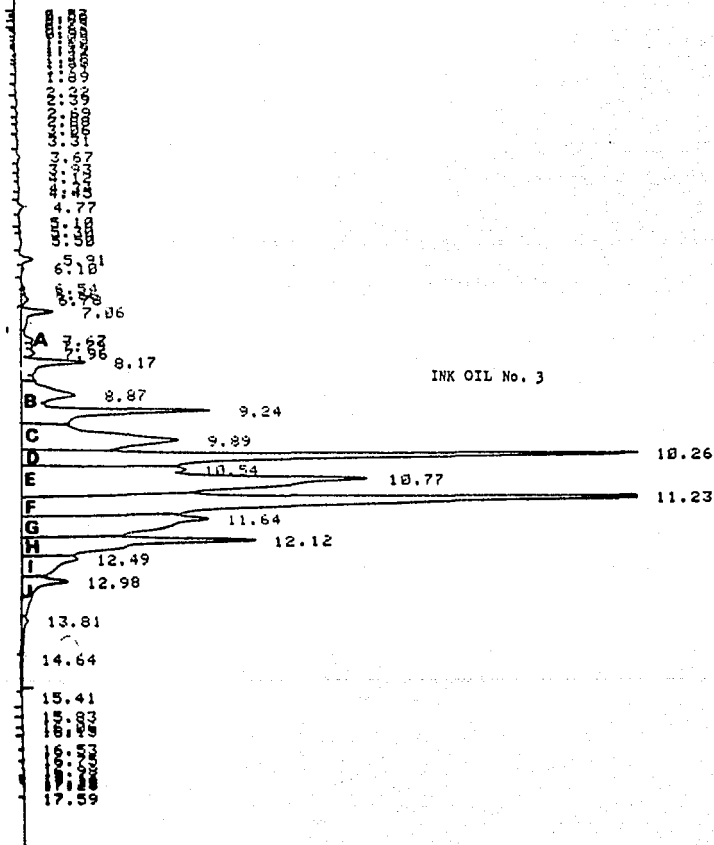


FIGURA No.6

START

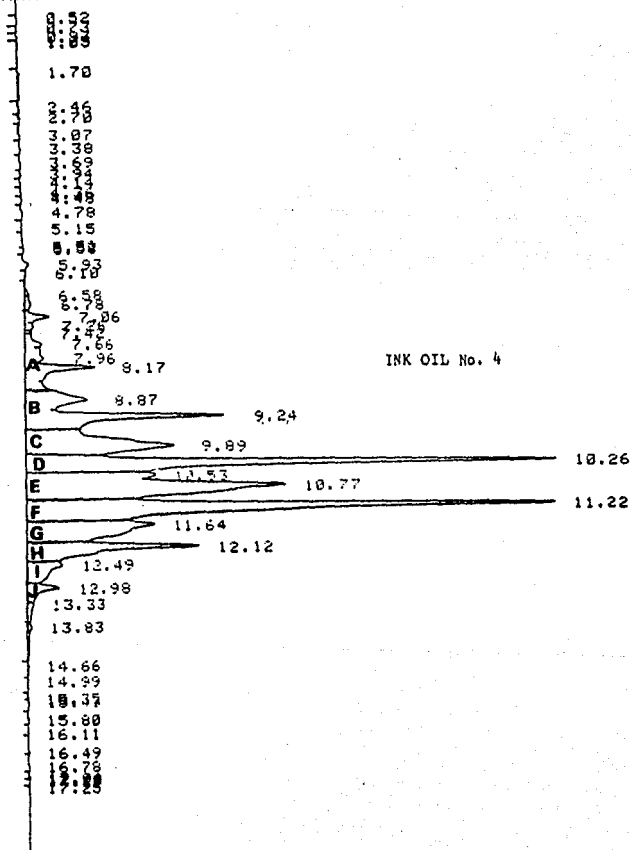
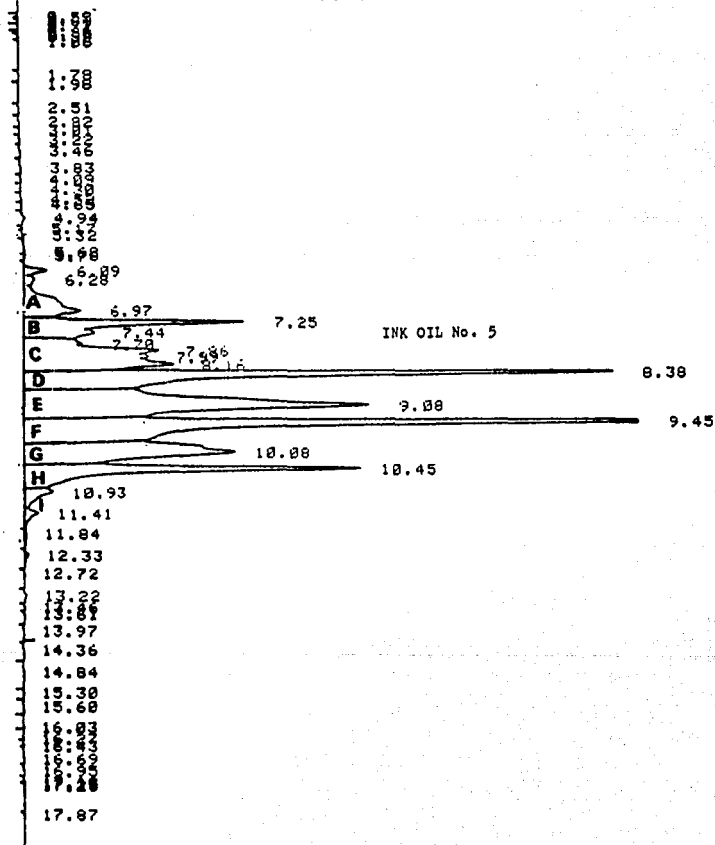


FIGURA No.7

START



INK OIL No. 1

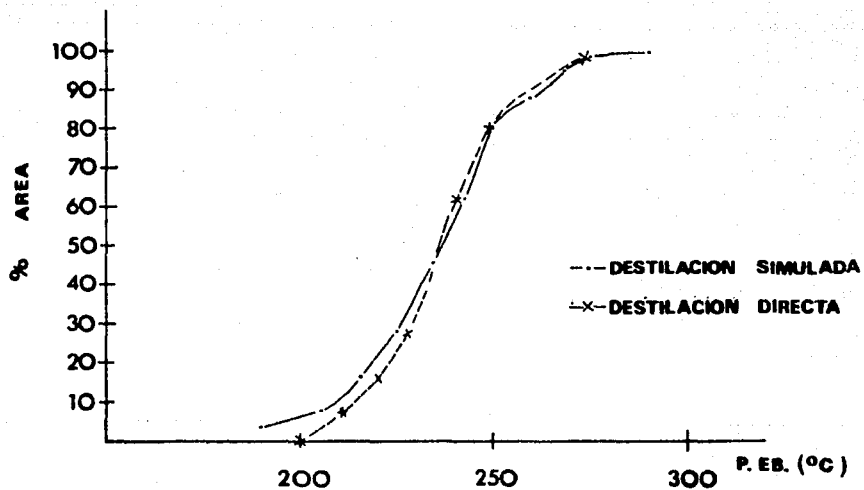


FIGURA No. 8

INK OIL No. 2

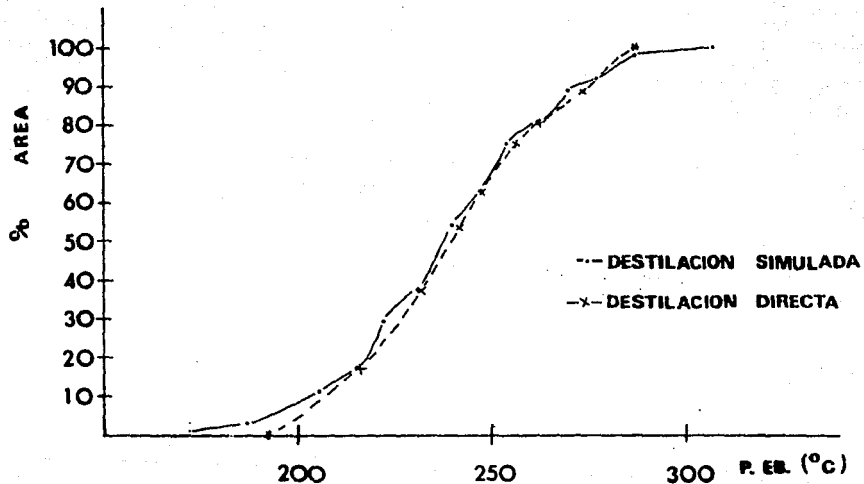


FIGURA No. 9

INK OIL No. 3

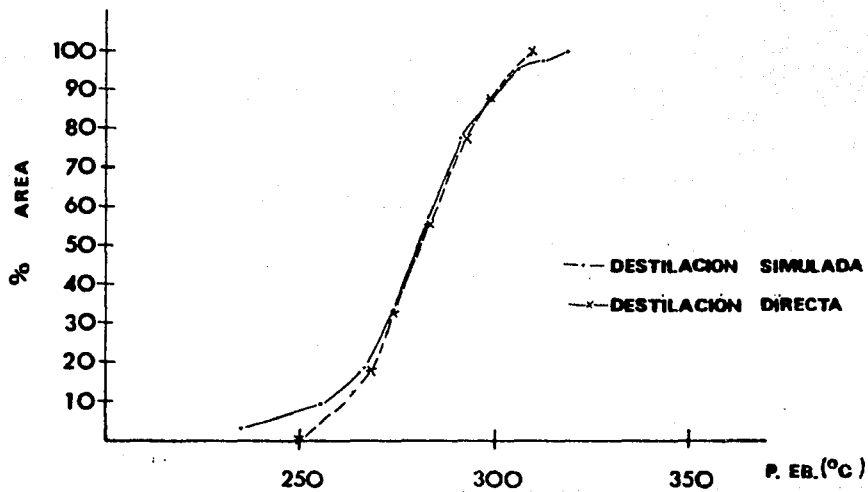


FIGURA No. 10

INK OIL No. 4

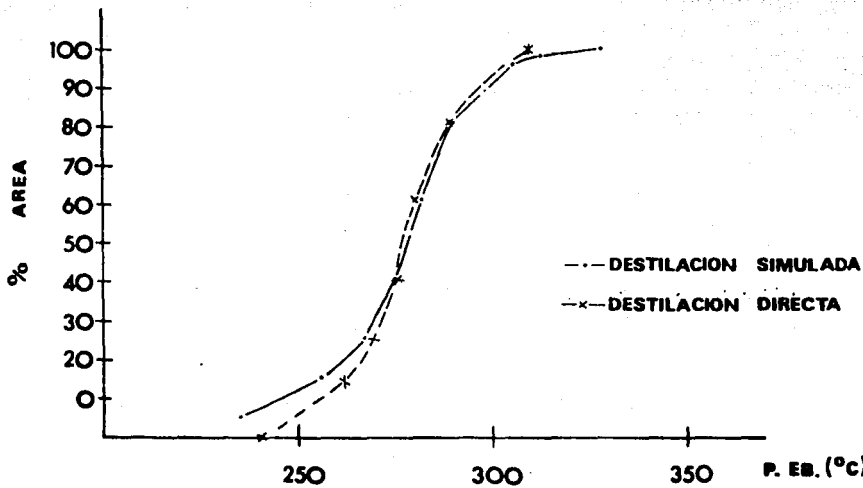


FIGURA No. 11

ESTO TIENE UN PREC.
CANT. DE 14.400 LITROS
RECORRIDO EN
49

INK OIL No. 5

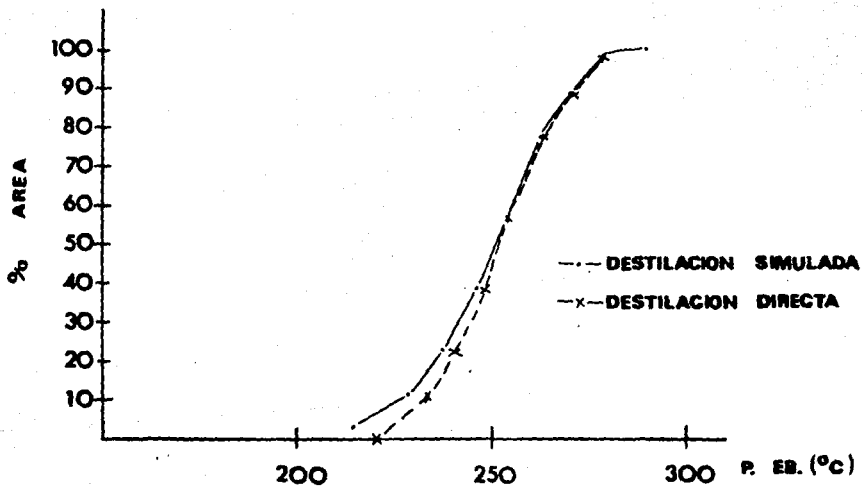


FIGURA No.12

CONCLUSIONES.

La destilación simulada resulta de gran utilidad como alternativa a la caracterización de disolventes por destilación directa con las siguientes ventajas.

- 1.- Pequeña cantidad de muestra.
- 2.- Tiempo de análisis reducido.
- 3.- Facilidad para detectar cada uno de los hidrocarburos.
- 4.- Alta sensibilidad.

En las curvas comparativas de destilación simulada v.s. destilación directa tenemos que la destilación directa al principio se separa de la destilación simulada esto se debe a que hay pérdidas de los hidrocarburos más volátiles y por otro lado en destilación simulada tenemos más sensibilidad.

Con respecto al tiempo de análisis en destilación directa es de 40 minutos mientras que en destilación simulada el tiempo es de 25 minutos no obstante que la parte cuantitativa se realizó con una técnica manual.

Si éste tiempo de destilación simulada quisiera reducirse aproximadamente a la mitad con resultados cuantitativos precisos es necesario contar con equipo automático, columnas capilares y programas de cómputo adecuados (PC).

Específicamente para los disolventes usados en tintas de offset éste método es de gran utilidad, ya que conociendo previamente la composición de cada uno de los disolventes que serán usados en la fórmula podemos predecir el comportamiento de la tinta en los talleres de impresión.

Limitaciones del método

Este método está limitado para hidrocarburos con punto de ebullición no mayor de alrededor de 550 °C. Las mezclas analizadas en el presente trabajo alcanzan puntos de ebullición de hasta 350 °C.

CAPITULO VIII

BIBLIOGRAFIA

F.T. Eggertsen, Sigurd Groennings and J.J. Holst.
Analytical Distillation by Gas Chromatography
Analytical Chemistry Vol. 32 No. 8 pp. 904-909 (1960).

Raymond E. Kirk y Donald F. Othmer
Enciclopedia de Tecnologia Química Vol. XV
Editorial Hispano-Americana
México (1965).

Mc. Nair / E.J. Bonelli
Basic Gas Chromatography
Editorial Varian
U.S.A. (1968).

Ricardo Cassals
Tintas para Offset
Publicaciones Offset
Barcelona (1969).

American Society for Testing Materials
Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions
by Gas Chromatography
ASTM D. 2887 pp. 789-795
U. S. A. (1973).

Fred W. Rowland
La Práctica de la Cromatografía de Gases
Hewlett Packard
U. S. A. (1974).

Product and Technical Publication Committes
National Association of Printing Ink Manufactures, Inc.
Printing Ink Handbook
U.S.A. (1980).

E. Martin y L. Tapiz
Diccionario Enciclopédico de las Artes e Industrias Gráficas
Ediciones Don Bosco
Barcelona (1981).

Harold Mc. Nair
Cromatografía de Gases
Secretaría General de la O.E.A. (1981).

D.J. Abott
Improving the Precision of Simulated Distillation by G.C.
Journal of Chromatographic Science Vol. 21
pp. 425-428 (1983).

Supelco Reporter
Resultados mas fiables en el Analisis de Productos
Derivados del Petróleo por Destilación Simulada.
Vol. VI, No. 6 pp. 1-3 (1987).

Peak, Hewlett Packard
Una forma de Mejorar la Destilación Simulada.
pg. 7 (1988).