

## Extracción mediante un SOXTEC® de la materia grasa de algodones procedentes de diferentes áreas productoras. Comparación extracción con diclorometano o sucesivas diclorometano-metanol

Por M.<sup>a</sup> J. Martínez y M. Crespi

Laboratorio Control Contaminación. Instituto Investigación Textil y Cooperación Industrial (INTEXTER).  
C/. Colón, 15, 08224 Terrasa-Barcelona. Fax (93) 739 82 72

### RESUMEN

**Extracción mediante un SOXTEC® de la materia grasa de algodones procedentes de diferentes áreas productoras. Comparación extracción con diclorometano o sucesivas diclorometano-metanol.**

El trabajo compara la recuperación de materia grasa de algodón con una única extracción con diclorometano o dos extracciones consecutivas (la primera con diclorometano y la segunda con metanol, más polar) y el tiempo necesario para la operación utilizando SOXTEC® System HT2 y el Soxhlet convencional. El resultado indica que deben hacerse dos extracciones sucesivas de una hora y 30 minutos, respectivamente, en SOXTEC®. Ello representa una considerable reducción con respecto al Soxhlet. La grasa extraída es relativamente homogénea, con independencia del origen de la materia prima. Antes del análisis de los pesticidas, la muestra debe someterse a una purificación previa mediante cromatografía gaseosa (ECD ó MS).

*PALABRAS CLAVE: Algodón – Extracción con diclorometano – Extracción con diclorometano – metanol – Extracción mediante soxhlet – Extracción mediante SOXTEC® – Materia grasa.*

### SUMMARY

**Extraction by SOXTEC® of the cotton fatty matter from different producing areas. Comparison of the dichloromethane or successive dichloromethane-methanol extractions.**

The paper compares the fatty matter recovered from cotton when applying one extraction with dichloromethane or two successive extractions (the first with dichloromethane and the second one with methanol, more polar) and the time required for the operation when using SOXTEC® System HT2 or the usual Soxhlet. Results showed that it is convenient to make successive extractions of 1 hr and 30 minutes, respectively, with SOXTEC®. The fatty matter extracted was homogeneous, with independence of its origin. Before the analysis of pesticides, samples should be purified by gas chromatography (ECD or MS).

*KEY-WORDS: Cotton – Extraction by soxhlet – Extraction by SOXTEC® – Extraction with dichloromethane – Extraction with dichloromethane – methanol – Fatty matter.*

### 1. INTRODUCCIÓN

El 1 de marzo de 1996 la Comisión Europea aprobó en el Doc. XI/395/95-Rev. 3 Orig los criterios ecológicos para la concesión de la *etiqueta ecológica* a camisetas y ropa de cama (sábanas, fundas de almohadas, edredones, colchas, cenefas...) confeccionados *100% de algodón o mezclas algodón-poliéster*.

Uno de los criterios ecológicos especificados en la Directiva mencionada, corresponde al contenido en pesticidas del hilo de algodón crudo, estableciéndose un límite de 0,05 mg/Kg hilo para los pesticidas: aldrine, captafol, camphechlor, chlordane, DDT, dieldrine, endrine, heptachlor, hexaclorobenzene y 2, 4, 5-T, y prohibiéndose el uso de pentaclorofenol. Todos los pesticidas enumerados pertenecen al grupo de los organoclorados.

El procedimiento general de análisis de pesticidas organoclorados se puede resumir en tres fases, una primera fase de preparación de muestra y extracción que permite aislar los analitos de interés, una segunda fase de purificación y finalmente el análisis instrumental que permita la identificación, confirmación y cuantificación de los residuos y que en general se realiza mediante cromatografía de gases con detector de captura de electrones GC-ECD o cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas GC-MS. (Hsu J. P, Lewis R. B. *et al.* 1988).

Los diferentes autores consideran las dos primeras fases como críticas ya que se debe recuperar cuantitativamente los analitos de interés y esto en principio parece asegurarse cuando se extrae toda la materia grasa de la muestra ya que los pesticidas organoclorados son lipófilos, de todas formas cabe decir que no existe una correlación obvia entre el porcentaje de materia grasa extraído y la concentración de pesticidas hallada finalmente (Geene, R. V. y Wimbush, J. M.).

Los factores que afectan la extracción de materia grasa de una fibra son múltiples e incluyen la polaridad del solvente, su punto de ebullición y su capacidad de hinchar la fibra. Por otro lado la concentración de

pesticidas extraídos depende de la concentración y la variedad de agrotóxicos aplicados, del nivel de penetración de dichos pesticidas en la fibra, la antigüedad de la muestra... etc.

A priori se presupone que un solvente de baja polaridad (n-hexano, diclorometano) sería capaz de extraer mayoritariamente la materia grasa contenida en la fibra debido a su carácter hidrófobo. Las experiencias de diferentes autores indica que no es así, y que es conveniente emplear mezclas de disolventes con diferente polaridad como benceno-isopropanol 60:30 v/v, cloroformo-metanol (90:10) (Mielliet, A., 1986), hexano-dietiléter 90:10 v/v (Hsu, J. P., Lewis, R. B. *et al.* 1988) o realizar una segunda extracción sucesiva con un solvente más polar, ver Tabla I (Geene, R. V. y Wimbush, J. M.) o un solvente que hinche la fibra (Methode de determination de l'extratit dichlormethanique dans le ruban de laine peignne. IWTO 10-66).

Tabla I  
Relación polaridades

Solvente	Índ. Polaridad
hexano	0,0
benceno	2,7
isopropanol	3,9
cloroformo	3,1
metanol	5,1

El objetivo del presente trabajo es comparar la recuperación de materia grasa de algodones procedentes de diferentes áreas productoras, si se emplea una única extracción con diclorometano o dos extracciones consecutivas, la primera con diclorometano y una segunda con metanol, solvente más polar y con capacidad de hinchar la fibra. Por otro lado se pretende corroborar la mejora en cuanto a tiempo de operación, recuperación de solvente y repetibilidad que supone el uso de un SOXTEC® System HT2 frente a un Soxhlet convencional. (Mielliet, A. 1986, Lázaro, R. y col. 1995).

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Material y reactivos

- SOXTEC® System HT2
- Cartuchos extracción celulosa 33 x 80 Tecator ref. 15220030
- Vasos extracción de aluminio Tecator ref. 10002290
- Diclorometano (preparativa HPLC)
- Metanol (purísimo)

- Balanza analítica calibrada Mettler H54AR
- Material laboratorio, pipetas, varilla vidrio, vasos precipitados.

### 2.2. Procedimiento

El estudio se realizó por triplicado sobre 7 muestras de aproximadamente 1 Kg de algodón crudo cedidas por la empresa importadora ARTIGAS COTTON AGENTS, procedentes de Grecia, Méjico, Argentina, Australia, Israel, Turquía y C.E.I.

Para cada muestra se siguió el siguiente procedimiento (por triplicado):

- Determinación del porcentaje de humedad: se tomaron aleatoriamente unos 3,00000 gramos de muestra, pesados exactamente con la balanza analítica situándolos en una estufa durante 24 h a 105°C y 1 h en el desecador hasta peso constante.

- Simultáneamente (para que los valores del porcentaje de humedad fuesen aplicables) se situaron unos 4,00000 g. de muestra, pesados exactamente en la balanza analítica, en uno de los dedales de celulosa previstos para el SOXTEC® System HT2, habiendo añadido previamente lana de vidrio en el fondo de cada dedal.

- A cada muestra se le agregó previamente 100 µl de o,p'-DDT 5 ng/µl, sustancia que emplearemos como estándar externo, para cuantificar en trabajos posteriores el porcentaje de recuperación de pesticidas en las diferentes extracciones.

- Se realizaron dos extracciones consecutivas para cada muestra, la primera con diclorometano y la segunda con metanol, empleando el SOXTEC® System HT2, dejando evaporar entre ambas el diclorometano restante en el dedal de celulosa de la extracción (1) para evitar mezclas de solventes. Para ambas extracciones se emplearon el mismo volumen de disolvente y los mismos tiempos de operación. Los resultados se pueden observar en las Tablas II y III.

- Extracción (1): 100 ml diclorometano  
100 °C  
1 hora posición boiling- 30 min.  
rinsing
- Extracción (2): 100 ml metanol  
160 °C  
1 hora posición boiling-30 min.  
rinsing

- Una vez determinado el porcentaje de materia grasa de cada extracción, los extractos se reconstituyen en diclorometano y metanol respectivamente según cuál haya sido el solvente empleado para su extracción, guardándose las muestras en tubos con tapón de rosca de teflón a 4° C para su posterior purificación y análisis.

Tabla II  
Extracto graso diclorometano

MUESTRA	% (1)	% (2)	% (3)	xm	sd	sd%	lim. 95%	lim. 99%
G	1,90	1,88	1,91	1,90	0,02	0,82	0,03	0,08
ME	2,96	2,96	2,99	2,97	0,02	0,51	0,03	0,07
AR	0,28	0,27	0,28	0,28	0,01	3,64	0,02	0,05
AU	0,58	0,55	0,52	0,55	0,03	5,49	0,06	0,15
IS	0,48	0,54	0,50	0,51	0,03	6,81	0,07	0,17
TU	0,65	0,59	0,52	0,59	0,07	11,15	0,14	0,33
CIS	0,44	0,47	0,40	0,44	0,03	7,53	0,07	0,16
BL	0,07	0,05	0,06	0,06	0,01	15,76	0,02	0,05

Tabla III  
Extracto graso metanol

MUESTRA	% (1)	% (2)	% (3)	xm	sd	sd%	lim. 95%	lim. 99%
G	2,05	1,76	1,85	1,88	0,15	7,98	0,32	0,75
ME	1,38	1,46	1,76	1,53	0,20	13,20	0,44	1,01
AR	1,64	1,71	1,43	1,59	0,14	9,02	0,31	0,71
AU	1,07	1,03	1,00	1,03	0,03	3,27	0,07	0,17
IS	1,68	2,30	2,08	2,02	0,32	15,73	0,68	1,57
TU	1,66	1,60	1,67	1,65	0,04	2,34	0,08	0,19
CIS	1,55	1,75	1,36	1,55	0,19	12,41	0,41	0,96
BL	0,28	0,26	0,22	0,26	0,03	11,01	0,06	0,14

### 3. RESULTADOS

Referenciaremos las muestras en función de su país de origen, G (Grecia), ME (Méjico), AR (Argentina), AU (Australia), IS (Israel), TU (Turquía), CIS (C.E.I.). Todos los valores son referidos a materia seca.

Las extracciones mediante diclorometano indican un contenido en materia grasa de las muestras entre un valor mínimo de 0,28% (AR), hasta unos valores máximos de 1,90% (G) y 2,97% (ME), hallándose para el resto de muestras unos valores entorno al 0,50% (ver Tabla II).

Por otro lado al realizar sobre las mismas muestras una extracción consecutiva con metanol, solventes más polar y con un mayor punto de ebullición, se obtienen valores de extracto graso entorno al 1,50%, siendo el valor mínimo obtenido de 1,03% (AU) y el máximo de 2,02% (IS), (ver Tabla III).

Considerando el extracto graso total se observa, al igual que en la extracción con diclorometano, como excepto las muestras (G) y (ME) con un 3,78 y un 4,51% de extracto graso global, el resto de muestras presentan unos valores de extracto global entorno al 2% (ver Tabla IV).

La proporción de los extractos obtenidos con diclorometano y metanol respecto del total es de un 20%-80% (diclorometano-metanol), excepto para las muestras ya indicadas (G) 50-50% y (ME) en que la proporción se invierte 65%-35%. Estas dos muestras son las mismas en que el porcentaje de extracto graso obtenido con diclorometano es superior al resto. (Tabla V).

La reproducibilidad de los extractos es buena, mucho mejor en los extractos en los que el diclorometano se ha empleado como disolvente, siendo algo peor los valores obtenidos en las extracciones consecutivas con metanol.

Tabla IV  
Extracto total diclorometano + metanol

MUESTRA	% (1)	% (2)	% (3)	xm	sd	sd%	lim. 95%	lim. 99%
G	3,95	3,64	3,76	3,78	0,16	4,25	0,35	0,80
ME	4,34	4,43	4,75	4,51	0,22	4,83	0,47	1,08
AR	1,92	1,98	1,71	1,87	0,14	7,45	0,30	0,69
AU	1,64	1,58	1,52	1,58	0,06	4,04	0,14	0,32
IS	2,15	2,85	2,58	2,53	0,35	13,89	0,75	1,74
TU	2,32	2,19	2,20	2,24	0,07	3,13	0,15	0,35
CIS	1,99	2,21	1,76	1,99	0,23	11,34	0,48	1,12
BL	0,37	0,48	0,36	0,40	0,07	17,18	0,15	0,34

\* sd = desviación estándar

sd% = desviación estándar relativa

lim. 95%-lim. 99%: intervalos de confianza [valores t student para 2 grados libertad 95% (4,30) 99% (9,92)].

Tabla V  
Porcentajes diclorometano y metanol respecto del total

MUESTRA	% ext. graso DCM	% ext. graso MeOH	% ext. graso TOTAL	% DCM	% MeOH
G	1,90	1,88	3,78	50,16	49,84
ME	2,97	1,53	4,51	65,95	34,05
AR	0,28	1,59	1,87	14,79	85,21
AU	0,55	1,03	1,58	34,65	65,35
IS	0,51	2,02	2,53	20,10	79,90
TU	0,59	1,65	2,24	26,37	73,63
CIS	0,44	1,55	1,99	21,90	78,10
BL	0,08	0,32	0,40	20,47	79,53

#### 4. CONCLUSIONES

Cabe concluir como una única extracción con diclorometano es insuficiente para garantizar la recuperación mayoritaria del extracto graso contenido en algodón y por consiguiente de los pesticidas organoclorados. Se recomienda realizar una extracción Soxhlet en el SOXTEC® System HT2 durante una hora con diclorometano (dejando 30 minutos en posición rinsing) y sobre la misma muestra una extracción consecutiva durante una hora con metanol (30 minutos rinsing).

Se evidencia una cierta homogeneidad en el contenido de materia grasa extraído por diclorometano y por metanol en las diferentes muestras estudiadas pese a provenir de áreas productoras muy diferentes, siendo los extractos obtenidos mediante diclorometano y metanol de un 0,50% y un 1,50% aproximadamente.

Se evidencia la necesidad de una técnica de purificación posterior previa al análisis del contenido de pesticidas de la fibra mediante cromatografía

gaseosa (ECD o MS), en la cual se deberá considerar el carácter polar del metanol empleado como disolvente en las extracciones, ya que los extractos incluirán otro tipo de sustancias polares que podrían interferir en el análisis, como podrían ser ácidos orgánicos y alcoholes contenidos en la fibra del algodón.

Corroborar como el empleo de un SOXTEC® System HT2, reduce el tiempo de operación de una extracción Soxhlet común (4-12 horas según autores) a 1,5 horas, optimiza la recuperación de solvente (entre 60-75%) siendo correctos los valores de reproducibilidad de muestras.

#### BIBLIOGRAFÍA

Geene, R. V. y Wimbush, J. M. —«The extraction for chemical analysis of pesticide residues in wool and wool products».— IWS.

- Miellet, A. (1986). –«Nouvelles Méthodes d'extraction de résidues de pesticides dans le végétaux a l'aide d'un Soxtec».- *Ann. Fals. Exp. Chim.* **849**, 79.245-248.
- Lázaro, R. y col. (1995). –«Comparación de dos técnicas de extracción de materia grasa para la determinación de residuos organoclorados en alimentos».- *Grasas y Aceites* **48** (1) 35-38.
- Steinwandter, H. (1987). –«Contributions to residue analysis in soils. I. Comments on pesticide extraction».- *Fresenius A. Anal. Chem.* **327**, 309-311.
- «Methode de determination de l'extratit dichlormethanique dans le ruban de laine peignne».- IWTO 10-66. Norme adoptée par la Commission Technique de la Fédération Lainière Internationale.
- Hsu, J. P., Lewis, R. B. *et al.* (1988). –«Analytical methods for detection of nonoccupational exposure to pesticides».- *Journal of Chromatographic Science.* **26**, 181-189.
- Commission Decision of 1996 establishing the ecological criteria for the award of the community eco-label to bed linen and t-shirts. Doc. XI/395/95-Rev. 3 Orig.
- Martínez, M. J. y Crespi, M. –«Uso de pesticidas para el cultivo de algodón. Situación actual».- Por publicar.

Recibido: Abril 1997  
Aceptado: Julio 1997