

DETERMINACION DE ADITIVOS EN FORMULACIONES DE CAUCHO POR CROMATOGRAFÍA Y ESPECTROSCOPIA

J. R. González – Lic. J. H. Prieto

INTI Caucho

Avda. General Paz 5445 - B1650WAB - San Martín - Prov. de Buenos Aires -
ARGENTINA
químico@inti.gob.ar

INTRODUCCIÓN

Este trabajo se propone ofrecer una secuencia ordenada de tareas, para poder identificar cualitativamente los aditivos (antioxidantes y acelerantes) presentes en una formulación de caucho.

Dado que los antioxidantes, acelerantes y sus derivados presentes en una pieza de goma pueden llegar a tener efectos contrarios a la salud o nos da la posibilidad de replicar una pieza de la que se desconoce su formulación.

Uno de los motivos por los cuales se eligió este sistema, es porque hay normas que obligan la determinación de este procedimiento, ya que los productos pueden llegar a ser nocivos para la salud y el medio ambiente.

Las industrias que deben interesarse en su aplicación son:

- Farmaceutica
- Alimentos
- Envases
- Juguetes
- Mecánica
- Línea blanca
- Y todas aquellas que de una u otra forma fabrican productos de caucho.

METODOLOGIA

El presente trabajo se propone sistematizar la separación de los ingredientes presentes en menor proporción (antioxidantes y acelerantes) en una formulación de caucho mediante cromatografía en capa delgada y en columna.

Contempla la identificación (de momento sólo cualitativa) de las fracciones separadas, mediante espectroscopia infrarroja.

Hasta el momento, estas técnicas analíticas no se usan en INTI – Caucho.

Se las eligió porque hay normas que las solicitan⁽¹⁾, porque inicialmente no requieren equipos ó insumos costosos, porque son técnicas que se pueden transferir a la industria y porque son determinaciones que pueden usarse a escala piloto, para predecir formas de separación a escala preparativa.

Estas técnicas que se mencionan, se complementan con las que corresponden a la identificación del polímero y de los extraíbles, que ya se efectúan.

Debe mencionarse que resulta conveniente disponer de toda la información accesible sobre la formulación, su desempeño en servicio y los posibles ingredientes que se espera que contenga.

Dos aspectos que de ninguna manera se pueden desconocer son:

- Las sustancias utilizadas en formulaciones pueden no tratarse de sustancias puras. Pueden tratarse de mezclas tales, que algunos de sus ingredientes interfieran en el análisis.
- Las sustancias utilizadas en formulaciones (especialmente los antioxidantes y los acelerantes) muy probablemente se encuentren modificados ya sea por el mismo proceso de transformación (vulcanización) ó por las exigencias de servicio, o incluso debido a la forma de separación.

Inicialmente, se sometieron a separación mediante cromatografía en columna y en capa delgada a los extractos de formulaciones conocidas.

La identificación de las distintas fracciones separadas se efectuó comparando los datos de R_f obtenidos, con los existentes en bibliografía, usando reacciones de identificación a la gota y aplicando espectroscopia infrarroja a las distintas fracciones separadas.

RESULTADOS

Se ensayaron muestras con diferentes formulaciones siguiendo el siguiente esquema :

- Recopilación de toda la información existente sobre una dada formulación (Se tuvo en cuenta el polímero identificado, se reconocieron los plastificantes posibles ó definitivamente presentes y se buscó información bibliográfica sobre la composición posible de dicha formulación).
- Extracción en acetona de acuerdo con norma ASTM D297 – 93 (Re aprobada 2000). Un método alternativo es efectuar extracciones con solvente asistidas por ultrasonido durante periodos cortos (dos periodos de 30 minutos de permanencia en baño de ultrasonido, con intervalo intermedio de 30 minutos de reposo).
- Corridas de TLC del extracto seco sembrado en concentración apropiada conjuntamente con patrones de los antioxidantes y acelerantes esperados en la formulación, en distintos solventes de desarrollo variando la polaridad de los mismos.
- Siembra del extracto seco en columna de sílice y elución con solventes de polaridad creciente. Se emplearon aproximadamente 0.1 g de extracto seco para 28 g de sílice de columna seca. Ver figura 1

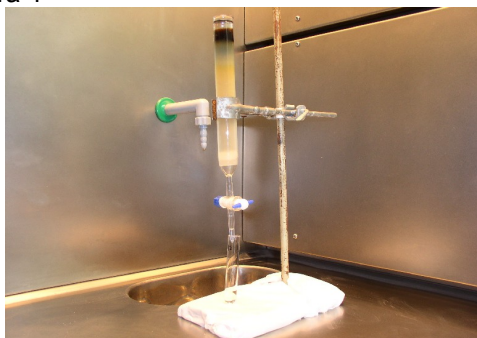


Figura1. Columna de vidrio borosilicato de 22 mm de diámetro interno y altura apropiada para proveer un espesor de lecho de 130 a 150 mm.

- Las fracciones obtenidas de la columna, se discriminan, se unifican y se evaporan.
- Las fracciones recolectadas, representativas de componentes diferenciados de la formulación, se corrieron por TLC en distintos solventes, se registraron sus espectros FTIR y cuando fue posible, se ensayaron mediante reacciones a la gota específicas de cada grupo funcional (habitualmente en placa de toque).
- Se reconoce que la técnica de acople, que permite identificar las fracciones recuperadas de una separación mediante cromatografía en columna ó bien las porciones manchadas de una separación en capa delgada, consiste en el registro de espectros infrarrojo por transformada de Fourier, en la modalidad por reflectancia difusa en mezcla sólida con bromuro de potasio.

Siguiendo este protocolo se ensayó una muestra con la siguiente formulación:

- Polisopreno
- Aceite parafínico
- TMTM
- Flectol H
- Aceite esteárico

Como se observa en la figura 2 se pudieron identificar todos estos compuestos por TLC (usando como solvente de corrida tolueno) y FTIR y confirmar su presencia por ensayos de grupos funcionales.



Figura 2. Placa delgada donde se observan las diferentes fracciones y los patrones correspondientes.

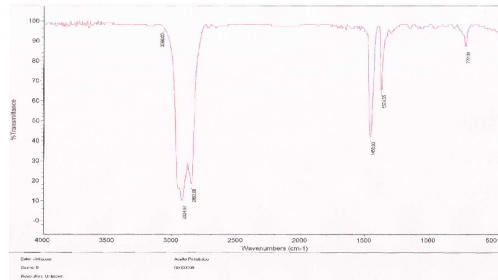


Figura 3. Espectro infrarrojo del aceite parafínico.

Definitivamente el valor del presente trabajo reside en que es posible establecer una secuencia de ensayos, con la que detectar la presencia de los ingredientes presentes en menor proporción en una formulación de caucho y las condiciones de trabajo necesarias para lograrlo.

BIBLIOGRAFÍA

¹Norma ASTM D 3156 – 96 (Re aprobada 2005) Standard Practice for Rubber – Chromatographic Analysis of Antidegradants (Antioxidants, Antiozonants and Stabilizers).

²M. J. Brock y George D. Louth “Identification of Accelerators and Antioxidants in Compounded Rubber Products” “Analytical Chemistry” vol 27, N° 10 (Octubre de 1955) pags 1575 a 1580.

³J. G. Kreiner y W. C. Warner, “The Identification of Rubber Compounding Ingredients using Thin-layer Chromatography” – “Journal of Chromatography”, vol. 44 (1969) pags. 315 a 330.

⁴P. A. D. T. Vimalasiri, J. K. Haken y R. P. Burford. “Chromatographic Analysis of Elastomer Antidegradants and Accelerators”, Journal of Chromatography A, vol 300 (1984), pags 303 a 355.