

OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO DE DIGESTIÓN ÁCIDA PARA DETERMINAR TRAZAS DE TITANIO, ALUMINIO Y MAGNESIO EN POLIPROPILENO COMERCIAL MEDIANTE LA TÉCNICA ICP-OES

Henry Astudillo¹, Blanca Rojas de Gascue¹, José Prin¹, Daniel Contreras¹, Neudys González¹, Juan Chirinos², Carlos Ruiz³, Josvey Blanco³ y Luisa Rojas de Astudillo^{1*}

1: Universidad de Oriente. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas “Dra. Susan Tai” IIBCAUDO, Apdo. Postal 245, Cerro del Medio, Av. Universidad. Cumaná, Estado Sucre, Venezuela

2: Laboratorio de Polímeros, Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias, La Universidad del Zulia, Apartado 526, Maracaibo 4002-A, Estado Zulia. Venezuela.

3: Polipropileno de Venezuela, PROPILVEN, Complejo Petroquímico “Ana María Campos”, Sector “El Tablazo”, Estado Zulia. Venezuela

*e-mail: lrojas40@yahoo.com y blanca_gascue@yahoo.com

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue la optimización del método de digestión ácida para determinar trazas de elementos en el polipropileno comercial (PP). Esta optimización se ve afectada por la dureza del PP derivada de su carácter cristalino, originada por su naturaleza isotáctica. Como parte del proceso de optimización se utilizaron muestras de PP, donde se habían añadido concentraciones conocidas de elementos (adición del analito). Se compararon métodos de digestión ácida para la determinación de trazas de titanio, aluminio y magnesio, en PP, mediante la técnica de espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

Palabras Claves: Digestión ácida, PP, ICP-OES, lixiviación, polímeros.

ABSTRACT

The objective of this work was the optimization of an acid digestion method to determine trace elements in the PP. This optimization is affected by the hardness of PP, derived from its crystalline nature resulting from its isotactic character. As part of the optimization process, PP samples were spiked at different concentrations of titanium, aluminum and magnesium. We compared the acid digestion methods for the determination of these elements in PP using the technique of optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-OES).

Keywords: Acid digestion, PP, ICP-OES, leaching, polymers.

1. INTRODUCCIÓN

El Polipropileno (PP) es uno de los termoplásticos más importantes en la actualidad, debido a la atractiva combinación de bajo costo, menor densidad (que lo hace liviano) y una alta temperatura de distorsión al calor. Sin embargo, el PP presenta algunas limitaciones en sus aplicaciones derivadas de los restos de titanio y otros elementos como aluminio y magnesio, procedentes de los catalizadores y de los aditivos con los que se modifica para extender su vida útil.

Se ha reportado la utilización de la Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDX) acoplado a un MEB para el análisis de trazas de silicio en PP, proveniente del donador de electrones externo que constituye parte del sistema catalítico. Además, los autores reportaron que pudieron medir también trazas de titanio [1].

El estado sólido del PP, unido a su estructura altamente empaquetada y cristalina [2], hacen difícil la digestión de este material para poder caracterizar sus trazas, no obstante recientemente ha sido reportada una metodología de digestión cerrada vía microondas en ácido nítrico [3], la cual permitió realizar la determinación semicuantitativa de trazas metálicas (Ca, Fe, Al entre otros) en polipropilenos comerciales. Motivados con estos trabajos el objetivo de esta investigación fue la optimización de un método de digestión ácida (cuando no se cuenta con un microondas) para determinar trazas en el PP mediante el uso de un Espectrómetro de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizaron muestras, de PP preparadas en Propilven, donde se habían añadido concentraciones conocidas de elementos (adición del analito). Se compararon dos métodos de digestión ácida de los PP para la determinación de trazas de Titanio (Ti), Aluminio (Al) y Magnesio (Mg). Para la determinación de las trazas metálicas se empleó un Espectrómetro de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES), marca Perkin Elmer, modelo Óptima 5300, donde fueron utilizadas diferentes longitudes de ondas.

En el primer método, las muestras de PP con Ti se desbastaron en trozos muy finos, mezclando 5 probetas de la misma muestra para homogeneizar mejor el producto. Se trabajó con una combinación de ácidos ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$) [4]. Para ello, las muestras se pesaron (1 g) por triplicado y se le adicionaron al PP, 5 ml de ácido clorhídrico y se dejó en reposo por 1 h y luego se les adicionaron 5 ml del ácido nítrico, digiriendo la mezcla por un tiempo prolongado (72 h). Luego se procedió a calentar para lixiviar los elementos y destruir la matriz polimérica durante 3 h, la primera hora a $65 \pm 5^\circ\text{C}$, la segunda hora a $85 \pm 5^\circ\text{C}$, y la última hora a $105 \pm 5^\circ\text{C}$. Transcurrido este tiempo (3 h) las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente y luego el líquido con los elementos lixiviados fue separado del residuo sólido por filtración, el cual fue usado para la determinación de las trazas metálicas.

En el segundo método, las muestras de PP (con Ti, Al y Mg) fueron calcinadas por un tiempo de 30 min a 450°C , posteriormente se le adicionaron 5 ml de ácido nítrico y se sometió al mismo rango de temperatura y por igual periodo de tiempo que el método descrito anteriormente.

Las determinaciones de los elementos Ti, Al y Mg fueron realizados por triplicado en el ICP-OES, se utilizaron soluciones de calibración con estándares multielementales (AccuTrace) para las curvas de calibración. Los criterios de controles fueron los blancos < 3 , método del límite de detección y los blancos fortificados $\pm 15\%$.

Los resultados obtenidos fueron fiables, tal como lo certificaron los controles de calidad para las determinaciones de estos metales, los cuales fueron: muestra fortificada al azar (porcentaje de recuperación entre 85 y 110%) y duplicado al azar (coeficiente de variación menor al 20%). El análisis de la curva de adiciones estándares mostró que existe una relación lineal entre la respuesta analítica y la concentración del metal dentro del rango estudiado para un nivel de confianza del 95%.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las longitudes de onda más adecuadas en el ICP-OES fueron 334,940 nm para el Ti, 308,215 nm para el Al, y 279,553 nm para el Mg.

Tal como puede apreciarse en la Tabla 1 el segundo método generó resultados más efectivos para destruir la matriz del PP, pudiéndose medir las trazas de Ti, Al y Mg que se ajustaban mejor a las concentraciones de analito añadido.

Aunque los resultados obtenidos reflejaron que el titanio es una de las trazas que más desviaciones presentaron entre los valores medidos del analito y las concentraciones añadidas durante el proceso de mezclado en fundido con el PP en planta. Lo cual indicó que ninguno de los dos métodos de digestión resultó completamente eficiente para lixiviar el titanio del PP, es posible que sea debido a que, aunque se revisó el método de mezclado del TiO_2 en planta, persista cierta heterogeneidad en el mezclado del PP con el titanio. No obstante, estos resultados evidencian que mediante la metodología utilizada para digerir el PP con las muestras calcinadas y digeridas con HNO_3 se obtiene una adecuada exactitud para extraer las trazas de Al y Mg presentes en las mismas, a concentraciones menores de 40 mg/kg.

El contenido de magnesio y de aluminio medidos arrojó valores muy cercanos a los que se habían alimentado en el mezclado inicial para contenidos bajos (20 y 40 mg/kg), pero en las muestras con altas proporciones de aluminio (entre 80 y 200 mg/kg) hubo discrepancias, evidenciando que el mezclado a altas concentraciones de los elementos era difícil lograr que fuera homogéneo (Figura 1). Los valores medidos a mayores concentraciones indican que el mezclado en fundido es ineficiente para lograr una dispersión homogénea de los elementos (Al y Mg), siendo más heterogénea para el aluminio, posiblemente debido a su alta densidad ($2,70 \text{ g/cm}^3$), en comparación con el magnesio ($1,74 \text{ g/cm}^3$). Esta dificultad para uniformizar la mezcla a estas proporciones debe tener su origen en la alta viscosidad en el fundido del PP.

Los resultados obtenidos evidenciaron que la metodología utilizada para digerir el PP con las muestras calcinadas y digeridas con HNO_3 , fue efectiva para destruir la matriz altamente empaquetada y cristalina del PP, y extraer las trazas de elementos presentes en la misma, cuando las mismas están entre 2 y 40 mg/kg. Para concentraciones más altas de algunos elementos se deben establecer límites de las cantidades que pueden introducirse en la matriz del PP sin que esta se sature.

Tabla 1. Concentraciones de Ti, Al y Mg medidas en PP mediante ICP-OES.

Elementos (Longitud de onda)	Metodo A (mg/kg)		Método B (mg/kg)					
	Titanio		Titanio		Aluminio		Magnesio	
Concentraciones ^a	2	4	2	4	20	40	20	40
Ti (334,940 nm)	0,35	0,31	1,7	2,1			-	-
Al (308,215 nm)	-	-	-	-	26,4	38,3	-	-
Mg (279,553 nm)	-	-	-	-	-	-	21,1	34,2

a: Concentraciones añadidas de los analitos al PP durante el proceso de mezclado en fundido

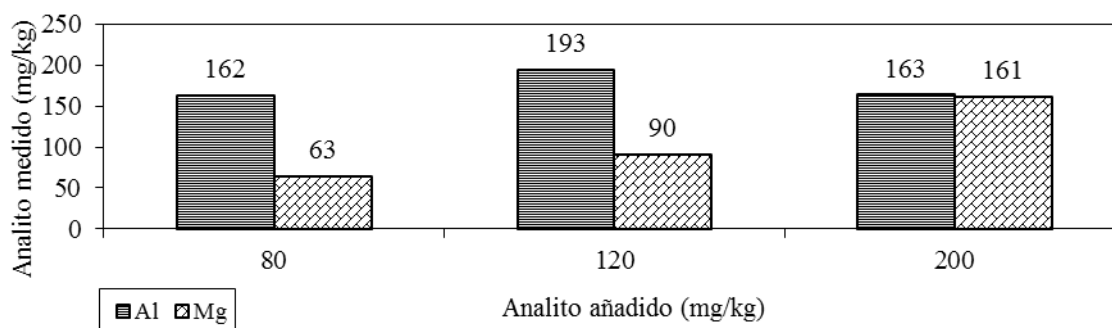


Figura 1. Concentraciones de Al y Mg medidas en PP mediante ICP-OES en comparación con las concentraciones añadidas inicialmente.

4. REFERENCIAS

- [1]. González N, Rojas de Gáscue B, Prin JL, López Carrasquero F, Arenas F, Castillo RV, Bracho N. Acta Microscópica, 2009; 18(2): 147-157.
- [2]. Marco C, Blancas C. Rev. Iberoam. Polím., 2006; 7(1): 67-85.
- [3]. Rodríguez B, Karam A, Albano C, Sánchez Y, Benzo Z, Marcano E, López W, Bracho N, Rev. LatinAm. Metal. Mater. 2009; S2 (1): 79-80
- [4]. Rojas de Astudillo L, Chang Yen I, Bekele I. J. Trop. Biol. Vol. 2005; 53: 41-53

5. AGRADECIMIENTOS:

A la OPSU por el financiamiento a través del Proyecto POA-PN 2.7/2010 y al Consejo de Investigación de la Universidad de Oriente.