

## DETERMINACIÓN DE ADITIVOS ANTIOXIDANTES IRGANOX 1010 E IRGAFOS 168 EN MUESTRAS DE POLIPROPILENO GRADO INYECCIÓN POR HPLC

**Mónica Arias Jiménez<sup>1\*</sup>, David Meléndez<sup>1</sup>, Fredy Ysambertt<sup>1</sup>, Irama Piña Sáenz<sup>1</sup>, Carlos Ruiz<sup>2</sup>, Nicolino Bracho<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Formación y Servicio–Asesoría Química–Ambiental, C.A. (FYSAQA), Apdo. 4002, Maracaibo, Venezuela. Correo electrónico: monarias\_2001@yahoo.com

<sup>2</sup>Polipropileno de Venezuela, PROPILVEN, S.A., Complejo Petroquímico Ana María Campos, Apdo. 4036, Los Puertos de Altagracia, Venezuela

*Enviado: Abril 2012; Aceptado: Julio 2012*

### RESUMEN

Se desarrolló un método para la determinación cuantitativa de los aditivos antioxidantes *Irganox* 1010 e *Irgafos* 168 presentes en muestras de polipropileno (PP) de producción venezolana por cromatografía líquida de alta resolución en fase reversa con detección de arreglo de diodos (HPLC–RP–PDA), previa extracción de los aditivos. Se emplearon cuatro muestras de PP grado inyección en un intervalo de índice de fluidez de 1,4 a 42 g/10 min. Se compararon tres técnicas para la extracción de los aditivos: reflujo convencional, ultrasonido y soxhlet. La desviación estándar relativa (RSD) calculada para las técnicas evaluadas se encontró por debajo del 1,8% (reflujo convencional < 1,3%, ultrasonido < 1,8% y soxhlet < 0,9%). Los límites de detección y cuantificación determinados para el método HPLC–RP–PDA desarrollado son 2,3978 y 7,9927 mg/L para el *Irganox* 1010, 4,3250 mg/L y 14,4169 mg/L para el *Irgafos* 168, respectivamente. La incorporación de cloroformo a la fase móvil permitió la reproducibilidad del método, logrando determinar el *Irganox* 1010 e *Irgafos* 168 en muestras desconocidas de PP al aplicar el método desarrollado con un error menor al 4,8%.

**Palabras claves:** Antioxidantes, HPLC, *Irganox* 1010, *Irgafos* 168, Polipropileno.

### ABSTRACT

A method for quantitative determination of antioxidant additives *Irganox* 1010 and *Irgafos* 168 present in samples of polypropylene (PP) was developed by *Reverse Phase Liquid Chromatography* with diode array detection (HPLC–PDA–RP) after extraction of additives. Four PP injection grade samples were used with melt index range 1.4 to 42 g/10 min. Three techniques for the extraction of additives were compared: conventional reflux, ultrasonic and soxhlet. The relative standard deviation (RSD) calculated for the evaluated techniques was below 1.8% (conventional reflux < 1.3%, ultrasonic < 1.8% and soxhlet < 0.9%). The detection and quantification limits determined for the HPLC–PDA–RP developed method were 2.3978 and 7.9927 mg /L for *Irganox* 1010, 4.3250 mg /L to 14.4169 mg /L for *Irgafos* 168, respectively. The addition of chloroform in the mobile phase allowed the reproducibility of the method, making determining the *Irganox* 1010 and *Irgafos* 168 PP in unknown samples using the method developed with an error less than 4.8%.

**Keywords:** Antioxidants, HPLC, *Irganox* 1010, *Irgafos* 168, polypropylene.

### 1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros pueden ser oxidados durante la síntesis, transformación, traslado o uso final lo cual resulta en la pérdida de propiedades químicas, ópticas y mecánicas, entre otras. La oxidación térmica resulta en la formación de radicales libres que reaccionan con el oxígeno para formar hidroperóxidos. Con el fin de inhibir el inicio de la oxidación térmica de polímeros y/o para retardar los procesos resultantes degradativos se agregan aditivos antioxidantes durante la fabricación, procesamiento y/o durante la fabricación de productos terminados [1].

Para el caso específico del PP la adición de aditivos antioxidantes es de suma importancia,

debido a que este tipo de poliolefinas por la estructura química que presenta, tiende a degradarse con facilidad. Generalmente la determinación cuantitativa de los aditivos se realiza a través del empleo del HPLC ya que es una técnica muy específica y minimiza las interferencias espectrales [2-6]. Sin embargo este método es indirecto, ya que requiere de un paso preliminar de extracción. Entre las técnicas de extracción reportadas se encuentran la extracción por fluidos supercríticos (SFE) [2,3], la extracción asistida por microondas (MAE) [3-7], extracción por reflujo convencional [6-8], la extracción *Soxhlet* [9], y la extracción asistida por ultrasonido [10,11]. Por otra parte, en la literatura se reportan métodos directos de análisis de aditivos en poliolefinas en donde se emplean técnicas, como: absorción ultravioleta (UV) [12], espectrometría infrarroja (FTIR) [13], sin embargo, estos métodos generalmente carecen de especificidad. Caso contrario a la HPLC que resulta ser una herramienta poderosa para la caracterización de compuestos poliméricos, el aislamiento y purificación de biopolímeros, así como también para el análisis de aditivos en formulaciones complejas de polímeros.

En la literatura existen diversos métodos HPLC estandarizados [14,15], para la determinación de aditivos presentes en distintas resinas poliméricas, sin embargo la mayoría de estos carecen de robustez, y emplean mezclas de disolventes en los cuales los aditivos estudiados no son solubles pudiendo esto traer como consecuencia la precipitación de los mismos en el sistema, lo que ha hecho imposible la adaptación de los mismos para el control de calidad en la industria petroquímica venezolana. Por tal motivo, el objetivo del presente trabajo consistió en el desarrollo de un método analítico por HPLC para la determinación cuantitativa de los aditivos Irganox 1010 e Irgafos 168 en muestras de polipropileno nacional grado inyección.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

**2.1. Materiales y equipos.** Para el desarrollo del método se emplearon 4 muestras comerciales en pellets de PP grado inyección con índice de fluidez en el intervalo de 1,4 a 42 g/10 min, suministradas por *PROPILVEN*. Se utilizaron muestras de los aditivos antioxidantes Irganox 1010 e Irgafos 168 como muestras de referencia para la elaboración de las curvas de calibrado proporcionadas por *Ciba Specialty Chemicals*. Para la preparación de la fase móvil y uso como fase extractante se emplearon los disolventes: cloroformo, diclorometano, metanol y acetonitrilo, todos grados HPLC (*Merck*).

Para el desarrollo del método se utilizó un equipo HPLC marca *Agilent Technologies*, modelo 1200 series, conformado por: inyector automático, bomba binaria, horno, desgasificador en línea, detector de arreglo de diodos, computador con el software *Agilent ChemStation* (versión A.02), dotado con una columna C18 de alta pureza *Purospher®STAR RP-18* (tamaño de partícula 5  $\mu\text{m}$ ,

150 x 4,5 mm, *Merck*). También se emplearon materiales y equipos de uso general de de laboratorio (balanza analítica, estufa, planchas de calentamiento, mantas de calentamiento, agitadores magnéticos, condensadores de reflujo, jeringa de vidrio, material de vidrio en general, erlenmeyers, viales, balones de destilación de fondo plano, balones aforados, pipetas, agitadores, entre otros ). Para la toma de espectros UV–Vis se utilizó un espectrofotómetro UV–Vis (marca *THERMO*, modelo *GENESYS 10UV*). Las extracciones se realizaron utilizando: baño ultrasonido (*Elma*, modelo *Elmasonic E60H*), extractores *Soxhlet*, dedales de celulosa (*Whatman*), papel filtro de alta y de media porosidad (*Whatman*) y filtros de PTEF (cartuchos de 0,22  $\mu\text{m}$ , MFS *Advantec*). Las moliendas de muestras cuando se requirieron se realizaron en un molino para plástico (marca *HT*, modelo MF–390).

Polietileno en granza, erucamida, cloroformo, balanza, molino y mezclador industrial, extrusor piloto y cámara de mezclado, prensa hidráulica con plancha de calentamiento, sistema de extracción *Soxtec*, dedales de celulosa, y espectrofotómetro FTIR (*Perkin Elmer*, modelo 1750).

**2.2. Desarrollo del método cromatográfico.** A partir de las condiciones establecidas para la determinación de aditivos antioxidantes en poliolefinas, en los métodos ASTM [14,15] y en algunos artículos científicos [3–6], se varió la fase móvil, empleando para ello diversos disolventes: cloroformo, diclorometano, acetonitrilo, metanol, etanol y agua. A fin de establecer una fase móvil adecuada para la separación de los aditivos, se prepararon mezclas binarias, ternarias y cuaternarias con los distintos disolventes estudiados, variando en cada caso la proporción en las mezclas. Para seleccionar la mezcla de disolventes adecuada se evaluaron los tiempos de retención, el área y la simetría de los picos del *Irganox 1010* e *Irgafos 168*; para ello se inyectaron soluciones con una concentración de 500 mg/L para cada aditivo, preparadas en: las fases móviles estudiada, y en una mezcla de metanol/cloroformo, a una proporción 9:1.

Tabla 1. Condiciones cromatográficas establecidas para la determinación cuantitativa de *Irganox 1010* e *Irgafos 168* [16].

Variable	Condición adecuada
Volumen de inyección	20 $\mu\text{m}$
Flujo	1 mL/min
Fase móvil	Acetonitrilo/(metanol/cloroformo 60:40) (70:30)% $\text{v/v}$
Fase estacionaria	C18 Purospher 150 x 4,5 mm 5 $\mu\text{m}$
Tiempo de análisis	12 minutos
Temperatura	40°C
Longitud de onda	240,16 nm

Una vez establecida la fase móvil adecuada para la separación se procedió a variar la temperatura de la columna en un intervalo de 25 a 50°C y el volumen de inyección en un intervalo de 10 a 50 µL. En todos los casos estudiados se evaluó la respuesta cromatográfica (resolución y simetría de picos). Las condiciones establecidas como adecuadas para la separación de los aditivos se resumen en la Tabla 1.

**2.3. Curvas de calibrado.** Para la cuantificación de los aditivos extraídos de las muestras de PP, se elaboraron curvas de calibrado del Irganox 1010 y el Irgafos 168, empleando para ello las muestras de referencia proporcionadas por *Ciba Specialty Chemicals*. Se preparó una solución madre de 1000 mg/L para cada aditivo, en una mezcla de metanol/cloroformo 9:1, a partir de la solución madre se elaboraron diluciones a las siguientes concentraciones 10, 50, 100, 200, 500 y 700 mg/L. Estas disoluciones se prepararon e inyectaron por triplicado a las condiciones indicadas en la Tabla 1. Los cromatogramas obtenidos se integraron el área de los picos a fin de elaborar los gráficos de las curvas de calibración.

**2.4. Análisis de muestras comerciales de PP.** Para la extracción de los aditivos *Irganox* 1010 e *Irgafos* 168 presentes en las cuatro muestras de PP comercial estudiadas se variaron y seleccionaron las condiciones adecuadas a través de las técnicas reflujo convencional, ultrasonido y *Soxhlet*. En cada caso se evaluaron: disolvente y tiempo de extracción. Las condiciones que resultaron adecuadas en cuanto a la mayor cantidad extraída se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones establecidas para las distintas técnicas de extracción.

Variable	Intervalo evaluado	Reflujo	Ultrasonido	Soxhlet
Temperatura (°C)	100 – 125	125	100	100
Frecuencia (kHz)	–	–	37	–
Disolvente	CHCl <sub>3</sub> ,CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	CHCl <sub>3</sub>	CHCl <sub>3</sub>
Masa muestra (g)	3 – 15	10	10	10
Volumen de disolvente (mL)	100 – 200	100	100	100
Tiempo extracción (h)	6 – 12	10	10	10
Recuperación del <i>Irganox</i> 1010 (%)	–	89,8 ± 4,2	95,8 ± 3,2	78,7 ± 7,2
Recuperación del <i>Irgafos</i> 168 (%)	–	91,5 ± 4,9	94,6 ± 4,8	79,1 ± 6,8

Para el ajuste de las condiciones de extracción se emplearon muestras de referencia preparadas con resina de PP en polvo sin aditivo a la cual se le incorporaron los aditivos a través del empleo de técnicas de mezclado en fundido. Una vez extraídos los aditivos a las condiciones adecuadas se procedió a inyectar los extractos obtenidos a las condiciones HPLC establecidas en la Tabla 1.

**2.5. Validación del método propuesto.** Se determinaron las figuras de mérito del método propuesto. Se realizaron extracciones a cuatro muestras de referencia elaboradas a partir de PP en polvo grado inyección sin aditivo e incorporando los aditivos a través de un proceso de mezclado en físico y posterior extrusión. Finalmente, se evaluó la precisión en términos de repetibilidad del sistema instrumental y del método.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizaron evaluaciones preliminares de la solubilidad de los aditivos en estudio, a fin de establecer los disolventes adecuados para preparar las muestras y las fases móviles a emplear para la separación por HPLC. Los disolventes estudiados fueron: metanol, etanol, acetonitrilo, agua, cloroformo y diclorometano, todos ellos reportados en el análisis de aditivos antioxidantes para polímeros [4–10]. Los resultados de la evaluación de solubilidad mostraron que el *Irganox* 1010 e *Irgafos* 168 no son solubles en los disolventes usualmente reportados en la literatura como fase móvil para la separación cromatográfica por HPLC (acetonitrilo, agua, metanol) [14,15], razón por la cual estos métodos generalmente presentan problemas de repetitividad y reproducibilidad en los resultados, así como problemas de sobrepresión en el sistema cuando se tratan de implantar, dificultando su aplicabilidad para el control de calidad del PP.

Debido a que la solubilidad de los aditivos resultó apropiada en disolventes clorados, se propone la adición de cloroformo tanto a la fase móvil (acetonitrilo/metanol, 70:30) como a la mezcla de disolventes empleada para la preparación e inyección de las muestras al HPLC. Con el uso de este disolvente se logró: mejorar la solubilidad y simetría de los picos (se logró evitar el ensanchamiento de los picos, “*front-tailing*” y “*back-tailing*”) ocasionado por la baja afinidad de los analitos con las fases móviles propuestas en la literatura. De esta forma, se logró también evitar la precipitación de los analitos en el medio de separación, y disminuir la presión del sistema (de 140 a < 50 bar).

A fin de establecer la proporción adecuada de cloroformo en la fase móvil se varió la cantidad del mismo en un intervalo de 8 a 25% v/v. Se observó que al aumentar el porcentaje de cloroformo en la fase móvil incrementa la presión del sistema y los picos se ensanchan, razón por la cual se estableció como composición adecuada para la fase móvil: 70% v/v de acetonitrilo y 30% v/v de una mezcla de metanol/cloroformo a una proporción de 6:4. Con la fase móvil propuesta se logró una reducción significativa del “*front-tailing*”, al mismo tiempo que aumentó la resolución de la separación de los aditivos estudiados. Asimismo, al aumentar el contenido de cloroformo en la fase móvil se observa la disminución de los tiempos de retención de los aditivos estudiados. En la Figura 1 se muestra la separación por HPLC–RP–PDA bajo las condiciones establecidas como óptimas en

la Tabla 1.

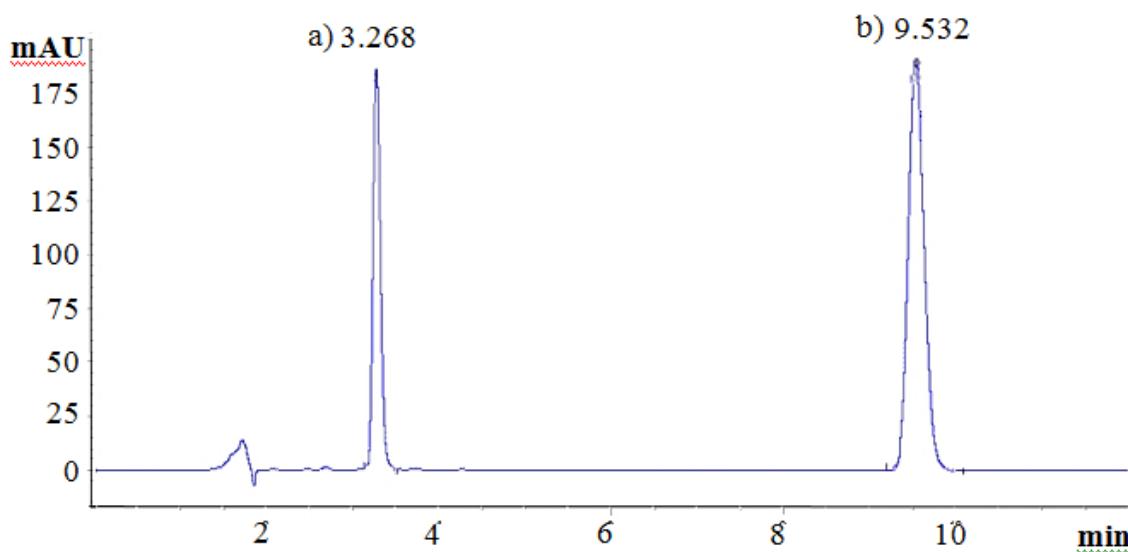


Figura 1. Cromatograma obtenido para una mezcla 1:1%  $\text{m}/\text{m}$  de: a) *Irganox* 1010, y b) *Irgafos* 168, disuelta en  $\text{CHCl}_3$  a 500 mg/L, a las condiciones cromatográficas establecidas como adecuadas en la Tabla 1 [16].

Una vez establecidas las condiciones cromatográficas para la separación de los aditivos, se procedió a elaborar las curvas de calibración para la posterior determinación cuantitativa en muestras de PP comercial grado inyección. Las curvas de calibración se elaboraron a partir del área de los picos debido a que la cuantificación por altura es susceptible: a los errores de inyección, a cambios en los platos teóricos de la columna y a leves contaminantes en la fase móvil, ya que cualquiera de estos factores puede ocasionar que varíe el ancho de los picos y por ende la altura de los mismos, lo que trae consigo un incremento en el error del método de cuantificación, por tal motivo la cuantificación por área de pico resulta más adecuada [17]. Las curvas de calibrado obtenidas presentan una tendencia lineal amplia, lo que permitió realizar determinaciones cuantitativas de los aditivos en un intervalo de concentraciones desde 50 hasta 700 mg/L aproximadamente (intervalo de concentraciones a los cuales se encuentran los aditivos antioxidantes en el PP grado inyección). Las figuras de mérito calculadas para el método cromatográfico propuesto se presentan en la Tabla 3.

Para la cuantificación de los aditivos presentes en muestras de PP comercial es necesaria la previa extracción de los mismos, una vez ajustadas las condiciones necesarias en las tres técnicas de extracción estudiadas (reflujo convencional, ultrasonido y *Soxhlet*), se observó que las recuperaciones del *Irganox* 1010 e *Irgafos* 168 son mayores al emplear ultrasonido (Tabla 2), razón por la cual se procedió a realizar extracciones a través de esta técnica. En la Tabla 4 se muestran los resultados obtenidos para el análisis de muestras comerciales de PP.

Tabla 3. Figuras de mérito del método cromatográfico [16].

Parámetro	Irganox 1010	Irgafos 168
Sensibilidad (S)	2,219 AU·mg <sup>-1</sup> ·L	4,691 AU·mg <sup>-1</sup> ·L
Sensibilidad Analítica ( $\gamma$ )	0,2251 mg <sup>-1</sup> ·L	0,0498 mg <sup>-1</sup> ·L
Limite de Detección (LOD)	2,3978 mg/L	4,3250 mg/L
Limite de Cuantificación (LOC)	7,9927 mg/L	14,4169 mg/L
Ecuación de la recta	$y = 2,2199x + 8,7907$ $R^2 = 0,9998$	$y = 4,6912x + 3,6619$ $R^2 = 0,9958$
Intervalo lineal	10–700 mg/L	10–700 mg/L

Tabla 4. Resultados obtenidos para los aditivos antioxidantes *Irganox* 1010 e *Irgafos* 168 en muestras comerciales de PP.

Muestras comerciales	Concentración determinada (mg/L)			
	<i>Irganox 1010</i>		<i>Irgafos 168</i>	
	$X \pm DS^a$	% DER <sup>b</sup>	$X \pm DS^a$	% DER <sup>b</sup>
PP – 1	179,2 ± 6,1	3,4	235,4 ± 1,9	0,8
PP – 2	113,1 ± 4,2	3,7	243,7 ± 3,1	1,3
PP – 3	131,1 ± 3,9	2,9	238,5 ± 2,8	1,2

<sup>a)</sup> Promedio ± Desviación estándar, y <sup>b)</sup> Desviación estándar relativa.

Se logró la determinación de ambos aditivos con un error expresado en DER menor al 3,7% al emplear el método HPLC–RP–PDA desarrollado, previa extracción de los aditivos *Irganox* 1010 e *Irgafos* 168 con ultrasonido.

Finalmente, se evaluó la precisión en términos de repetibilidad del sistema instrumental y del método. Para evaluar la repetibilidad del sistema instrumental se realizaron extracciones a las condiciones óptimas del método desarrollado utilizando para la extracción la técnica de ultrasonido, luego se efectuaron tres inyecciones de cada extracto. Para evaluar la repetibilidad del método se llevaron a cabo las extracciones ultrasonido por replicado y se inyectó cada extracto por triplicado a las condiciones establecidas como óptimas para el método HPLC–RP–PDA desarrollado. En ambos casos se obtuvo un error menor al 5%, permitido para métodos cromatográficos por la IUPAC, lo que indica que el método es repetitivo.

La incorporación de cloroformo a la fase móvil y a la fase extractante permitió el análisis cuantitativo de diversas muestras de PP grado inyección, obteniendo resultados reproducibles y repetitivos, con elevada exactitud del método de determinación, por lo cual se recomienda este método para el control de calidad de los aditivos *Irganox* 1010 e *Irgafos* 168 incorporados en la producción y post–producción de resinas de PP.

#### 4. CONCLUSIONES

Se logró desarrollar un método HPLC– RP–PDA preciso y exacto, para la determinación de los aditivos antioxidantes *Irganox* 1010 e *Irgafos* 168, presentes en muestras de PP previa extracción con ultrasonido. La incorporación de un disolvente clorado (cloroformo) a la fase móvil empleada para la separación cromatográfica mejoró la repetitividad y reproducibilidad de los datos obtenidos a través del método desarrollado. Entre las técnicas de extracción estudiadas para los aditivos *Irganox* 1010 e *Irgafos* 168, la que resultó más adecuada es la de ultrasonido.

**Agradecimientos:** Especial agradecimiento al personal de *Polipropilenos de Venezuela, S.A.*, (PROPILVEN).

#### BIBLIOGRAFÍA

- [1] Mark HF. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3<sup>rd</sup> edition. New York (USA). John Wiley & Sons, Inc, 2004, p. 203–205, 598, 599.
- [2] Arias M, Penichet I, Ysambert F, Bauza R, Zougagh M, Ríos A. *J. Supercritical Fluids*, **50**, 22 (2009)
- [3] Vandenburg H, Clifford A, Bartle K, Carrollb J, Newton I, *Analyst*, **124**, 397 (1999)
- [4] Fateh-Alavi K, Karlsson S, Gedde U. *J. of Applied Polymer Science*, **93**, 2185 (2004)
- [5] Liazid A, Palma M, Brigui J, Barroso C. *J. Chromatography A*, **1140**, 29 (2007)
- [6] Caceres A, Ysambert F, Lopez J, Marquez N, *Sep SciTechnol.*, **31**, 2287 (1996)
- [7] Marcato B, Vianello M, *J Chromatogr A*, **869**, 285 (2000).
- [8] Zweifel H. *Plastics additives handbook*, 6<sup>th</sup> edition. Zurich (Switzerland), Hanser Pub., 2009
- [9] Chen S, Her G. *Applied Spectroscopy*, **47(6)**, 844 (1993)
- [10] Haider N, Karlsson S. *Analyst*, **124**, 797 (1999)
- [11] Pöhlein M, Llopis A, Wolf M, Eldik R. *J. Chromatography A*, **1066**, 111 (2005)
- [12] Haider N, Karlsson S. *Polymer Degradation and Stability*, **74**, 103 (2001)
- [13] Spell H, Eddy R. *The Dow Chemical Co., Freeport, Tex.*, **32(13)**, 1811 (1960)
- [14] Norma ASTM D6042–09, *Standard Test Method for Determination of Phenolic Antioxidants and Erucamide Slip Additives in Polypropylene Homopolymer Formulations Using Liquid Chromatography (LC)*, Volume 08.03 Filadelfia (USA): American Society for Testing and Materials, 2009.
- [15] Norma ASTM D6953–11, *Standard Test Method for Determination of Antioxidants and Erucamide Slip Additives in Polyethylene Using Liquid Chromatography (LC)*, Volume 08.03 Filadelfia (USA): American Society for Testing and Materials, 2011
- [16] Melendez D “Determinación de aditivos antioxidantes en muestras de polipropileno nacional grado inyección por HPLC”, Trabajo Especial de Grado. Maracaibo, Venezuela. Universidad del Zulia. 2011
- [17] Quattrocchi O, Andrizzi S, Laba R “Introducción a la HPLC”, 1<sup>a</sup> edición, Buenos Aires (Argentina). Artes Gráficas Farro SA., 1992, p. 241–328