

Aplicação de Técnica TLC-IR em Estudos de Separação, Identificação e Quantificação de Aditivos em Borrachas

Rita de C.L. Dutra

Resumo: Aditivos de borrachas podem ser separados e identificados através de um acoplamento de técnicas de cromatografia de camada fina (TLC) e espectroscopia no infravermelho (IR). Tal estudo pode ser realizado através de método que utiliza pirâmides de brometo de potássio (KBr) ou por uma técnica proposta em nossos laboratórios. O método desenvolvido permite a análise quantitativa através da associação de técnicas. O acoplamento TLC-IR é particularmente útil para os centros de pesquisa de polímeros que necessitem ampliar seu conhecimento em identificação e caracterização dos principais constituintes de borrachas.

Palavras-chave: *Elastômeros, aditivos, análises, TLC-IR*

Introdução

A análise de aditivos em borrachas é uma tarefa complexa, devido aos diversos componentes encontrados nas formulações: aceleradores, antioxidantes, plastificantes, cargas, etc¹. Pode, também, ocorrer a formação de produtos secundários, a partir dos quais deve-se deduzir a natureza do composto original.

É importante conhecer a origem do material polimérico, sua aplicação e composição provável. Estes fatores atuam como apoio ao estudo analítico².

Para a caracterização completa de um material, não é suficiente a identificação do seu polímero-base^{3,4}. É necessário recorrer à experiência ou à literatura especializada, para conhecer o grupo de aditivos com o qual o polímero é normalmente modificado, para cada tipo de aplicação. Posteriormente,

os aditivos devem ser separados por meio de técnicas específicas.

A extração com solventes adequados^{2,3} é feita com o objetivo de remover de forma específica aditivos orgânicos dos componentes polímero / negro de fumo / compostos inorgânicos, sem simultaneamente retirar quantidade significativa da fase polimérica⁵.

A técnica de extração normalmente usada inclui o extrator Soxhlet²⁻⁵. O material a ser extraído é cortado em tamanho apropriado e envolto em papel de filtro, sendo este conjunto inserido no extrator. O tempo de extração normalmente é de 8 a 16 horas. O solvente é então evaporado, sob condições brandas¹.

Devido à variedade de compostos químicos presentes nos extratos de borracha, uma etapa de separação deve fazer parte do procedimento analítico¹⁻⁵, como por exemplo a cromatografia. Essa técnica de separação, entre outras aplicações, pode

Rita de Cássia Lazzarini Dutra, Centro Técnico Aeroespacial, Instituto de Aeronáutica e Espaço, Divisão de Química, Praça Marechal do Ar Eduardo Gomes, 50, CEP 12228-904, São José dos Campos - SP.

ser usada para a separação de componentes de extratos de borracha^{1,6,7,8}. Na manufatura de materiais poliméricos, por exemplo, aditivos como antioxidantes são geralmente adicionados para melhorar a performance dos artefatos produzidos com o polímero. Assim, produtores de artefatos precisam controlar acuradamente a quantidade de antioxidantes presente para otimizar o aspecto custo/desempenho. Isto é freqüentemente acompanhado⁸ por cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC).

HPLC e cromatografia a gás (GC) podem ser diretamente aplicadas à análise de antioxidantes² em compostos elastoméricos. Do mesmo modo que na cromatografia de camada fina (TLC), a identificação deve ser baseada no tempo de eluição relativo aos padrões.

TLC é um método relativamente fácil e econômico, adequado à separação e identificação de aditivos em borrachas^{1, 9,10,11}. Na TLC, as zonas de separação obtidas a partir de uma amostra analisada são formadas por frações que contém pequenas quantidades de substâncias que devem ser identificadas. Uma vez que vários aditivos também podem ser identificados por espectroscopia no infravermelho (o espectro do extrato do material revela a presença de aditivos que estão em maior teor na formulação), o uso de técnicas de separação como TLC é recomendado para auxiliar a identificação dos componentes. Então, a TLC combinada com IR (técnica TLC-IR) é um método muito útil para a identificação de pequenas quantidades de material separado de extratos de borracha¹.

Na técnica TLC-IR (Método 1-uso das pirâmides de KBr) (Esquema 1), o extrato é dissolvido no solvente utilizado na extração e aplicado em placa de sílica adequada. As placas são desenvolvidas em cuba cromatográfica fechada, usando-se uma fase móvel. As placas são secas e os depósitos revelados com revelador apropriado. Os depósitos são raspados e colocados em tubo que contém as pirâmides de KBr. Pequena quantidade de solvente usado na extração é adicionada para conduzir a amostra ao topo da pirâmide. Após a evaporação do solvente, esse topo é removido, triturado e prensado sob a forma de disco de KBr para a análise IR.

O acoplamento TLC-IR é um método muito útil e pode ser usado com baixo custo (Método 2).

Embora a utilização de vários métodos de separação, identificação e caracterização, combinados ou não, tenha sido citada no campo da análise de

elastômeros e seus aditivos¹²⁻⁵⁵, observou-se que não foi citada nenhuma pesquisa sobre separação, identificação e quantificação de aditivos em borrachas com utilização de um método que reunisse o acoplamento de TLC-IR (com ou sem o uso de pirâmides de KBr) associado a outras técnicas instrumentais.

Esse fato motivou a escolha do tema proposto, ou seja, a elaboração de um método para análise IR dos depósitos TLC sem o uso das pirâmides, pois se o objetivo é concentrar a amostra, isso pode ser conseguido com a utilização de quantidade maior do material e de outros meios disponíveis em laboratórios de espectroscopia. O método proposto pode ser aplicado a um ou mais tipos de borracha, exigindo apenas uma escolha adequada de solventes e eluentes.

Tal forma de utilização permite uma série de variações na preparação de amostras para espectroscopia IR, pois é possível raspar os depósitos, tratar com solvente usado na extração, filtrar para eliminar a sílica, secar, misturar com KBr (cerca de 200 mg de KBr) e analisar a pastilha obtida. Para a investigação de plastificante, pode-se ainda tratar o depósito com o solvente utilizado na extração, filtrar, evaporar o solvente e analisar sob a forma de filme vazado. Isto demonstra que o método é viável, podendo ser executado em qualquer laboratório de espectroscopia.

Pode-se ainda prever a aplicação da técnica de refletância difusa (DRIFT) para que a identificação dos depósitos possa ser explorada, pois outra técnica de análise de superfície, a detecção fotoacústica, é citada na literatura como viável⁵⁶. A utilização de DRIFT para este propósito é objeto de estudo em nossos laboratórios.

Neste trabalho é proposto o estudo de separação, identificação e quantificação de aditivos em borrachas, pelo acoplamento TLC-IR associado aos principais métodos instrumentais, disponíveis na maioria dos laboratórios de pesquisa.

Podem ser estudadas formulações de borracha, com diferentes composições, qualitativa e quantitativa, de aditivos, para diversas aplicações industriais.

Metodologia

A pesquisa pode ser realizada segundo a seguinte metodologia:

a) Preparação das formulações de borrachas vulcanizadas.

b) Análise IR dos elastômeros das formulações pela técnica de pirólise, que consiste na degradação do material por aquecimento em bico de Bunsen, visando sua caracterização. Este item deve ser considerado mesmo para a aplicação em amostras conhecidas, uma vez que para a caracterização completa do material é recomendada a obtenção do espectro IR do polímero-báse. Caso haja interferência de bandas de aditivos, é de boa prática repetir a pirólise após a extração da borracha com solvente adequado.

c) Análise TGA dos materiais visando quantificar o polímero e os aditivos de cada composição. O método utilizado pode ser o comumente adotado nos laboratórios de análise térmica.

d) Análise IR do(s) componente(s) separado(s) por TGA (cargas). A análise de outros aditivos por meio destes dois métodos exige seu acoplamento. A análise de cargas, portanto, pode normalmente ser feita sem recursos sofisticados.

e) Extração de cerca de 2 g de amostra de cada formulação, em Soxhlet, com solvente adequado (acetona é o mais comumente usado*), durante 8 horas. Normalmente, 1,0 g de material é suficiente para extração de aditivos; entretanto, uma quantidade maior pode ser requerida devido à utilização do acoplamento das técnicas.

f) Evaporação dos solventes em uma capela, com auxílio de uma lâmpada de infravermelho (o aquecimento não deve ser levado até a secura, para evitar risco de degradação do produto).

g) Adição de dezenas de gotas do solvente utilizado sobre o extrato e agitação para a máxima solubilização do produto.

h) Análise por IR e UV dos extratos, de acordo com a metodologia adotada nos diferentes laboratórios (filmes vazados para análise IR, por exemplo). A análise UV pode ser obtida pela resposta da varredura de um pico cromatográfico, ou seja, detecção UV para cromatógrafo a líquido, se este for o equipamento que o laboratório possuir.

i) Marcação das placas cromatográficas (2 cm para os limites superior e inferior, e 1 cm para limitar a quantidade de solvente).

j) Reativação das placas a 105 °C, em estufa.

l) Aplicação, com microsseringa, sobre cada placa cromatográfica, de quatro depósitos de 15 µl do extrato, e dois, também de 15 µl (1% em acetona), de

supostos padrões (referências) contidos na formulação.

m) Introdução das placas em cuba cromatográfica (desenvolvimento da corrida) previamente saturada com eluente tolueno (uso de tiras de papel de filtro) e retirada destas, assim que o solvente alcançar o limite superior marcado.

n) Secagem das placas com os depósitos, a 105 °C, em estufa.

o) Revelação dos depósitos com revelador apropriado. Solução 1% de 2,6 di-cloro-para-benzoquinona cloro-imina (reativo de Gibbs) em etanol é um revelador bastante utilizado.

p) Anotação das cores e RF de cada depósito, verificados nas placas estudadas, e comparação dos depósitos das amostras com os de referência.

q) Comparação dos depósitos das amostras com os de referência.

r) Aplicação da técnica TLC-IR por meio de dois métodos de transferência do material separado por TLC para ser identificado por espectroscopia IR.

Método 1 (uso de pirâmides de KBr): raspagem dos depósitos característicos e colocação do pó na base de uma ou duas pirâmides de KBr contidas em tubos apropriados (Kit MERCK - Esquema 1).

Adição de acetona suficiente (0,5 ml) em torno da base de cada pirâmide, para permitir a migração. Esta operação deve ser feita duas vezes.

Após a evaporação do solvente a 100 °C, em estufa, o topo da pirâmide deve ser cortado, triturado e preparado para análise espectroscópica no infravermelho sob a forma de pastilha de KBr.

Método 2: raspagem dos depósitos, tratamento com solvente usado na extração, filtração para eliminar a sílica, secagem e mistura com KBr (200 mg de KBr) e análise IR da pastilha obtida.

Para a investigação de plastificante pode-se tratar o depósito com o solvente utilizado na extração, filtrar, evaporar o solvente e analisar por IR sob a forma de filme vazado.

s) Comparação com espectros IR de referência de cada aditivo supostamente contido nas formulações, obtidos segundo o mesmo procedimento.

De acordo com esta metodologia e interpretação dos resultados obtidos, podem ser alcançadas:

a) As melhores condições para análise de aditivos em borrachas por meio das técnicas citadas.

b) Vantagens oferecidas por cada uma das técnicas.

* A escolha do solvente, no entanto, deve ser cuidadosa, obedecendo a dados característicos do elastômero. Borracha nitrílica (NBR), por exemplo, deve ser extraída com metanol.

c) Determinação do teor de aditivos por IR, UV e TGA.

A partir dos resultados obtidos é possível reunir dados sobre a concentração de aditivos na matriz polimérica, que é importante para assegurar a cura e a proteção adequadas em artefatos produzidos com diversos elastômeros.

A confirmação da validade do método que não utiliza pirâmides de KBr pode ser verificada em trabalho anterior¹, aplicado à borracha natural (NR). Entretanto, há uma contribuição original no método proposto, uma vez que associa a técnica de acoplamento TLC-IR a outros métodos instrumentais, além de fornecer detalhes para a aplicação da técnica a outras borrachas.

Exemplo: em trabalho anterior¹, o acoplamento TLC-IR é usado para análise de amostras de NR contendo dois diferentes antioxidantes e um tipo de plastificante (Tabela 1).

Tabela 1. Formulação de borracha NR.

Componente	phr
NR	100
CaCO ₃	30
ZnO	3
Ácido Esteárico	1
CBS*	1
S	2,5
Antioxidante**	1,5
Plastificante Naftênico	30

NR: poli-cis-isopreno natural (borracha natural).

phr: parte por cem partes de borracha.

* N - ciclohexil 2-benzotiazil sulfenamida.

** N - fenil-N'isopropil-p-fenileno diamina (IPPD) e N-(1,3 dimetil-butil) N'-fenil-p-fenileno diamina (GPPD).

Tabela 2. Dados TLC - Antioxidante IPPD (revelador de Gibbs).

Produto	Cor	RF
IPPD	cinza	0
	cinza-esverdeado	0,071
	cinza	0,128
	violeta	0,228

Tabela 3. Dados TLC - extratos em acetona de NR contendo IPPD (revelador de Gibbs).

Produto	Cor	RF
Extrato NR com IPPD (com plastificante)	marrom	0
	cinza	0,064
	cinza	0,116
	violeta	0,152
	amarelo-claro	0,483

Os espectros IR obtidos pelo método 1 de depósitos de cor cinza (Tabelas 2 e 3) do antioxidante N-fenil-N'isopropil-p-fenileno diamina (IPPD) e dos extratos de borracha contendo IPPD mostram que é possível separar o antioxidante de outros aditivos por esta técnica¹ (Fig. 1).

Comparando-se as cores dos depósitos e os valores de RF produzidos nas placas TLC pelos extratos em acetona e os correspondentes ao antioxidante IPPD, pode-se verificar que os primeiros formam novas cores e RF diferentes, especialmente na pre-

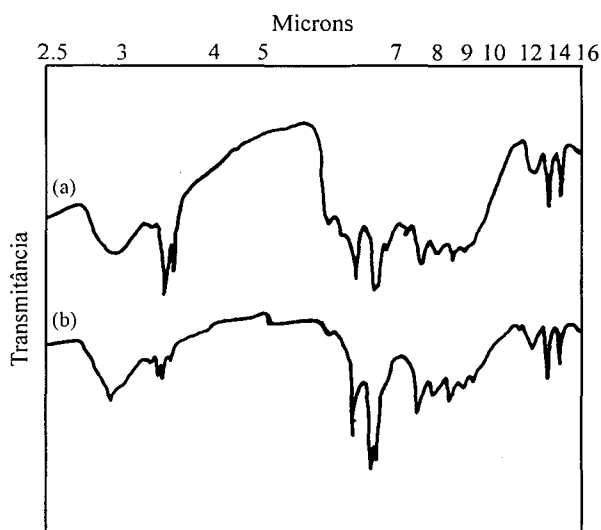


Figura 1. Espectros IR (técnica TLC/IR - Método 1). a: depósitos de cor cinza do extrato de borracha contendo antioxidante IPPD; b: depósitos de cor cinza de IPPD.

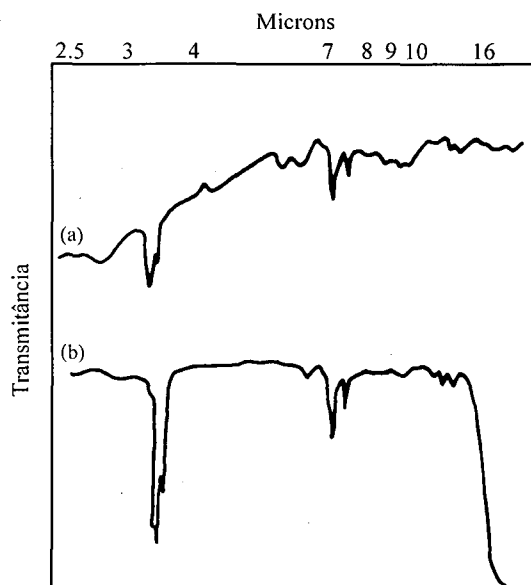
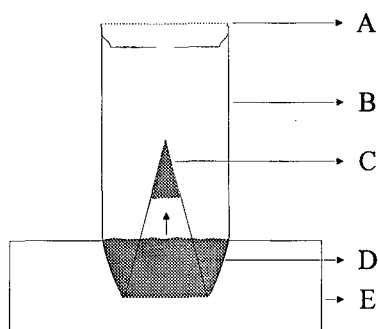


Figura 2. Espectros de IR (técnica TLC/IR - Método 1). A: depósitos de cor amarelo-clara. B: plastificante DUTREX 729 FS.



- A - Tampa metálica com perfuração no centro para acomodar a pirâmide e saturar o ambiente com solvente.
- B - Tubo de vidro com cavidade no fundo para manter a pirâmide de KBr na posição vertical.
- C - Pirâmide de KBr.
- D - Solução que contém o extrato.
- E - Suporte para o tubo (kit tem capacidade para 8 tubos).

Esquema 1. Acoplamento das técnicas TLC/IR.

sença de plastificante¹. Isto possivelmente poderá ser atribuído à presença de diferentes concentrações dos produtos¹¹.

$$RF = \frac{\text{distância percorrida pela substância}}{\text{distância percorrida pelo solvente}}$$

A investigação da presença de plastificante¹ no extrato de borracha é feita pelo Método 2 utilizando a análise IR dos depósitos de cor amarela nas placas cromatográficas. Observa-se (Tabela 3) que esses depósitos aparecem somente nas placas onde o plastificante está presente. A comparação do espectro IR obtido dos depósitos com o do plastificante confirma este fato (Fig. 2).

Conclui-se então que a técnica TLC-IR pode ser aplicada para separar e identificar antioxidantes e plastificantes em formulações conhecidas de borrachas de NR, e que a escolha adequada de condições possibilita a análise de outras formulações.

Referências Bibliográficas

- Dutra, R.C.L.; Howell, M.- Sempol - Brasil-França, Rio de Janeiro, IMA- UFRJ, (1988).
- Lussier, F.E. - Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, Toronto, CANADA, Paper n° 27, (1983).
- Hummel, D.O.; Scholl, F. - "Atlas of Polymer and Plastics Analysis", Verlag Chemie, Vienna, vol.III, (1981).
- Dutra, R.C.L.; Montenegro A.M. - CENPES, Rio de Janeiro, Anais vol 2, 519, (1987).
- Wake, W.C.; Tidd, B.K.; Loadman, M.J.R. - "Analysis of rubber -like polymers" 3^a ed, Applied Science Publishers, (1983).
- Collins, C.H.; Manfred, J.F.; Valente, A.L.P; Murta, A.L.M; Mc Nair, H.M.- Quimica Nova,46, (1983).
- Mc. Nair; Galhiane, M.S.; Lanças, F.M. - Revista de Química Industrial, 21.
- Brown, D.W.; Loucks.D.A. - Meeting of the Rubber Division American Chemical Society, Dallas, Texas, paper n° 68, (1988).
- Bruck, D. - Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, Dallas, Texas, paper n° 67, (1988).
- Sullivan, B; Kuhls, G.H.; Campbell, R.H. - Rubber Age, 41, (1976).
- Jouannet, D.- Publicação interna - École Nationale Supérieure des Industries du Caoutchouc (1986).
- Moehler, H.; Stegmayer, A.; Kaisersberger, E - Kaut. Gummi Kunst., 44, 4 , 369-72; 374-6; 378- 80, (1991).
- Laird, J.L.; Liolios, G. - Rubber World, 4, 13-14; 16 - 19, (1990).
- Rugo, G.; Urbani, M.; Barbattini, D.; Nastasi, C.; Orsi, M.; Poponessi, M. - Kaut. Gummi Kunst., 39, 3 , 216, (1986).

15. Jaroszynska, D.; Kleps, T.; Gdowska, T.- Polymery (Warsawa) 23, 10,(1978).
16. Nobushira, K.; Hirayanegi, S.; Nippon Gommu Kyokaiishi, 62, 1, 77 (1989).
17. Hausler, K.G.; Stanford, J.L.; Stepto, R.F.T. - J. Anal. Appl. Pyrolysis, 4, 287, (1988).
18. Morozova, A.I.; Goloshchekina, M.I.; Prom-st SUITET. KAUCHIKI, SKIN; Rezinstekhn, Izdelii, Moshva, 2, 29, (1984).
19. Morozova, A.I.; Nemerovets, L.A. - Kautch i Rezina, 4, 20,(1983).
20. Kretzschimar, H.J.; Tobisch, K.; Gross. D - Kaut. Gummi Kunst., 40 , 5 , 447, (1987).
21. Zinbo, M.; Skewes, L.M.; Theodore, A.N. - Journal of Applied Polymer Science, 835, (1990).
22. Sato, H.; Takeuchi, H.; Suzuki, S.; Tanaka, Y. - Makromol. Chem.; Rapid. Commun., J, 11, 719, (1984).
23. Petrova, T.F.; Ivanova, M.P.; Laphova, A.A. - Kautch i Rezina, 12, 29, (1983).
24. Ricordeau, Y.; Katzanevas, F., Caout. Plast., 60, 663, (1983).
25. Polter, N.M.; Mehta, P.K.S.; Wyzoski, M.G. - 123 rd meeting - Spring, Toronto, 9 - 13, paper n° 23, 23, (1983).
26. Sidwell, J.A.; Williamson, A.G. -Rubbercon 81, International Rubber Conference,Harrogate, 1,p C 8.1 -8.8 D12, PR I, (1981).
27. Gross, D.; Strauss, R. - Kaut. Gummi Kunst., 32, n° B.1, 18, (1979).
28. Gross, D.; Strauss,k - Kaut. Gummi Kunst., 29, n° 12, 741, (1976).
29. Plekhotkina, M.M.; Matveeva, V.M.; REutova, N.A., Kautch i Rezina, 1, 57, (1979).
30. Lattimer, R.P.; Harris, R.E.; RHee, C.K.; Schueten. H.R.- Rubber Chem. Technology, 61, 4, 639 - 57 (1988).
31. Lattimer, R.F.; Harris, R.E.; Ross., Doyle B.; Driem, H.E. - Rubber Chem. Technology, 57, 5, 1013, (1984).
32. Porter, L.E.- Rubber World, 189, 2, 35 - 59, (1983).
33. Scott, C.; Ishida. H.; Maurer, F.H.J.- J. Mater. Sci, 22, 11, 3963 - 73, (1987).
34. Kohoyama, M.; Miyaka T.; Masuda Y.; Yamagita F., Kobunshi Ronbun, 43, 12, 865, (1986).
35. International Organization For Standardization-(Geneva), 43, 3/9/84, (1984).
36. Williams, R.R. - 123rd Meeting, ACS, Rubber Div., Spring, Toronto, 9 - 13, paper 8, (1983).
37. Dutra, R.C.L.- Rapport de stage - IFOCA, France, (1988).
38. Mersch F.; Zimmer, R. - Kaut. Gummi Kunst., 39, n° 5 , 427, (1986).
39. Savasci, O.T.; Aysal, S.M. - J. Appl.Polym. Sci, 31, n° 7, 2157, (1986).
40. Davidson, R.G. - Polymer 85, Preprints for an International Symposium on Characterization and analysis of polymers, 11-14, Welbourne, 8, 15-7, (1985).
41. Craver, C.D. - Applied Polymer Science 2nd. Ed. ACS Symposium Series 285, Washington D C , 703-38 O12, ACS. Div of Polymeric Materials Science Eng. edited by Jan. R. W; Poehlein G.U., (1985).
42. Ovcharov, V.I.; Pikalov, V.L.; Bykov, M.U. - Kautch i Rezina, 20, (1985).
43. Byrne, C.A.; MAck, D.P.; Sloan. J.M. - 12 th meeting- Spring, Los Angeles, paper 13, 26, O12, ACS, Rubberm Div., (1985).
44. Schwuartz, N.V. - Gummi, Fasern, Kunshtat, 37, 6, 274, (1984).
45. Kostyuchenko, U.M.- Kautch i Rezina, 6, 24, (1984).
46. Morrel, S.H. - Eur. Rubb., J., 166, 2, 48, (1984).
47. Porter, L.E. - 123 rd meeting, Spring, Toronto, ACS Rubber Div., Paper 11. 51, O12 , ACS, Rubber Div., (1983).
48. Reepmeyer, J.C.; Juhl, Y.H. - J. Pharm Sci., 72, 11, 1302, (1983).
49. Pausch, J.B. - Analytical Chemistry, vol 54, n° 1, 89, (1983).
50. Yoda, R. - Nippon Gommu Kyokaiishi, 54, 11, 673, (1981).
51. Baker. K.M.; Chantrey, G.; Maue, D. - Kaut. Gummi Kunst., 33 , n° 3 , 175 - 81, (1980).
52. Magee, W.W. - Rept. ADA 06/016 , Microfiche FR 44, 915, (1979).
53. Anderson, M. - Elastomerics, 110, 10, 40, (1978).
54. Gross, D; Strauss, K. -. Kaut. Gummi Kunst., 30, n° 11, 811, (1977).
55. Protitova, J.; Pospisil, J. - Journal Chromatography, 92, 361, (1972).
56. Ishida, H.- Rubber Chemistry and Technology, 60, 497,(1987).