

DETERMINACIÓN DE CIERTAS AMINAS AROMÁTICAS DERIVADAS DE COLORANTES AZOICOS PRESENTES EN MATERIALES TEXTILES

L. Gelabert, G. Escobar, S. del Val

INTI Textiles

lgelabert@inti.gob.ar

INTRODUCCION

Los **Colorantes Azoicos** son de importancia para la industria textil. Su estructura química se caracteriza por la presencia del grupo **AZO (-R-N=N-R'-)** y de dos anillos aromáticos (R y R') que se conjugan con este para generar moléculas con alta absorbancia en el espectro visible.

Algunos de estos colorantes pueden ser absorbidos por el cuerpo humano y posteriormente, sufrir la ruptura reductiva de la unión azo dando lugar a la formación de aminas aromáticas. Estas aminas pueden ser alergénicas, cancerígenas o nocivas por lo cual se ha regulado a nivel mundial la utilización de estos colorantes, y se ha limitado el uso de aquellos que puedan generar alguna de las 22 aminas publicadas en la lista MAK⁽¹⁾ de sustancias peligrosas.

OBJETIVO

El objetivo principal es reproducir el método establecido por la norma UNE-EN 14362-1:2012 para la determinación de las 22 aminas aromáticas generadas a partir del clivaje reductivo de ciertos colorantes azoicos.

Una vez validado el método, se pretende la ampliación de la oferta tecnológica del centro INTI-Textiles y el establecimiento de mecanismos de control de productos textiles.

DESCRIPCIÓN

Se aplicó la norma **UNE-EN 14362-1:2012** para la “**Determinación de ciertas aminas aromáticas derivadas de colorantes azoicos**”. En ella se establecen los procedimientos de extracción de los colorantes, el clivaje de las uniones azo para generar las aminas, el proceso de purificación de las mismas y el porcentaje mínimo de recuperación para cada caso.

En un frasco con cierre hermético conteniendo 17 mL de solución Buffer Citrato pH=6 precalentado a 70°C, se agregaron 2 mL de una solución de 15 µg/mL de cada una de las 22 aminas reguladas más anilina y 1,4-fenilendiamina, todas ellas de grado analítico. Se agitó manualmente y se llevó a estufa a 70°C durante 30 min. Pasado este tiempo, se

adicionaron 3 mL de solución de ditionito de sodio (200 mg/mL), se agitó energicamente y se llevó nuevamente a estufa a 70°C por otros 30 min. Posteriormente, el frasco se enfrió a temperatura ambiente, se agregaron 0,2 mL de NaOH 10% y se transfirió a una columna de tierras diatomeas (Merck, EXTrelut NT 20).

Se dejó absorber por 15 min y se eluyó con 80 mL de MTBE (metil-t-butil éter). El extracto orgánico se concentró en evaporador rotatorio sin llegar a sequedad y se llevó a un volumen final de 2 mL con MeOH.

El análisis de esta solución se realizó mediante HPLC utilizando un cromatógrafo Agilent 1260 con detector de arreglo de diodos (240 nm; 280 nm; 305 nm; 380 nm). Se utilizó una columna Eclipse Plus C18 (3,5 µm; 100 x 4,6 mm) termostatazada a 32°C y se eluyó con el sistema descrito en la Tabla 1.

F. Móvil A: MeOH; F. Móvil B: 0,68 g dihidrógenofosfato de potasio en 1000 mL de agua + 150 mL de MeOH.

Tabla 1: Gradiente de Elución

Tiempo (min)	F. Móvil A (%)	Flujo (ml/min)
0,00	7	0,6
22,50	55	0,6
27,50	100	0,6
30,50	100	0,95
30,51	100	2,0
31,00	100	0,6

La comprobación del método se realizó sometiendo una mezcla de las aminas al proceso de clivaje reductivo y posterior purificación y se contrastó contra la misma solución sin tratar. Se obtuvo el siguiente cromatograma mostrado en la Figura 1.

Para la evaluación de los porcentajes de recuperación se utilizaron los valores de área de cada amina obtenidos a 240 nm. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

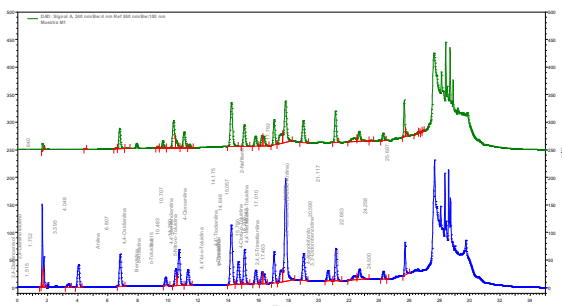


Figura 1: Cromatograma a 240 nm. Solución de Calibración (azul) y Solución de Calibración sometida al proceso de clivaje reductivo y extracción (verde)

Tabla 2:

Nº	Aminas Analizadas en la Solución Estándar	Recuperación (%)	Recuperación Mínima Solicitada (%)
	1,4-fenilendiamina	13	---
1	2,4-diaminoanisol ⁽³⁾	0	20
2	2,4-diaminotolueno ⁽⁴⁾	0	50
	Anilina	59	70
3	Benzidina ⁽⁵⁾	74	70
4	o-anisidina ⁽⁵⁾	43	70
5	4,4'-oxidianilina ⁽⁵⁾	83	70
6	o-toluidina ⁽⁵⁾	110	50
7	4-cloroanilina	76	70
8	5-nitro-o-toluidina ⁽⁶⁾	0	----
9	4,4'-metilendianilina	69	70
10	p-cresidina	76	70
11	o-dianisidina	90	70
12	4,4'-bi-o-toluidina	107	70
13	4,4'-tiodianilina	82	70
14	2-naftilamina	43	70
15	4-cloro-o-toluidina	81	70
16	2,4,5-trimetilanilina	0	70
17	4,4'-metilendi-o-toluidina	95	70
18	4-aminobifenilo	88	70
19	3,3'-diclorobenzidina	99	70
20	4-aminoazobenceno ⁽⁷⁾	0	---
21	4,4'-metilen-bis-(2-cloroanilina)	100	70
22	o-aminoazotolueno ⁽⁸⁾	0	---

⁽³⁾ 2,4-diaminoanisol: No se obtienen los porcentajes de recuperación pedidos por la Norma debido a la pobre estabilidad de ésta amina.

⁽⁴⁾ 2,4-diaminotolueno: No se obtienen los porcentajes de recuperación pedidos por la Norma debido a la pobre estabilidad de ésta amina.

⁽⁵⁾ Se observa corrimiento en los tiempos de retención en estas señales.

⁽⁶⁾ 5-nitro-o-toluidina: Se reduce durante el procedimiento, generando 2,4-diaminotolueno.

⁽⁷⁾ 4-aminoazobenceno: Se reduce durante el procedimiento, generando Anilina y 1,4-fenilendiamina.

⁽⁸⁾ o-aminoazotolueno: Se reduce durante el procedimiento, generando o-toluidina y 2,4-diaminotolueno.

RESULTADOS

Por medio de HPLC-DAD se ha logrado la separación e identificación de las 22 aminas reguladas. También se han conseguido resultados satisfactorios al aplicar los procesos de extracción y clivaje de los colorantes. Sin embargo, en algunos casos, se han obtenido factores de recuperación inferiores a los establecidos. Estos resultados se atribuyen, entre otras cosas, a la pobre estabilidad de ciertas aminas durante el proceso de purificación, a las condiciones del método utilizado para la concentración y a las demoras que se producen entre paso y paso hasta el momento de la separación y cuantificación⁽²⁾. El valor de recuperación mayor al 100% obtenido para la o-toluidina se debe a que esa amina recibe el aporte del clivaje del o-Aminoazotolueno. En el caso de 4,4'-bi-o-toluidina se observa un incremento en la incertidumbre de la cuantificación debido a las dificultades de integración, ya que en el cromatograma se observan múltiples señales provenientes de la degradación de alguna de las aminas.

CONCLUSIONES

En función de los resultados obtenidos, se comprobó que el 2,4-diaminoanisol y el 2,4-diaminotolueno son extremadamente sensibles a las condiciones utilizadas en la técnica⁽²⁾. Debido a que para algunas aminas no se han obtenido los resultados esperados, se considera que es necesario seguir avanzando en el desarrollo del método analítico para corregir algunos procesos que se encuentran fuera de control, como la evaporación y la variación del tiempo de retención de algunas señales. Asimismo, se considera que debido al elevado costo de las columnas de tierras diatomeas utilizadas para la purificación, es necesario llevar a cabo un análisis comparativo reemplazando este proceso por una extracción líquido/líquido.

BIBLIOGRAFÍA

(1) Lista MAK (maximum workplace concentration) de sustancias peligrosas emitida por el German Senate Committee for Testing of Occupational Hazardous Substances.

(2) Norma **UNE-EN 14362-1:2012** para la "Determinación de ciertas aminas aromáticas derivadas de colorantes azoicos".