



Desarrollo de método para verificar la estructura química de catalizadores de polimerización de uso regulado

Ivo Hardmeier, Marta Calatayud

Email cequipe@inti.gov.ar

INTRODUCCIÓN

La demanda de verificación de la composición química de diversas materias primas industriales de uso regulado es motivo de una constante búsqueda en el sentido de detectar, desarrollar y aplicar los métodos que mejor respondan a esa realidad.

Para considerar la aprobación de un producto polimérico que se pretende usar en contacto con bebidas alcohólicas la legislación vigente exige el examen de estructura química de cada uno de los componentes de la formulación.

Entre éstos la de los catalizadores de polimerización a base de octoatos metálicos del presente trabajo.

En el caso de los octoatos de calcio y de cinc la determinación de longitud y ramificación de la cadena alifática se realiza por Resonancia Magnética Nuclear de Protón (^1H NMR). El problema surge al aplicar este procedimiento al estudio de catalizadores a base de octoato de cobalto por la dificultad para analizar el espectro de baja resolución resultante, debida al efecto paramagnético del cobalto.

Con el objeto de caracterizar la estructura química orgánica de este tipo de catalizadores, sin realizar tratamientos separativos previos, se aplicaron experimentos NMR de carbono 13 (^{13}C NMR) con transferencia de polarización.

EXPERIMENTAL

Materiales y Métodos

Residuos secos provenientes de las siguientes materias primas originales en solución diluída:

- Octoatos de sodio y de potasio
- Octoatos de calcio y de cinc
- Octoato de cobalto

Se registraron los espectros NMR de soluciones de cada uno de los residuos secos anteriores en un equipo Bruker Avance DPX 400, a 400 MHz para protón.

A otra porción de octoato de cobalto se le aplicaron métodos separativos, previos al examen por NMR de protón, con el objeto de comparar con el resultado inicial (directo) atribuido al "efecto cobalto".

Resultados:

Fig. 1 Octoato de sodio y potasio

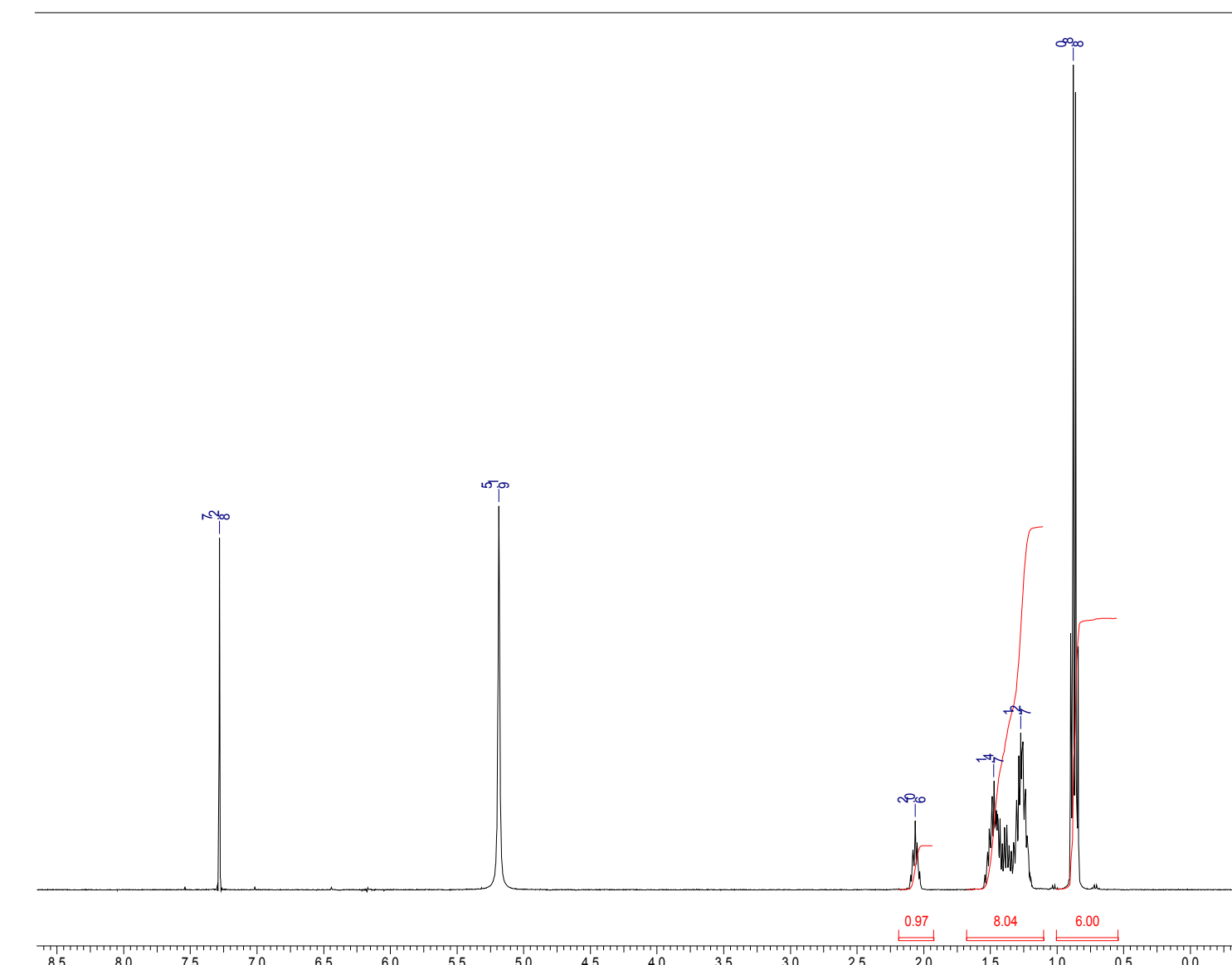


Fig. 2 Octoato de cinc y calcio

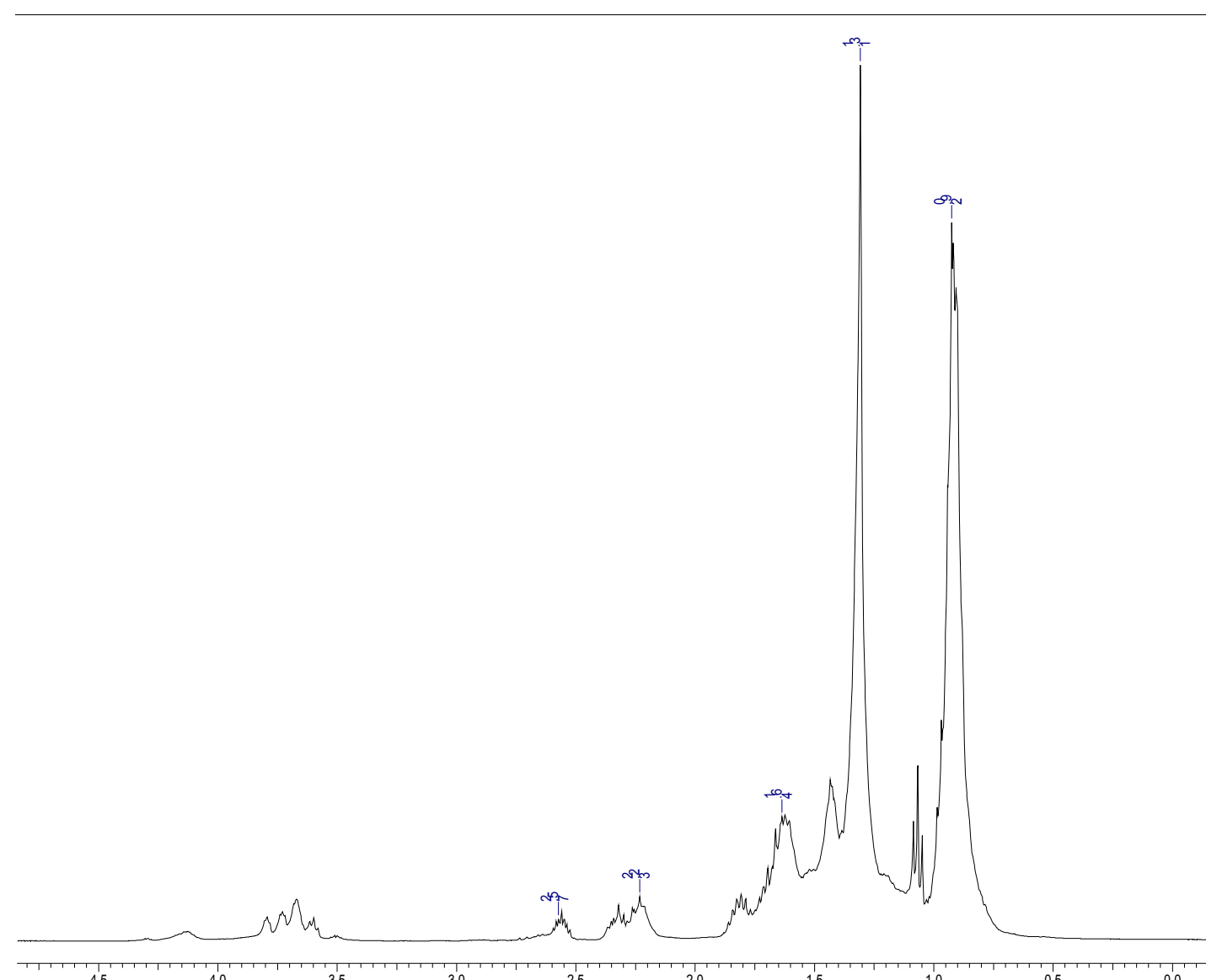


Fig. 3 Octoato de cobalto directo

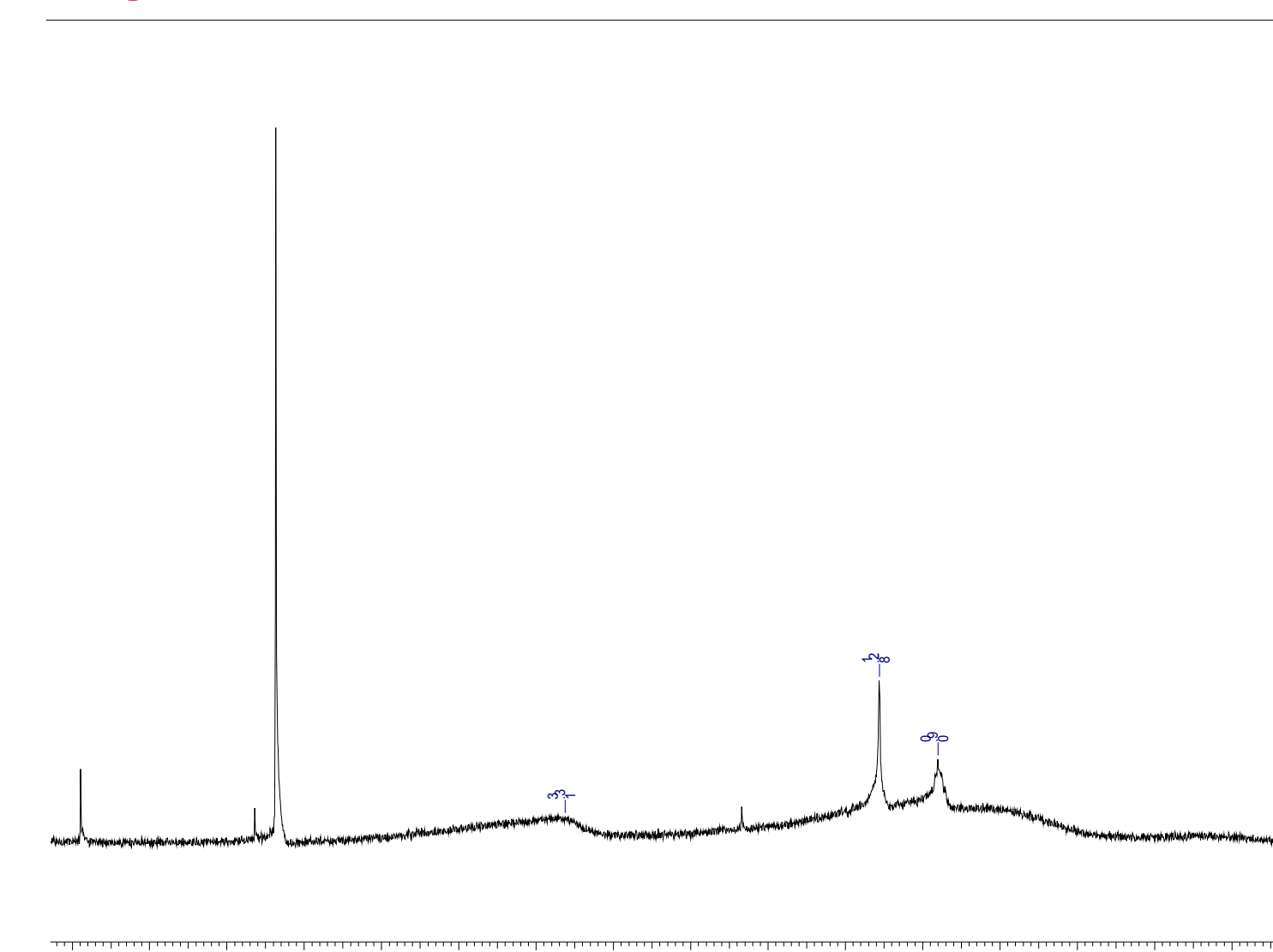
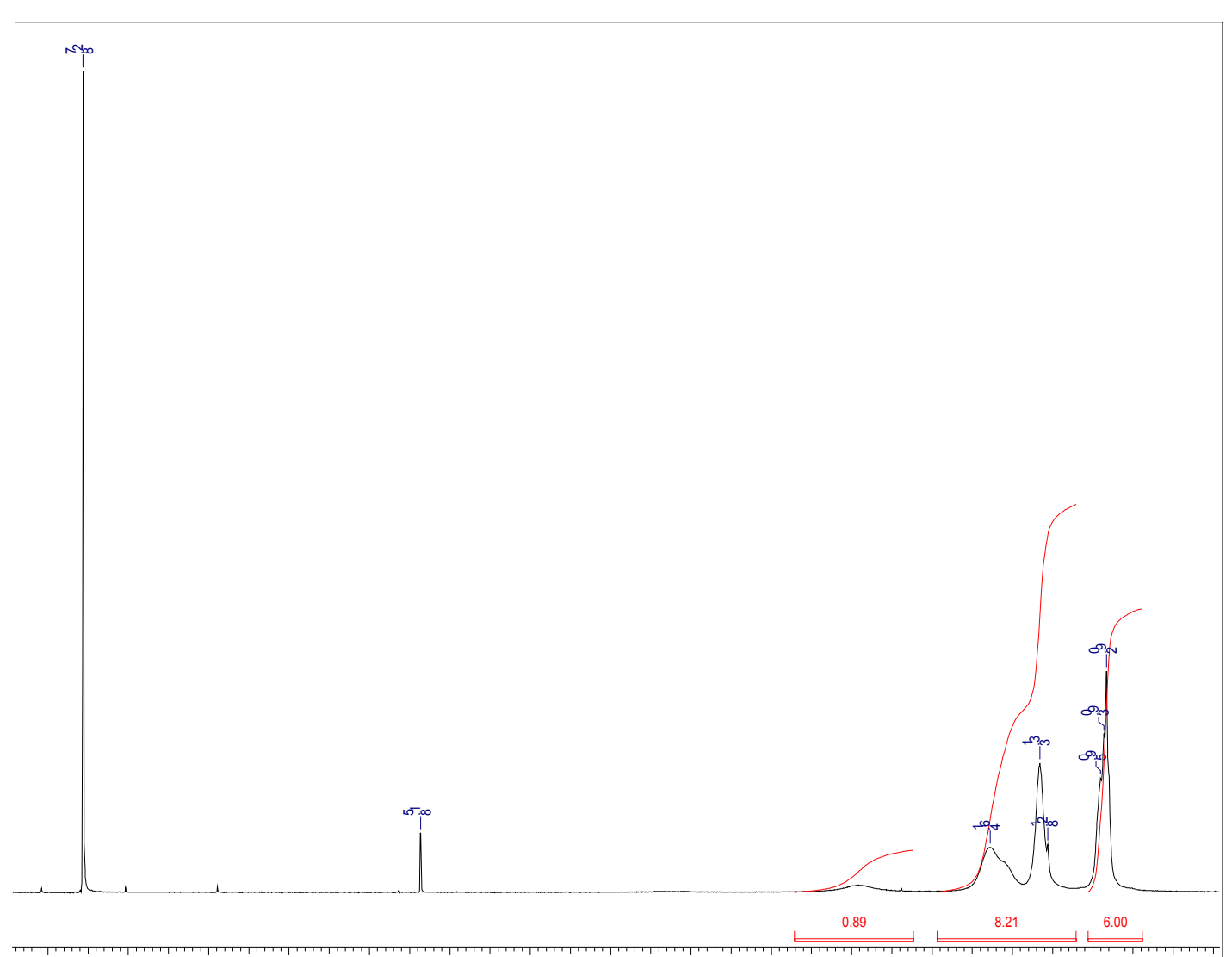


Fig. 4 Fracción orgánica del Octoato de cobalto



La Figura 4 corresponde al ^1H NMR del ácido octoico separado del octoato de cobalto.

Los espectros ^{13}C NMR de los octoatos metálicos catalizadores, con la aplicación de uno de los experimentos de transferencia de polarización (DEPT 135), se presentan en las figuras 5 y 6.

Fig. 5 Octoatos de cinc y calcio DEPT 135

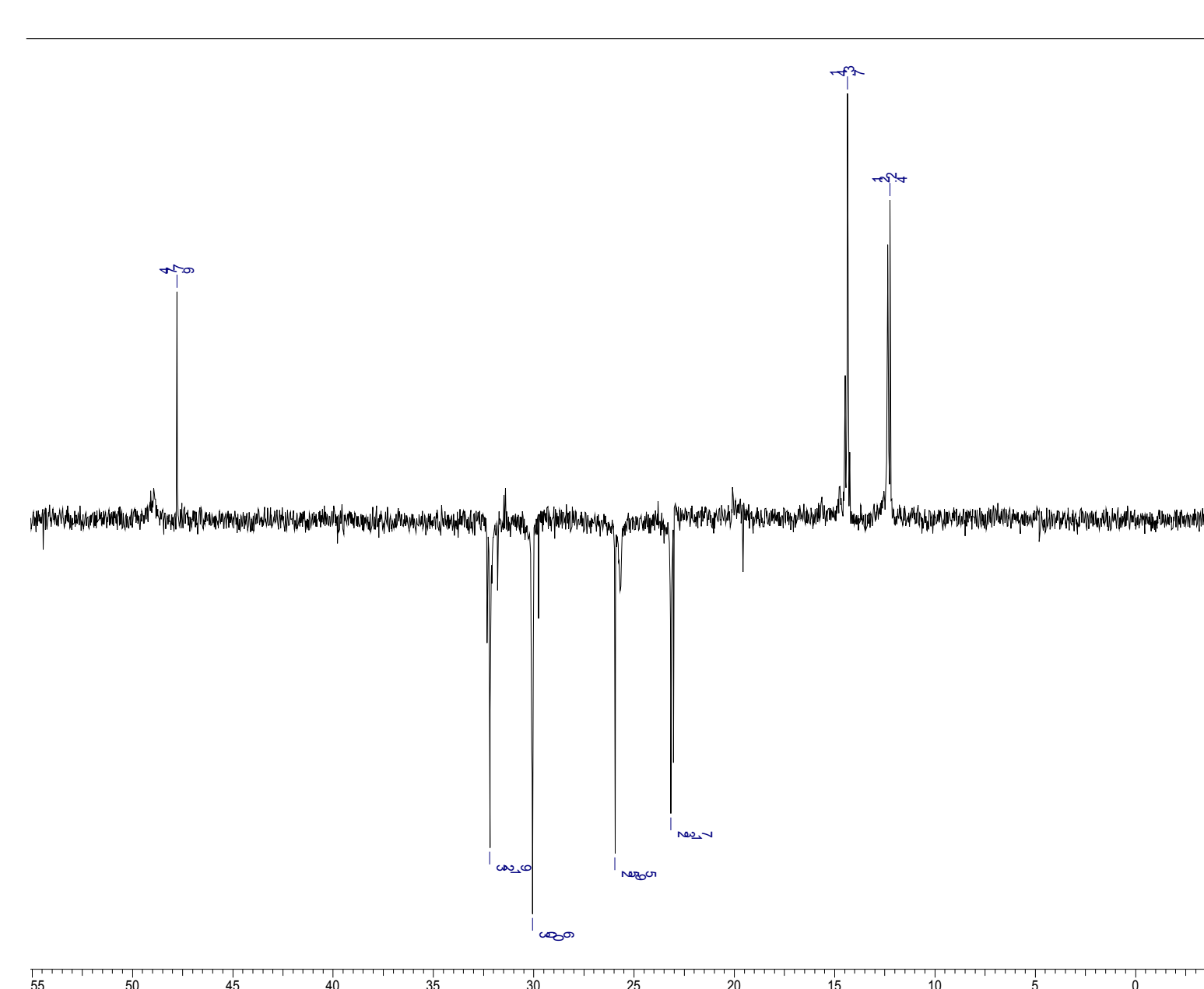
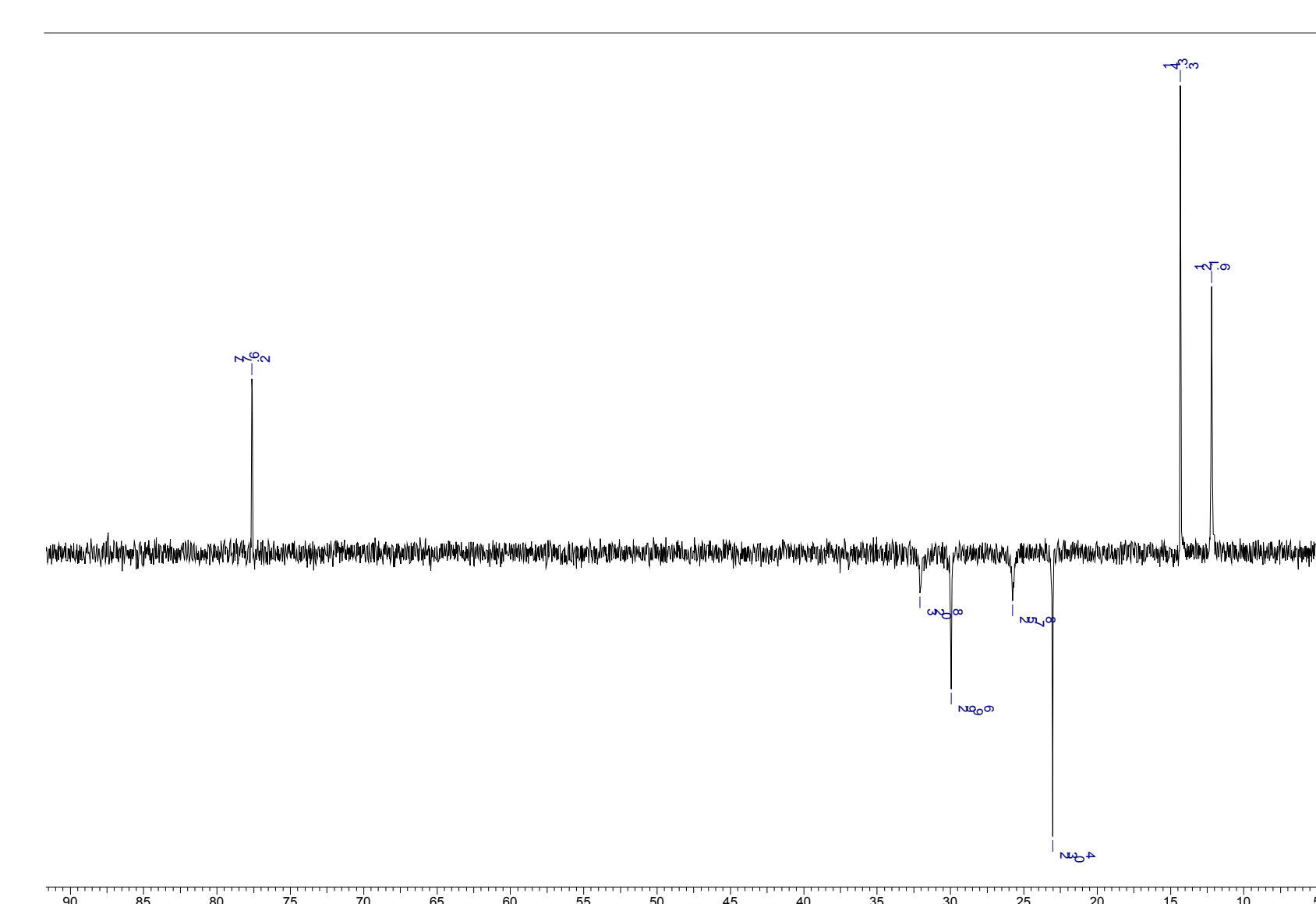


Fig. 6 Octoato de cobalto DEPT 135



DISCUSION

De los cálculos en base a la integración de áreas del espectro ^1H NMR se verifica la estructura 2-etil hexoato para octoatos alcalinos (Fig.1).

En forma similar es posible detectar porciones de esta misma estructura en los espectros correspondientes a octoatos de cinc y de calcio (Fig.2), con interferencia sobre señales de cadena por hidrocarburos alifáticos, presentes en la formulación. Estos últimos pueden eliminarse por tratamientos separativos previos al análisis por NMR.

Con la aplicación de los experimentos de transferencia de polarización (DEPT) presentados se logra detectar y verificar en cada caso la estructura de interés, evitando el uso de tratamientos separativos previos (Fig. 4) que pueden introducir errores además de la consiguiente demora en la respuesta. Si bien se aplicaron DEPT a 45° y a 90° el de 135° , por las características de fase de las señales del espectro, permite corroborar rápidamente la estructura ramificada a detectar (Fig. 5 y 6).

De este modo se comprobó la correspondencia entre la estructura química estudiada y la declarada para catalizadores a base de octoato de cobalto, salvando el obstáculo de la baja resolución inicial.

En el caso de las sales de cinc y calcio se utilizó esta metodología para corroborar la estructura 2-etil hexoato detectada parcialmente por ^1H NMR.

Referencias

- Código Alimentario Argentino y Anexos Mercosur. Normativa Instituto Nacional de Vitivinicultura, 1998.
- Pavia D., Lampman and G., Kriz G., Introduction to Spectroscopy, 1996.
- Cohen Addad J. P., Progress in NMR, **25**, Parts 1-3, 1993.
- Breitmaier E. and Voelter W., Carbon 13 NMR Spectroscopy, 1987.
- Derome A., Modern NMR Techniques for Chemistry Research, 1987.
- Urbanski J., Czerwinski W., Janica K., Majewska F. and Zowall H., Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and Plastics, 1977.