

# Desarrollo de un método analítico por espectrofotometría ultravioleta visible para la determinación de zirconio en catalizadores homogéneos tipo metallocenos para la polimerización de olefinas

Ángel Morillo\*, Juan Chirinos, Dарmenia Ibarra, Tamara Rajmankina  
y Álvaro Parada

Laboratorio de Polímeros, Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias,  
Universidad del Zulia, Apartado 526, Maracaibo 4001-A, Venezuela

Recibido: 29-04-03 Aceptado: 20-02-04

## Resumen

Se desarrolló un método analítico para la determinación del contenido de zirconio en catalizadores homogéneos empleando la técnica de espectrofotometría ultravioleta visible (UV-Vis). Se empleó el anaranjado de xilenol como el reactivo acomplejante del zirconio. Los espectros UV-Vis en la zona de 350-650 nm de las soluciones digeridas de los catalizadores presentaron una estrecha similitud con las soluciones patrones de zirconio. Con la finalidad de comparar los resultados obtenidos se determinó el contenido de Zr por plasma acoplado inductivamente (ICP). Se encontraron desviaciones estándar relativas promedios para UV-Vis e ICP de 1,95 y 2,75%, respectivamente. La exactitud del método desarrollado de UV-Vis, se evaluó mediante estudios de recuperación siendo el valor promedio de  $99,5 \pm 0,9\%$  ( $n=5$ ). Los límites de detección para UV-Vis e ICP fueron 0,049 y 0,027 mg/L, respectivamente. Los resultados obtenidos por UV-Vis presentaron una buena correlación lineal ( $r= 0,995$ ) con los encontrados por ICP, siendo la ecuación de la recta  $y=0,84x+1,61$ . El estudio comparativo (ANOVA) evidenció que no existen diferencias significativas ( $P=0,05$ ;  $n=18$ ) entre ambas técnicas.

**Palabras clave:** Catalizadores homogéneos; determinación de zirconio; UV-Vis; ICP.

## Development from an analytic method for ultraviolet visible spectrometer for the determination of zirconium in catalytic homogeneous type metallocenos for the polimerization of olefins

### Abstract

An analytic method for determination of zirconium using in homogeneous catalytic UV-Vis spectrometer technique was developed. Xilenol orange was used as zirconium complexing. The UV-Vis spectrum of catalytic digested solution in the 350-650 nm zone presented close similarities to the zirconium standards solutions. The Zr content was determined by ICP in

\* Autor para la correspondencia. E-mail: morilloa@hotmail.com.

order to compare the results. The relative standard deviation were 1.95 and 2.75 for UV-Vis and ICP, respectively. The bias of the UV-Vis developed method was evaluated by recovery study founding a recovery mean of 99.50.9 ( $n=5$ ). The detection limit for UV-Vis and ICP were 0.049 and 0.027 mg/L respectively. The obtained results for UV-Vis presented a good lined correlation ( $r=0.995$ ) with those found by ICP being the equation line  $y=0.84x+1.61$ . The comparative study (ANOVA) showed that there are not significant differences ( $P=0.05$ ;  $n=18$ ) between both techniques.

**Key words:** Determination of zirconium; homogeneous catalysts; UV-Vis; ICP.

## Introducción

Para la polimerización de olefinas existen actualmente dos grandes grupos de catalizadores: los heterogéneos y los homogéneos. Los heterogéneos Ziegler-Natta convencionales están formados básicamente por  $TiCl_4$  soportado sobre  $MgCl_2$ , mientras que los homogéneos, de introducción más reciente, en su mayoría corresponden a compuestos organometálicos tipo metalocenos de titanio, zirconio y hafnio, principalmente (1-7). Tanto los catalizadores heterogéneos, como los homogéneos requieren ser activados en el momento de la polimerización con cocatalizadores a base de alquilos de aluminio o metilaluminoxano (MAO) en relaciones molares apropiadas de metal activo y el aluminio del cocatalizador para obtener los mejores resultados en la polimerización. De aquí que se requiere conocer la concentración del metal activo en los precursores catalíticos a fin de establecer las relaciones óptimas de Al/M a utilizar en el momento de iniciar el proceso de polimerización (1,6-8).

Para la determinación del contenido de Ti en los catalizadores heterogéneos en la literatura se reporta la utilización de diferentes técnicas (9-11), siendo la espectrofotometría de UV-Visible, UV-Vis, la más usada (9).

En el caso de los catalizadores homogéneos a base de metalocenos de Zr, la técnica usualmente reportada en la literatura para la determinación del contenido de este metal ha sido la ICP (12-14). Una de las desventajas de esta técnica es el alto costo de los análisis motivados a los elevados costos del equipo.

Por otro lado, se conoce el uso de la técnica de UV-Vis para determinación de Zr en muestras de agua de ríos e industriales (15, 16), resinas (17) y acero (18). Los reactivos acomplejantes más utilizados para la determinación espectrofotométrica de zirconio han sido la alizarina, rojo de alizarina (15, 16) y anaranjado de xilenol (18), siendo este último el que ha presentado mejor sensibilidad. Otras ventajas de este reactivo es su alta solubilidad en agua y habilidad de formar complejos con el zirconio en soluciones ácidas.

Esta investigación tuvo como objetivo el desarrollo de un método analítico por UV-Vis para la determinación del contenido de Zr en los complejos organometálicos tipo metalocenos, que es una línea de investigación reciente en nuestro laboratorio, en la que se han encontrado resultados muy prometedores (19).

Así mismo se reporta la determinación del contenido de zirconio en catalizadores homogéneos tipo metalocenos empleando la técnica de ICP. Se estudió la reproducibilidad en diferentes rangos de concentración y se establecieron correlaciones experimentales entre ambas técnicas para establecer criterios analíticos de conveniencia de una técnica respecto a la otra.

## Materiales y Métodos

### Materiales

Todo el material se colocó en remojo en una solución acidificada de  $H_2O/HNO_3$  en relación 3:1 durante 24 horas, se enjuagó con  $H_2O$  destilada y se secó. El  $H_2SO_4$  fue su-

ministrado por EM Science. El anaranjado de xilenol y el  $H_2O_2$  grado analítico fueron suministrados por la Merck. El patrón acuoso de zirconio de 1020 mg/L fue suministrado por Aldrich.

### Metodología

Los patrones acuosos de zirconio se prepararon mediante las diluciones necesarias de estándares de 500 y 100 mg/L de Zr obtenidas de una solución de 1020 mg/L.

Para la digestión de las muestras de los catalizadores se utilizó con algunas modificaciones el procedimiento descrito por Majeed y Khan (18), que se detalla a continuación: se agregaron 200  $\mu$ L del catalizador respectivo disuelto en tolueno en vasos de precipitado de 250 mL, provistos de vidrio de reloj, se adicionaron 30 mL de agua destilada, 0,5 mL de  $H_2O_2$  al 30 % v/v y 0,5 mL de  $H_2SO_4$  concentrado y se llevaron a digestión a 90°C por 2 horas. Las soluciones digeridas se dejaron enfriar y luego se transfirieron a matraces aforados de 25 mL. Los vasos de precipitados y vidrios de reloj utilizados en la digestiones se lavaron con pequeñas y sucesivas porciones de agua destilada. Las lavadas se recogieron en los matraces respectivos. Estas soluciones fueron divididas en dos replicas iguales para ser analizadas por UV-Vis e ICP.

Para la determinación colorimétrica se trasvasaron 10 mL de las soluciones digeridas a matraces volumétricos de 25 mL y se añadieron 2,2 mL de  $H_2SO_4$  (1,6 mol/L) y 2 mL de anaranjado de xilenol (0,05% p/v en HCl 0,01 mol/L). Estos matraces se aforaron con agua destilada y se dejaron en reposo por 10 minutos para permitir la revelación completa del color. Las muestras preparadas de esta manera fueron analizadas en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 2S. Las concentraciones de estas muestras se calcularon tomando la altura de pico a 550 nm de un promedio de diez lecturas y empleando el método de la curva de calibración a diferentes rangos de concentración. Los barridos espectrales se tomaron a 60 nm/min y la resolución fue de 0,1 nm.

Las lecturas por ICP se realizaron mediante aspiración directa de las soluciones digeridas en un espectrofotómetro de plasma acoplado inductivamente marca Perkin Elmer, modelo optima 3000 XL, a una longitud de onda de 364 nm. Estas mediciones se realizaron bajo las condiciones analíticas recomendadas por el fabricante: flujo de argón en el plasma de 15,0 L/min; auxiliar de 0,5 L/min y nebulizador de 0,8 L/min con aplicación de energía de 1300 W.

### Resultados y Discusión

Para cuantificar la cantidad de zirconio presente en los catalizadores por UV-Vis se empleó el anaranjado de xilenol como reactivo cromogénico debido a su alta sensibilidad y selectividad (18). El complejo de zirconio/anaranjado de xilenol es estable de 10 a 30 minutos después de su preparación. Por otro lado, se recomienda evitar el empleo de concentraciones altas de anaranjado de xilenol debido al aumento de la absorbancia, posiblemente por la formación de complejos con la relación estequiométrica diferente a 1:1. En este trabajo se utilizó la concentración del anaranjado de xilenol de 0,05 %, recomendada por Majeed y Khan (18).

En la Figura 1 se presentan los espectros de absorción UV-Visible de los patrones acuosos de zirconio de diferentes concentra-

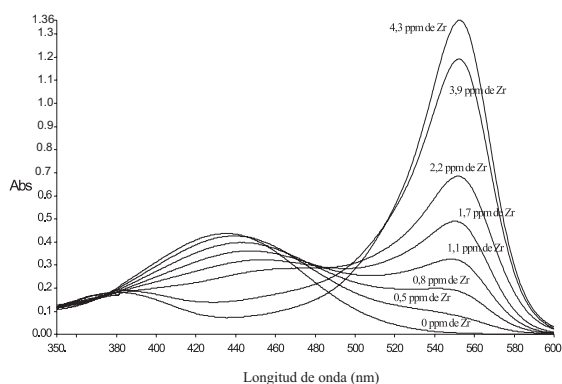


Figura 1. Espectros de absorción UV-Vis de patrones de zirconio.

ciones en la zona entre 350 y 600 nm. Se observan dos bandas de absorción para cada espectro: una entre 400-490 nm con un máximo en 440 nm, característica del anaranjado de xilenol y otra entre 535-555 nm con un máximo en 550 nm, producida por la absorción del complejo formado entre el zirconio y el anaranjado de xilenol (18).

En la Figura 2 se muestran los espectros de absorción UV-Vis de diferentes muestras de catalizadores, tomadas en las mismas condiciones instrumentales empleadas para los estándares acuosos, y un patrón de Zr, donde se evidencia el comportamiento similar para el patrón y para las muestras. Así mismo, no se observan absorciones de fondo que interfieran con la señal del analito de interés.

El adecuado tratamiento de los catalizadores para obtener igualdad de matrices y la conversión del zirconio presente en las muestras a la especie absorbente de zirconio se evaluó por el método de adición estándar, donde las pendientes de las curvas de calibración y de adición estándar no presentaron diferencias significativas (*t* de student,  $P=0,05$ ;  $n=5$ ). Esto demostró que el análisis estuvo libre de interferencias de matriz.

Además, se comprobó la igualdad de matrices y la total conversión del zirconio presente en las muestras a la especie absorbente de zirconio calculando la absorptividad molar de un patrón de 4,35 ppm de Zr y de las muestras de catalizadores como se muestra en la Tabla 1. Las muestras presentan absorptividades muy cercanas a la del patrón con un porcentaje de error menor al 5 %, lo cual confirma la formación de la misma especie absorbente.

En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos, referidos como desviación estándar relativa (RSD), entre corrida (de una misma muestra) y entre muestra (diferentes alícuotas preparadas de una misma muestra). La precisión alcanzada entre muestra por UV-Vis e ICP, fue menor al 5%, encontrándose RSD promedio de 1,95 y 2,75%, respectivamente.

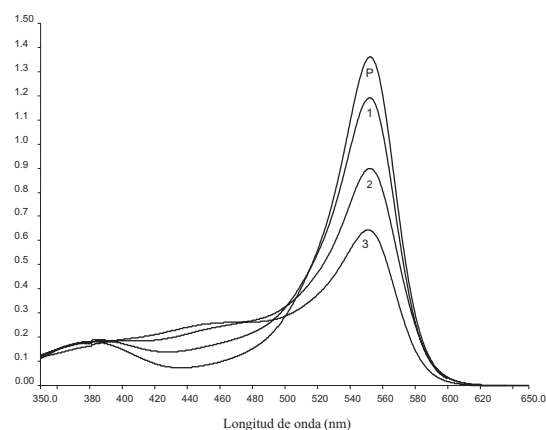


Figura 2. Espectros de absorción UV-Visible del patrón acuoso de zirconio (P) de mayor concentración y de las soluciones 1,2,3 de los catalizadores digeridos.

La exactitud del método para la determinación de zirconio por UV-Vis se probó mediante un estudio de recuperación, como se muestra en la Tabla 3. Se obtuvo un valor medio de recuperación de zirconio de  $99,83 \pm 0,9\%$ .

En la Tabla 4 se muestran los límites de detección, la desviación estándar relativa y el rango dinámico lineal de trabajo encontrados para la determinación de zirconio. El rango dinámico lineal de trabajo encontrado para ICP (0,049-97,92 mg/L) se extiende a niveles de concentración más altos que el encontrado para la UV-Vis (0,027- 4 mg/L), sin embargo la técnica de UV-Vis presenta un menor límite de detección.

La correlación lineal encontrada entre los promedios de la concentraciones de zirconio obtenidos por ICP y UV-Vis, mostrada en la Figura 3, fue óptima con un  $r=0,995$  siendo la ecuación de correlación  $Y=0,84 X + 1,61$ , ( $P=0,05$ ;  $n=18$ ).

Al comparar ambas técnicas para la determinación de zirconio en este tipo de catalizadores, encontramos que tanto ICP como UV-Vis son suficientemente sensibles, exactas y precisas y pueden ser aplicadas en la determinación de zirconio. El método por

Tabla 1  
Concentración y absorptividad molar de un patrón (P) de 4,36 mg/L y de las muestras de catalizadores a una longitud de onda máxima de 550 nm

Muestra	Concentración mg L <sup>-1</sup>	$\epsilon$ cm <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> L	Error %
P	4,36	28179,64	-
1	3,86	27991,34	0,66
2	3,44	27819,44	1,27
3	2,96	27579,36	2,13
4	2,18	26888,97	4,58

Tabla 2  
Estudio de precisión en las determinaciones de Zr por UV-Vis e ICP en muestras de catalizadores homogéneos tipo metallocenos

Muestra	Promedio	Entre corridas		Entre muestras	
	X (mg/L)	SD ( $\mu$ g/L)	RSD (%)*10 <sup>3</sup>	SD (mg/L)	RSD (%)
1A	13,41	0,1	0,70	0,64	4,79
2A	20,96	0,2	0,95	0,16	0,80
3A	20,88	0,4	1,91	0,51	2,48
4A	123,75	0,3	0,24	1,30	1,05
5A	181,28	0,4	0,22	1,10	0,60
1B	9,92	0,1	1,00	0,25	2,58
2B	16,27	0,1	0,61	0,32	1,96
3B	16,33	0,1	0,61	0,45	2,77
4B	105,26	0,8	0,76	4,89	4,64
5B	173,61	0,7	0,40	3,15	1,81

A:UVvis; B:ICP.

Tabla 3  
Estudio de recuperación de Zr adicionado a muestras de catalizadores homogéneos tipo metallocenos

Muestra	Zr adicionado (mg/L)	Zr esperado (mg/L)	Zr encontrado (mg/L)	Zr recuperado (%)
1	0,12	0,580	0,575	99,13
2	0,24	0,700	0,697	99,51
3	0,36	0,820	0,827	100,85

Tabla 4  
Figuras de méritos de parámetros analíticos de las técnicas de ICP y UV-Vis para la determinación de zirconio en soluciones acuosas

Técnica	LD mg L <sup>-1</sup>	R.S.D. %	R.L.T. mg L <sup>-1</sup>	r
ICP	0,049	1,95	0,049-97,92	0,9999
UV-Vis	0,027	2,75	0,027-4	0,9998

LD: límite de detección (3). RSD%: reproducibilidad como Desviación Estándar Relativa. RLT: Rango Lineal de Trabajo. r: coeficiente de regresión lineal.

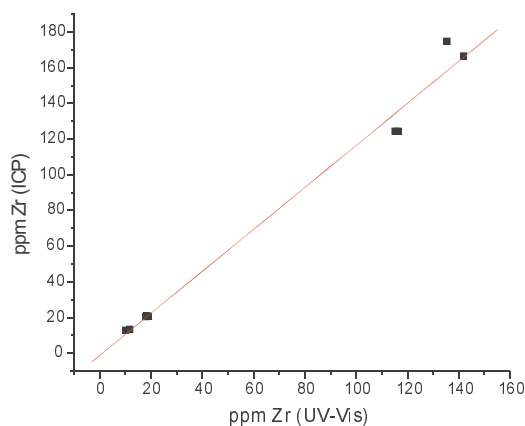


Figura 3. Correlación entre las concentraciones de zirconio en diferentes catalizadores determinadas por ICP y por UV-Vis.

UV-Vis es una alternativa analítica para la determinación de zirconio, debido a que los niveles de concentración de zirconio en estos catalizadores se ubican en el rango lineal de trabajo para UV-Vis.

### Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo indican que la espectrofotometría de absorción UV-Visible permite la determinación del contenido de zirconio en catalizadores homogéneos tipo metalocenos con una alta precisión y exactitud.

Al comparar la utilidad de las dos técnicas empleadas para la determinación de zirconio en este tipo de catalizadores, encontramos que, a pesar de que ambas son apropiadas, la técnica de UV-Vis es más económica.

### Agradecimientos

Al Consejo Científico y Humanístico de La Universidad del Zulia (CONDES) por el apoyo financiero para esta investigación. Al Lic. Oscar Sánchez (PEQUIVEN-Venezuela) por su colaboración en la determinación de zirconio por ICP. A los Doctores Roberto Bauza y Marinela Colina por sus aportes en la discusión de este trabajo.

### Referencias Bibliográficas

- DUSSEAULT J., HSU CH. **J.M.S.-REV Macromol Chem Phys** C33(2): 103-145, 1993.
- SCHMIDT R., ALT H., **J Organometallic Chem** 621: 304-309, 2001.
- DIAS M., LOPES D., GRAFOV A., **J Mol Cat** 185: 57-64, 2002.
- OLABISI O., ATIQUULLAH M., KAMINSKY W. **J.M.S.-REV Macromol Chem Phys** C37(3): 519-554, 1997.
- JORDAN R.F. **Advances in Organometallic Chemistry** 32: 325-387, 1991.
- GÖTZ CH., RAU A., LUFT G. **J Mol Cat** 184: 95-110, 2002.
- CHIRINOS J., RAJMANKINA T., PARADA A., CIARDELLI F. **Macromol Chem Phys** 201: 2581-2585, 2000.
- CHIRINOS J., RAJMANKINA T., MORILLO A., IBARRA D., ARÉVALO J., PARADA A. **Macromol Chem Phys** 203: 1501-1508, 2002.
- CHIRINOS J., GUARENAS A., CHIRINOS A., RAJMANKINA T., PARADA A. **Ciencia** 6(3): 182-190, 1998.



10. SOGA K., KAMINACA M., **Macromol rapid commun** 15: 593-600, 1994.
11. SOGA K., KIM H., SHIONO T. **Macromol Chem Phys** 195: 3347-3360, 1994.
12. SOGA K., UOZUMI T., KAJI E., SCHNEIDER M. **Macromol Chem Phys** 198: 2899-2905, 1997.
13. QUIJADA R., ROJAS R., NARVÁEZ A., ALZADORA L., RETUERT J., RABAGLIATI F. **Applied Catálisis A** 166: 207-213, 1998.
14. SILVA A., COSTA M., DE SANTA MARÍA L., MENEZES S., COUTINHO. **Progress and Development of Catalytic Olefin Polymerization** Technology and Education Publishers, Tokyo (Japón), pp. 204-213, 2000.
15. HERNANDEZ J., MORENO B., GUTIERREZ L. **Anal Chim Acta** 175: 345-348, 1985.
16. LOPEZ R., CALLEION M., GUIRA A. **Anal Chim Acta** 192: 119-124, 1987.
17. PERALTA P., CORNEJO L., MARETTI M., WALTER J. **Talanta** 44: 811-816, 1997.
18. MAJEED A., KHAN M. **Anal Chim Acta** 192: 125-128, 1987.
19. IBARRA D. **Síntesis y actividad de catalizadores tipo metaloceno amino sustituido para la polimerización de olefinas** (Trabajo Especial de Grado). La Universidad del Zulia, Maracaibo (Venezuela), p 52, 2001.