

Retenciones en fase sólida de mezclas de derivados feniluretanos de alcoholes polietoxilados

Mónica Arias¹, Bélgica Bravo², Gerson Chávez² y Roberto Bauza^{1*}

¹Laboratorio de Instrumentación Analítica, Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia. ²Laboratorio de Petroquímica y Surfactantes, Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia. Apdo. Postal 526. Maracaibo, Venezuela.

Recibido: 24-02-06 Aceptado: 18-05-07

Resumen

La carencia de un grupo cromóforo en la estructura del alcohol polietoxilado no permite la detección de estos compuestos en técnicas espectrométricas UV-visible. Por consiguiente, es necesario derivatizarlos para su absorción en el espectro UV-visible con algún agente cromóforo, en este caso con fenilisocianato para producir los feniluretanos. Su aislamiento de matrices acuosas u orgánicas por extracción en fase sólida (SPE) es un interesante modo de tratamiento para posterior estudio en separaciones analíticas. En este trabajo se presenta un estudio preliminar de extracciones selectivas de feniluretanos con número de óxido de etileno (EON) de 4 a 18, por medio del empleo de SPE en fase normal (sílice, amino y ciano) y reversa (ciano y octadecilsilano). Las muestras estudiadas presentaron porcentajes de retención elevados en soportes de fase normal (> 80%), con mayores retenciones en el sorbente amino (88,44% para el fenil uretano de EON 4), mientras el fenilisocianato se retuvo en mayor proporción en el soporte de sílice (58,7%). El método resultó reproducible (RSD < 3,7%) y lineal ($r^2 \approx 0,99$) en el intervalo de concentraciones y a las condiciones planteadas para el estudio de los feniluretanos, por lo que SPE puede resultar una alternativa de extracción selectiva en el tratamiento preliminar de este tipo de analitos.

Palabras clave: Alcoholes polietoxilados; concentración; extracción en fase sólida; feniluretanos.

Retentions in solid phase of phenylurethane derivatives mixtures of polyethoxylated alcohols

Abstract

The absence of a group chromophore in the structure of the polyethoxylated alcohol does not allow the detection of these compounds in UV-visible-spectrometric techniques. Therefore, it is necessary derivatizing for their absorption in the UV-visible spectrum with some chromophore agent, in this case with phenylisocyanate to produce phenylurethanes. Isolation from waters or organic samples by extraction in solid phase (SPE) is an interesting treatment way for further evaluations in analytical separations. In this work a preliminary study of selective extractions of phenylurethanes is presented with number of ethylene oxide (EON) of 4 at 18, by SPE in normal (silica, amino and cyano) and reverse (cyano and octyldecylsiloxane) phases. It

* Autor para la correspondencia. E-mail: rbauza7@cantv.net. Telf. +58 261 7598154

was observed high retention in supports of normal phase (> 80%), with more retentions in the bed amino (88.44 % for derivatives of EON 4), while the phenylisocyanate residue was retained in more proportion in the silica support (58.7%). The method was reproducible (RSD <3.7%) and lineal ($r^2 \approx 0.99$) in the interval of concentrations for the SPE conditions. Therefore, SPE would be an alternative of selective extraction in the preliminary treatment of this analyte type.

Key words: Polyethoxylated alcohol; phenylurethanesolid; preconcentrationphase extraction.

Introducción

En la actualidad pocos métodos analíticos están exentos de métodos de tratamiento de muestra. Más del 80% del tiempo total de análisis se consume en el tratamiento y adecuación de la muestra para propósitos posteriores, que generalmente involucran análisis instrumental. En este sentido, el binomio de la química de reacciones orgánicas – química analítica (como es el caso de esta investigación), introduce retos considerables al momento de estudiar las posibles interferencias analíticas que pueden desarrollarse durante la reacción: esto es, la formación de co-productos, el excedente de reactivo derivatizante, entre otros.

Las muestras estudiadas, fenil uretanos (Figura 1), provienen de la reacción de derivatización de surfactantes no-iónicos (alcoholes polietoxilados) con el fenil isocianato (Figura 1), reacción ampliamente empleada y documentada en la literatura para el estudio de este tipo de surfactantes con técnicas de detección convencionales luminiscentes (1-3). Cabe destacar que esta reacción debe llevarse a cabo en fase orgánica siendo la presencia de agua indeseable por la formación inmediata de co-productos (4). Es por tanto, menester involucrar la exclusividad de una fase orgánica y aislar el surfactante cuando se encuentre en aplicaciones acuosas. Para ello se pueden diseñar distintas estrategias analíticas empleando diversas técnicas de adecuación de muestra encontrándose a la vanguardia las técnicas de extracción en fase sólida (SPE) (5-8) y la

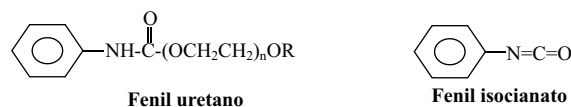


Figura 1. Estructuras de los compuestos estudiados. Donde n es el número de unidades etoxiladas con un rango de 4–18.

microextracción en fase sólida (SPME) (9, 10) ampliamente reportadas en la literatura.

Al igual que otras técnicas de tratamiento, la SPE y SPME son empleadas para mejorar la detección (concentrar), mejorar la selectividad del estudio, o para cambios de fase de la muestra (fase acuosa a fase orgánica), empleando cartuchos o fibrillas con empaques similares a las columnas cromatográficas. Ambas técnicas pueden ser empleadas tanto en fase normal, fase reversa e intercambio iónico dependiendo del sorbente que constituya el cartucho o fibrilla (5, 11).

En relación a la extracción de surfactantes no-iónicos polietoxilados diversas técnicas han sido empleadas desde extracción soxhlet (12), extracción líquida (13), SPE (14-16) y SPME (17).

El objetivo fundamental de este trabajo fue estudiar la retención de derivados fenil uretanos y del fenil isocianato en soportes de SPE tanto para fase normal como para fase reversa, a fin de contribuir con el tratamiento de muestras previo al estudio cromatográfico de los mismos, estableciendo un método que permita separar el excedente de reactivo

derivatizante de la muestra de interés, fenil uretanos.

Materiales y Métodos

Reactivos y Equipos

Las muestras estudiadas fueron alcoholes polietoxilados de procedencia industrial (Etoxil-Zulia) con valores nominales (según el productor) de número de óxido de etileno (EON): 4, 10 y 18. Para la obtención del fenil uretano se utilizó fenil isocianato 98% (v/v) de la Merck (CAS: 10-22-26-34-42) como agente derivatizante.

Para los estudios de retención SPE se emplearon cartuchos clásicos SPE de 1 mL de la Water corporation, con rellenos de sílice (SiOH), y de fase enlazada tales como: amino (NH₂), ciano (CN) y octadecilsilano (C₁₈). Se emplearon como solventes de extracción metanol (MeOH) y acetonitrilo (ACN), grado HPLC de la Merck.

El seguimiento cromatográfico se llevó a cabo en un cromatógrafo líquido modular marca Waters, compuesto por un inyector universal modelo U6K, controlador de solventes modelo 600, distribuidor de solventes cuaternario, detector de arreglo de fotodiodos (PDA), modelo 996, computador PC 5500 con software Millenium, versión 2.0, columna cromatográfica Lichrocart-NH₂ de 25 cm x 3,9 mm DI con partículas de 5 μm de marca Merck. Para la fase móvil se emplearon los siguientes solventes: n-heptano, cloroformo, MeOH, todos grado HPLC de la Merck.

Reacción de derivatización

El derivado fenil uretano se obtiene de la reacción del alcohol polietoxilado con el fenil isocianato. Para la reacción se colocó en un vial 500 mg/L de alcohol con 800 mg/L de fenil isocianato y 1 mL de ACN, en un baño termostático a 60°C por 90 min. Los derivados obtenidos se diluyeron a 100 X en el solvente empleado para el acondicionamiento del soporte SPE, n-heptano para los soportes de fase normal y metanol para los de fase

reversa. Las soluciones de los derivados obtenidos se adicionaron a soportes de SPE de fase normal (SiOH, NH₂ y CNFN) y de fase reversa (C₁₈ y CNFR) y luego se inyectaron al HPLC, para evaluar la retención de los compuestos estudiados en estos sistemas.

Estudios de retención en soportes SPE

La extracción de los compuestos estudiados por SPE se realizó en tres pasos consecutivos, como se indica a continuación:

- Primer paso (acondicionamiento del soporte): los soportes SPE empleados en este estudio se acondicionaron con cuatro proporciones de 1 mL cada una de solvente, n-heptano para los soportes en fase normal, y MeOH para los soportes en fase reversa, utilizando una jeringa de 10 mL, con la finalidad de remover cualquier impureza y asegurar la máxima retención del compuesto.
- Segundo paso (introducción de muestra): la solución muestra se introdujo al soporte y el excedente se recolectó en un vial. Los extractos se inyectaron (10 μL) al HPLC, evaluándose de esta forma el volumen de corte (breakthrough volume) del derivado feniluretano en los soportes.
- Tercer paso (desorción de la muestra): los analitos retenidos en los soportes de SPE fueron eluidos con tres alícuotas de 1 mL cada una de isopropanol, MeOH y ACN, de estos extractos se tomaron alícuotas de 10 L para inyectarlas al cromatógrafo líquido, y evaluar la desorción del compuesto.
- En todos los casos, las condiciones cromatográficas para el estudio fueron: fase estacionaria de amino de 5 μm, como fase móvil 82/8/10% v/v n-heptano/cloroformo/MeOH con flujo constante de 1 mL/min.

Tratamiento de datos

Las muestras se inyectaron en un intervalo de concentración de 100 a 1000 mg/L.

Para el cálculo de la linealidad se tomaron los valores obtenidos para cada una de las inyecciones realizadas, se graficó la absorción del compuesto a medida que se incrementaba la concentración de la muestra extraídas en el soporte de SPE. La reproducibilidad del método se evaluó a través del cálculo de la desviación estándar relativa (RSD, $n = 3$).

Resultados y Discusión

Retención de derivados fenil uretanos

El orden de retención de los derivados fenil uretanos y el fenilisocianato en los soportes SPE estudiados se estableció comparando los porcentajes de retención y la conducta cromatográfica de cada compuesto durante el estudio, partiendo que la muestras tratadas con las condiciones de reacción y sin pasar por los cartuchos SPE representan el 100%.

En la Figura 2, se observa la mayor retención de los derivados fenil uretanos con EON 4, 10 y 18, en soportes de fase normal. Este comportamiento esta asociado, en principio, a la afinidad polar entre la muestra y el sorbente. Los tres derivados estudiados, presentaron valores elevados de retención en el sorbente amino, mayores al 80 % del valor de su concentración inicial. (como se muestra en la Tabla 1). Este comportamiento indica que la retención de los compuestos en este tipo de fases estacionarias no sólo esta asociada a la afinidad polar, también esta relacionada con los procesos de partición o adsorción establecidos, y las posibles interacciones entre la muestra y el sorbente (5, 6), como se observa en la Figura 3.

En fases estacionarias amino los hidrógenos libres de la superficie del sorbente se encuentran en mayor proporción que en fases estacionarias de sílice (Figura 1) lo que ocasiona un incremento en el número de interacciones (puentes de hidrógeno) entre los pares electrónicos libres del fenil uretano (nitrógeno y oxígeno carbonílico) y los hidrógenos libres del sorbente, contribuyendo a

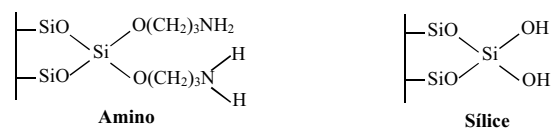


Figura 2. Estructura de algunas fases estacionarias enlazadas empleadas en el estudio.

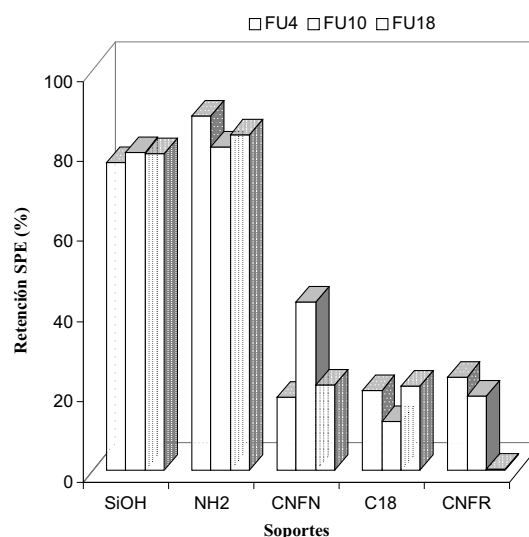


Figura 3. Retención de los fenil uretanos de EON 4 (FU4), 10 (FU10), y 18 (FU18) en soportes SPE de fase normal y reversa. SiOH= Sílice, NH₂= Amino, CNFN= Ciano fase normal, C18= Octadecilsilano, CNFR= Ciano fase reversa, FU4= Fenil uretano EON 4, FU10= Fenil uretano EON 10, FU18= Fenil uretano EON 18.

la elevada retención de los compuestos (7, 18). Esto explicaría el orden de retención de los fenil uretanos en los soportes SPE estudiados amino>sílice, siendo el sorbente sílice más polar que el sorbente amino.

Los planteamientos formulados para la retención de los compuestos estudiados en sorbentes de fase normal, se corrobora en la Figura 4 debido a que los fenil uretanos presentan menor porcentaje de desorción en el sorbente amino, razón por la cual es neces-

Tabla 1^a
Retenciones de las mezclas de poliuretanos en los sorbentes en fase normal y reversa.

| Compuesto | Porcentaje de retención de muestra | | | | | Porcentaje de desorción de muestra | | | | |
|------------------|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | SiOH | NH2 | CNFN | C18 | CNFR | SiOH | NH2 | CNFN | C18 | CNFR |
| FU4 | 76,76 | 88,44 | 18,35 | 20,02 | 23,10 | 17,68 | 13,35 | 33,26 | 70,01 | 75,36 |
| FU10 | 79,42 | 80,55 | 41,95 | 12,11 | 18,44 | 25,61 | 21,32 | 36,24 | 84,72 | 70,06 |
| FU18 | 79,05 | 83,62 | 21,28 | 21,10 | 0,40 | 15,28 | 13,32 | 89,95 | 65,48 | 65,23 |
| Fenil isocianato | 53,03 | 19,99 | 47,73 | 11,30 | 12,02 | 46,29 | 93,29 | 73,50 | 52,24 | 54,01 |

^a Abreviaturas como se indican en la Figura 3.

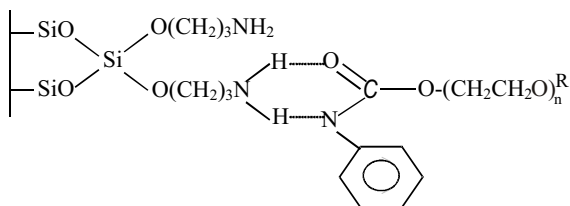


Figura 4. Posibles interacciones intermoleculares establecidas entre el sorbente amino del soporte SPE y una molécula de fenil uretano.

rio aumentar la polaridad de la fase extractante, de MeOH a ACN.

La desorción de los fenil uretanos estudiados de sorbentes SPE se realizó con solventes de elevada polaridad (MeOH y ACN) debido a las polaridades de los compuestos para recuperar en su totalidad la muestra cargada a los mismos. Hasta los momentos existen diversos reportes donde se emplea MeOH y/o ACN para la adecuada desorción de muestras polares de sorbentes de fase normal y reversa (15,16, 19, 20).

Retención del fenil isocianato

La solución de fenil isocianato (tratada a las condiciones experimentales de reacción), mostró un comportamiento de retención distinto al observado para los derivados fenil uretanos, a pesar de retenerse mayor-

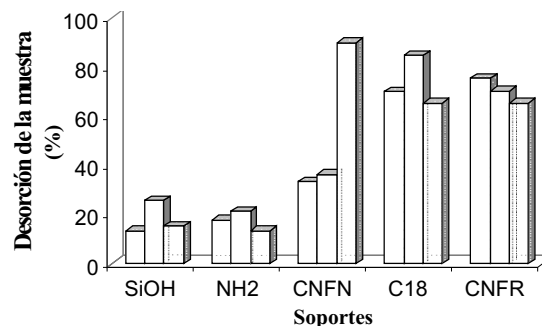


Figura 5. Desorción de los fenil uretanos estudiados en fase normal y reversa. Abreviaturas como se indican en la Figura 3.

mente en los soportes de fase normal, el sorbente que presenta mayor porcentaje de retención para la muestra es el de sílice (58,7%). En todos los casos estudiados los porcentajes de retención para la muestra fueron menores al 60% como se muestra en la Figura 5. Al comparar las estructuras de los compuestos estudiados (Figura 1) se observa que el fenil uretano posee mayor cantidad de pares electrónicos libres, lo que permite que la molécula establezca más interacciones con la estructura del sorbente, a diferencia del fenil isocianato.

El porcentaje de desorción del fenil isocianato es efectivo en todos los soportes estudiados (Figura 5), lo que indica que las interacciones entre este compuesto y los

sorbentes SPE son débiles en comparación con las establecidas por los derivados fenil uretanos.

Figuras de méritos

Para corroborar la efectividad del método se evaluó la linealidad en un intervalo de concentraciones para la muestra (100, 500, 800, 1000 mg/L), las concentraciones se seleccionaron pensando en futuras aplicaciones, en las cuales la concentración de la muestra se encuentra por debajo de los 1000 mg/L (sistemas trifásicos, aguas residuales). En la Tabla 2, se muestran los resultados obtenidos para cada una de las muestras. Los valores calculados muestran una tendencia lineal en cada uno de los casos, lo que indica que el rango de concentraciones es permisible para el estudio de estas muestras por SPE. La precisión y reproducibilidad del método fueron examinadas a diferentes niveles de concentración de muestra. Como se observa en la Tabla 2, en cada uno de los casos los RSD se encuentran por debajo del 4%, el método planteado es reproducible en el intervalo de concentraciones y a las condiciones planteadas para el estudio. Se observa que a medida que aumenta el EON de la muestra se incrementa el RSD lo que podría atribuirse al mayor número de compuestos que intervienen en el análisis, partiendo de que las muestras analizadas son mezclas de compuestos que presentan una distribución Gaussiana, es decir, a medida de aumenta el EON se incrementa la complejidad de la muestra y por tanto del estudio.

Conclusiones

La SPE resulta una alternativa sencilla y rápida para el tratamiento de muestras derivadas de tipo fenil uretanos, permitiendo la purificación de este tipo de muestras provenientes de una reacción previa al análisis cromatográficos, con técnicas de detección convencionales luminiscentes.

Tabla 2

Figuras de méritos para el método propuesto.

| Compuesto | Linealidad (r^2) | Reproducibilidad (%)* |
|----------------------|----------------------|-----------------------|
| Fenil uretano EON 4 | 0,9977 | 1,8 |
| Fenil uretano EON 10 | 0,9951 | 2,6 |
| Fenil uretano EON 18 | 0,9803 | 3,7 |

* Desviación estándar relativa (RSD; $n = 3$).

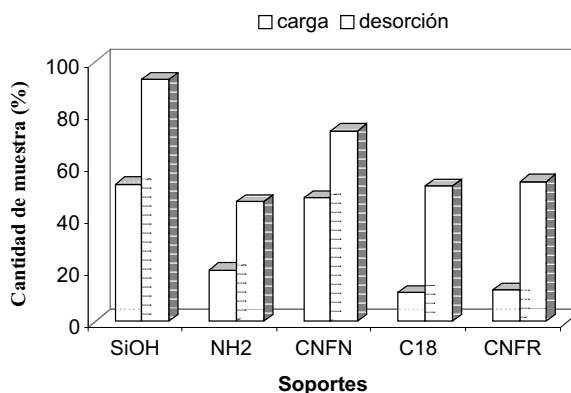


Figura 6. Retención y desorción del fenil isocianato para fase normal y reversa. Abreviaturas como se indican en la Figura 3.

La marcada diferencia en comportamiento de retención para los compuestos estudiados en soportes de SPE permite la extracción de fenil uretanos contenidos en una matriz con fenil isocianato.

Los perfiles de retención observados para cada uno de los derivados fenil uretanos estudiados fue mayor al 80% en soportes de amino, lo que conlleva a pensar que las retenciones en este tipo de sorbentes, no solo son debidas a la afinidad polar entre compuestos, también influyen las interacciones establecidas entre la muestra y el sorbente.

El método resultó reproducible (RSD < 3,7%) y lineal ($r^2 \approx 0,99$) al intervalo

de concentraciones y a las condiciones plan-teadas para el estudio de los fenil uretanos, resultando una alternativa viable para el tratamiento de este tipo de muestras.

Agradecimiento

Los autores agradecen a la División de Investigación de la Facultad Experimental de Ciencias por el financiamiento para reali-zar este trabajo (FDI-02-02) y al Consejo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia (CONDES) por el financiamiento otorgado (CC-0367-04 y CC-0368-04).

Referencias Bibliográficas

1. ALLEN M.C., LINDER D.E. *J Am Oil Chem Soc* 58: 950-957, 1981.
2. MISZKIEWIEZ W., SZYMANOWSKI J. *Critical Rev Anal Chem* 25: 203-246, 1993.
3. SCHMITT T., ALLEN M., BRAIN D., GUIN K., LEMMEL D., OSBURN Q. *J Am Oil Chem Soc* 67:103-109,1990.
4. SHRINER R., HERMANN C., MORRIL T., CURTIN D., FUSON R. *The systematic identification of organic compounds*, Seventh edition, Wiley, New York (USA), pp. 314-318, 1997.
5. MORRIS Z., KISER R. *Solid phase extraction for sample preparation*, Baker, Firth edition. Technical report, New York (USA), pp.122-157, 1988.
6. THURMAN E.M., MILLS M.S. *Solid-phase extraction*, Firth edition, Wiley, New York (USA), pp. 384-387, 1998.
7. FRITZ J.S. *Analytical solid-phase extrac-tion*, Second Edition, Wiley, New York (USA), pp. 209-210, 1999.
8. POOLE C., GUNATILLEKA A., SETHURAMAN R. *J Chromatogr A* 885: 17-39, 2000.
9. LORD H., PAWLISZYN J. *J Chromatogr A* 902: 17-63, 2000.
10. DEAN J.R. *Extraction methods for environ-mental analysis* Firth edition, Wiley, Chich-ester (England), pp. 240-243, 1998.
11. MAJORS R. *LCGC North America* 20: 1098-1113, 2002.
12. MARCOMINI A., GIGER W. *Anal Chem* 59: 1709-1715, 1987.
13. GIGER W., BRUNNER P., SCHAFFNER C. *Sci-ence* 225: 623-625, 1984.
14. SCULLION S., CLENCH M., COOKE M., ASHCROFT A. *J Chromatogr A* 733: 207-216, 1996.
15. CASTILLO M., MARTINEZ E., GINEBREDA A., TIRAPU L., BARCELO D. *Analyst* 10: 1733-1739, 2000.
16. VERDÚ A., CAMPINS F., HERRAEZ R. *Ana-lyst* 10: 1683-1688, 2001.
17. ARANDA R., BURK R. *J Chromatogr A* 829: 401-406, 1998.
18. RIZOV I., DOULIS A. *J Chromatogr A* 922: 347-354, 2001.
19. FLETCHER P., ANDREW K., FORBES S., WORSFOLD P. *Anal Chem* 75: 2618-2625, 2003.
20. POOLE S., POOLE C. *Analyst* 6: 1733-1738, 1995.