
DISTRIBUCIÓN DE OLIGÓMEROS EN NONILFENOLES OXIETILENADOS.

M.C. Gutiérrez *), M. Crespi **)

0.1 Resumen.

Se determinó la distribución de óxido de etileno en nonilfenoles oxietilenados por cromatografía líquida (H.P.L.C.) mediante el empleo de una columna Radial-Pak B, un gradiente de elución y un detector de ultravioleta-visible (longitud de onda de detección = 275 nm).

A partir de las áreas de los picos cromatográficos, aplicando el correspondiente factor de corrección, se calculó el porcentaje de cada oligómero.

0.2 Summary. *DISTRIBUTION OF OLIGOMERS IN ETHOXYLATED NONYLPHENOLS.*

The ethylene oxide distribution of ethoxylated nonylphenols was determined by liquid chromatography (HPLC) with a Radial-Pak B column, a gradient elution and an UV-visible detector (detection wavelength = 275 nm).

The content of each adduct was calculated from the area of chromatographic peaks, by applying the corresponding correction factor.

0.3 Résumé. *DISTRIBUTION DES OLIGOMÈRES DANS LES NONYLPHÉNOLS OXYÉTHYLÉNÉS.*

La distribution de l'oxyde d'éthylène dans les nonilphénols oxyéthylénés a été déterminée par chromatographie en phase liquide (HPLC) avec une colonne Radial-PaK B, un gradient d'éluion et un détecteur UV-visible (longueur d'onde de détection = 275 nm).

Le pourcentage de chaque adduct a été calculé a partir des surfaces des pics chromatographiques, en appliquant le facteur de correction correspondant.

*) Dña. M^a del Carmen Gutiérrez Bouzán. Licenciada en C. Químicas. Colaboradora de Investigación, Laboratorio de Control de la Contaminación Ambiental y Secretaria de este Instituto.

**) Dr. Ing. Martín Crespi Rosell. Catedrático de "Química Textil" en la Esc. Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial de Terrassa y Jefe del Laboratorio de Control de la Contaminación Ambiental

1. INTRODUCCIÓN

En la bibliografía se han propuesto diversos métodos cromatográficos para la determinación de la distribución de oligómeros en tensioactivos no iónicos oxietilenados.

Tanto el empleo de la cromatografía en capa fina como el de cromatografía de gases resulta muy laborioso; el primero requiere un proceso de desarrollo múltiple y el segundo tiene que recurrir a una derivatización previa que transforme los oligómeros en compuestos volátiles (1).

Ambas técnicas han sido desplazadas por la cromatografía líquida (HPLC) que, en el caso de los nonilfenoles, permite cuantificar, de forma rápida, cada uno de los oligómeros mediante un detector de absorción ultravioleta (2).

Los tensioactivos no iónicos que no presenten absorción en esta región del espectro, también se pueden determinar por HPLC, efectuando previamente una derivatización que permita el empleo de un detector fluorimétrico, muy sensible y selectivo (3).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Método analítico

El equipo cromatográfico empleado es un sistema HPLC "Waters" que dispone de un detector de UV-visible (longitud de onda variable) y de un módulo de compresión radial donde se coloca la columna Radial-Pak B de paredes flexibles.

La detección se llevó a cabo a 275 nm, ya que los nonilfenoles presentan un máximo de absorción a esta longitud de onda (figura 1).

Se seleccionó el gradiente representado en la figura 2, basado en el empleo de los siguientes eluyentes a un flujo de 3 ml / minuto:

- Eluyente A: DMSO:CHCl₃: Heptano, en la relación 3:10:87, que se prepara mezclando previamente y con agitación, el dimetilsulfóxido con el cloroformo; se añade posteriormente el heptano, manteniendo la agitación.

- Eluyente B, que es una mezcla de dimetilsulfóxido y cloroformo en la proporción 3:97.

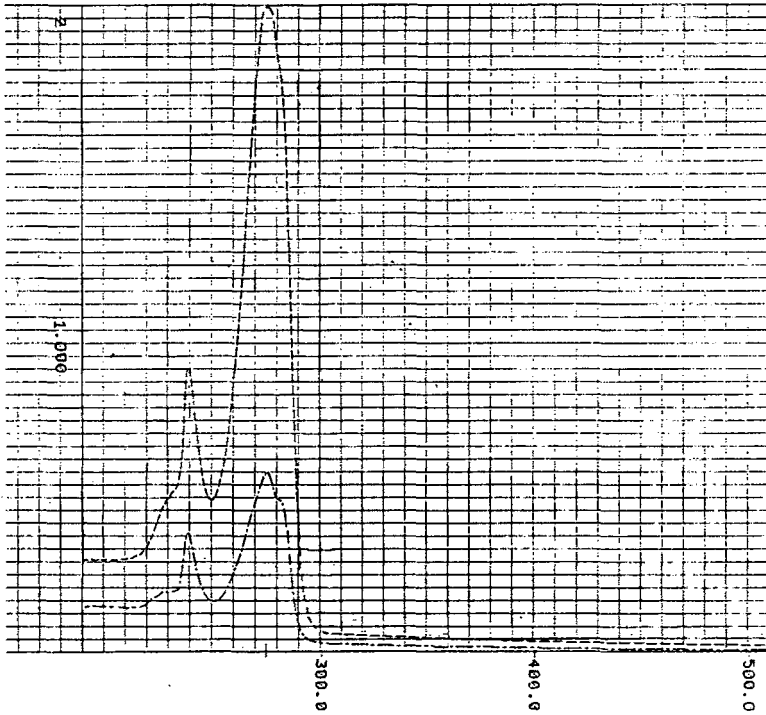


Fig. 1.- Espectro ultravioleta-visible de
---- nonilfenol 0,02 % en cloroformo
- - - - nonilfenol oxietileno 0,02 % en cloroformo

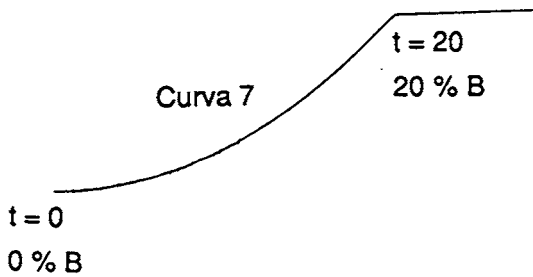


Fig. 2.- Gradiente cromatográfico
(0 % B --- 20 % B, Curva,7, 20 minutos, F= 3 ml/min)

Las disoluciones de nonilfenol se prepararon en cloroformo a concentraciones comprendidas entre el 1 y el 10 %, dependiendo del nº de moles de óxido de etileno promedio contenidos en la molécula de tensioactivo.

Para la preparación de los eluyentes y de las disoluciones se emplearon reactivos Carlo Erba, de calidad apropiada para HPLC.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Siguiendo el método analítico indicado, se obtuvieron los cromatogramas de las Figuras 3 y 4, correspondientes a dos muestras de nonilfenol oxietileno comercial (muestra 1 y muestra 2, respectivamente).

Se comprobó, por adición de un patrón, que el primer pico de la serie (tiempos de retención 5.00 y 4.96) corresponde al nonilfenol sin óxido de etileno.

Al no disponer de patrones de nonilfenol oxietileno, se consideró que a cada uno de los picos de la serie le corresponde un oligómero con un mol de óxido de etileno más que el eluido en el pico inmediatamente anterior a él.

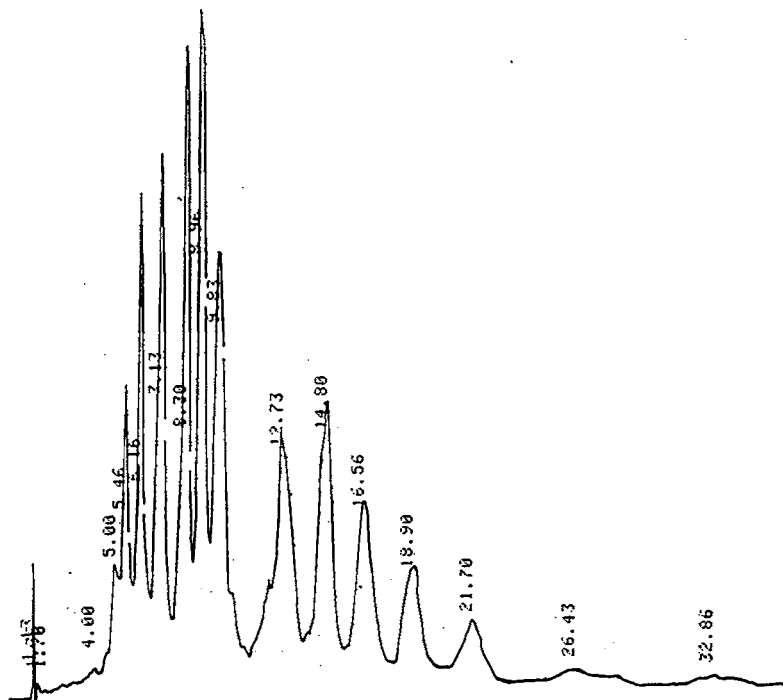


Fig. 3.- Cromatograma de la muestra 1.

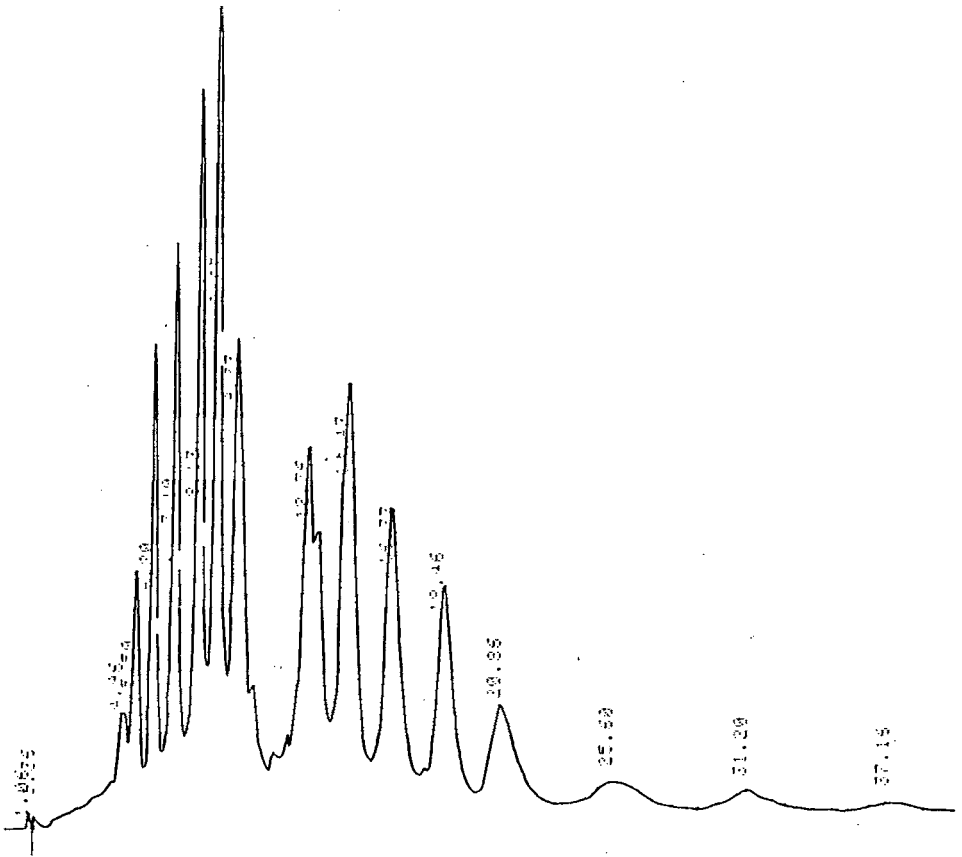


TABLA 1

<u>Nº moles OE</u>	<u>t_R</u>	<u>Area cromatográfica</u>	<u>Factor corrección</u>	<u>Area corregida</u>	<u>% oligómero</u>
0	5.00	11.531	1	11.531	1,06
1	5.46	22.160	1,2	26.592	2,44
2	6.16	36.843	1,4	51.580	4,74
3	7.13	49.331	1,6	78.930	7,26
4	8.30	58.125	1,8	104.625	9,62
5	8.96	63.505	2,0	127.010	11,62
6	9.83	66.630	2,2	146.586	13,48
7	12.73	59.881	2,4	143.714	13,21
8	14,80	51.591	2,6	134.137	12,33
9	16.56	39.676	2,8	111.093	10,21
10	18.90	26.773	3,0	80.319	7,38
11	21,70	16.401	3,2	52.483	4,82
12	26.43	3.819	3,4	12.985	1,19
13	32.86	1.721	3,6	6.196	0,57

TABLA 2

<u>Nº MOLES OE</u>	<u>t_R</u>	<u>AREA CROMATOGRÁFICA</u>	<u>FACTOR CORRECCION</u>	<u>AREA CORREGIDA</u>	<u>% OLIGOMERO</u>
0	4.96	12.391	1	12.931	0,99
1	5.50	17.596	1,2	21.115	1,61
2	6.20	29.846	1,4	41.784	3,19
3	7.10	40.918	1,6	65.468	5,00
4	8.13	55.443	1,8	99.797	7,62
5	8.86	65.829	2,0	131.658	10,06
6	9.73	60.558	2,2	133.228	10,18
7	12.76	65.968	2,4	158.323	12,10
8	14.43	66.579	2,6	173.105	13,23
9	16.33	57.548	2,8	161.134	12,31
10	18.46	41.274	3,0	123.822	9,46
11	20.86	28.039	3,2	89.725	6,85
12	25.60	22.432	3,4	76.269	5,83
13	31.20	2.962	3,6	10.663	0,81
14	37.16	2.590	3,8	9.842	0,75

Las distribuciones de las muestras 1 y 2 se representan en las Figuras 5 y 6, respectivamente. El promedio de la primera muestra es de 6,5 moles, mientras que la segunda muestra contiene 8 moles de óxido de etileno promedio.

% oligómero

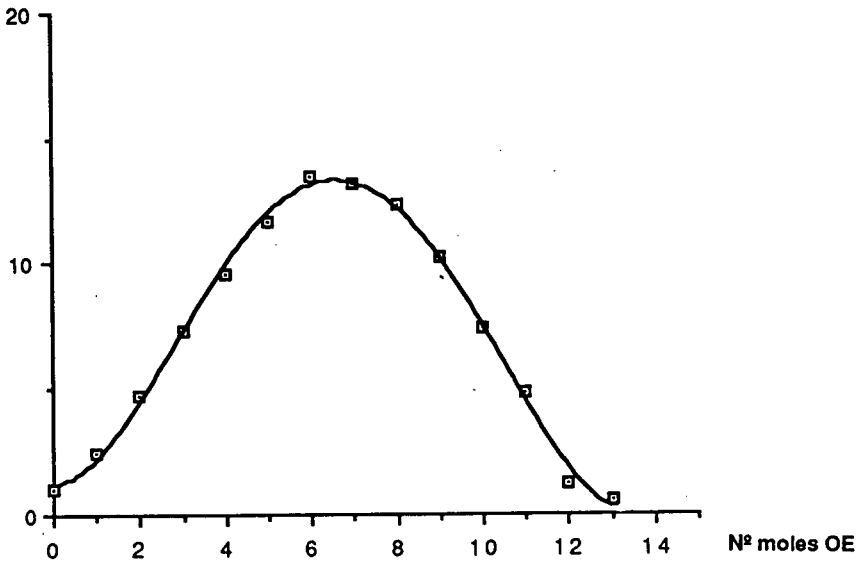


Fig. 5.- Distribución de oligómeros en la muestra 1.

% oligómero

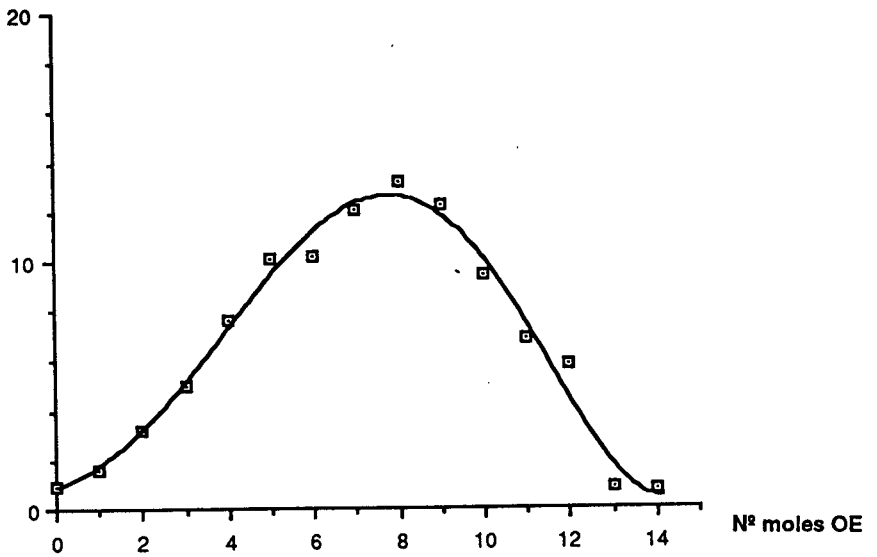


Fig. 6.- Distribución de oligómeros en la muestra 2.

4. CONCLUSIONES

4.1 El método estudiado permite determinar, de forma rápida, las distribuciones de pesos moleculares en nonilfenoles oxietilenados.

4.2 Los oligómeros con tiempos de retención superiores a 10 minutos presentan un ensanchamiento de sus correspondientes picos, habiéndose comprobado que este hecho no afecta a las áreas cromatográficas, ni modifica la buena reproducibilidad del método.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren hacer constar su agradecimiento a la empresa MASSO Y CAROL por su soporte económico, que ha permitido la realización de este trabajo así como por las muestras de nonilfenol suministradas.

6. BIBLIOGRAFÍA

- 1) Allen, M.C.; Linder, D.E. Ethylene Oxide Oligomer Distribution in Nonionic Surfactants via High Performance Liquid Chromatography (HPLC). JAOCS, 1981, 950-957.
- 2) Waters Associates. Ethoxylated Alkylphenols. P/P Technotes. Información Técnica.
- 3) Kudoh, M.; Ozawa, H.; Fudano, S.; Tsuji, K. Determination of Trace Amounts of Alcohol and Alkylphenol Ethoxylates by High-Performance Liquid Chromatography with fluorimetric Detection. Journal of Chromatography, 1984, 337-344.
- 4) Casanovas, A.M. Aplicaciones concretas de la cromatografía líquido / líquido a tensioactivos no-iónicos aromáticos oxialquilenados. Curso de cromatografía líquida aplicada al análisis de tensioactivos y detergentes. Asociación de la Investigación de la Industria Española de Detergentes Tensioactivos y Afines (A.I.D.).Barcelona, 1983.

Trabajo recibido en 1991.01.31 - Aceptado en 1991.03.25