

Desarrollo de un procedimiento de análisis para estudiar la distribución EON de mezclas de surfactantes no-iónicos tipo alcohol polietoxilado por HPLC-IRD y su aplicación en la determinación del coeficiente de reparto

Gerson Chávez Narváez^{1*}, Irama Piña Sáenz¹, Bélgica Bravo Tovar¹, Ana Beatriz Cáceres¹, Fredy Ysambertt Soto¹, Jean-Louis Salager² y Nelson Márquez Salas¹

¹Laboratorio de Petroquímica y Surfactantes (LPS), Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Maracaibo, Zulia, Venezuela.

²Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP), Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

Recibido: 26-06-05 Aceptado: 27-03-06

Resumen

Se desarrolló un procedimiento de análisis para determinar la distribución del número de óxido de etileno (EON) de mezclas de surfactantes no-iónicos de tipo alcohol polietoxilado (APE) utilizando la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con detección de índice de refracción (IRD). Se estudió la separación de las cadenas polietoxiladas con columnas analíticas de fase normal (gel de sílice) y fase reversa (C₈) variando la proporción de los componentes de la fase móvil. La mejor separación de la parte hidrocarbonada y resolución de la distribución de cadenas polietoxiladas fue obtenida a 25°C utilizando la cromatografía líquida en fase reversa con la mezcla acetonitrilo/agua 80:20. La concentración mínima detectable fue de 50 µg mL⁻¹ para el análisis de muestras comerciales de APE, y de 40 mg mL⁻¹ para el análisis de APE en sistemas agua/microemulsión/aceite. El procedimiento propuesto es aplicable para el control de calidad de muestras comerciales de surfactantes con distribución de EON entre 1 a 20 unidades.

Palabras clave: Coeficiente de reparto; distribución EON; HPLC; surfactante polietoxilado.

* Autor para la correspondencia. E-mail: gchavez@luz.edu.ve ; ge_chn@cantv.net. Tel. 0261-8156937

Development of a procedure of analysis to study the EON distribution of nonionic surfactants mixture type polyethoxylated alcohol by HPLC-IRD and its application in the partition coefficient determination

Abstract

An analytic procedure designed to determine the ethylene oxide number (EON) distribution of nonionic surfactants mixtures of the polyethoxylated alcohol (APE) type using the high performance liquid chromatography (HPLC) with refraction index detection (IRD) was developed. The separation of the polyethoxylated chains with normal phase column (silica) and reverse phase column (C8) varying the proportion of the components of the mobile phase was studied. The best separation of the hydrocarbonated part and resolution of the EON distribution was obtained at 25°C using reverse phase liquid chromatography with acetonitrile/water 80:20 proportion. The minimum detectable concentration for the analysis of commercial samples of APE was 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$, and for the analysis of APE in water/microemulsion/oil systems was 40 mg mL^{-1} . The procedure proposed is applicable for the quality control of surfactant commercial samples with EON distribution between 1 at 20 units.

Key words: EON distribution; HPLC; polyethoxylated surfactant; partition coefficient.

1. Introducción

Los compuestos polietoxilados han tenido una posición importante en el área de los surfactantes no iónicos en los últimos 40 años. Son usados en formulaciones para productos de limpieza tales como líquidos lavaplatos y quitamanchas, detergentes y purificadores de cueros, particularmente en sistemas con alto contenidos de electrolitos. Se utilizan ampliamente en la industria petrolera como emulsificadores en los fluidos de perforación y emulsiones de crudos pesados, y han sido propuestos como surfactantes para producir tensiones ultrabajas en los procesos de recuperación mejorada (1). Los surfactantes no-iónicos de tipo poliéter son sintetizados por la adición de óxido de etileno a sustancias con uno (o varios) grupos hidroxilo reactivos, tal es el caso del alquifenol o el alcohol graso. Durante el proceso de etoxilación, la aducción aleatoria resulta en una mezcla de oligómeros con diferentes grados de etoxilación (2). Como consecuencia de su distribución de número de óxido de etileno (EON), la cual sigue la llamada ley de Poisson, estos surfactantes comerciales pueden

contener sustancias con propiedades ampliamente diferentes. En presencia de aceite y agua, estos compuestos pueden comportarse en solución independientemente, causando problemas en ciertas aplicaciones y formulaciones (3).

A partir del trabajo pionero de Winsor en 1954 (4) se iniciaron las investigaciones concernientes al comportamiento de fase de sistemas surfactante/agua/aceite, y no fue hasta la década de los 70 que estos conocimientos se aplicaron a los estudios relacionados con la recuperación mejorada del petróleo. Desde aquí, sofisticados trabajos han sido efectuados para resolver los complicados problemas en esta área, y en particular el comportamiento del reparto de mezclas de diferentes especies surfactantes (5-8).

La partición o reparto preferencial de los surfactantes es estudiado a bajas concentraciones, condición en la cual no existen micelas; o a altas concentraciones en el caso de sistemas tipo Winsor III, en donde las interacciones del surfactante en la fase acuosa están en equilibrio con las interacciones en la fase oleica (9). Este comportamiento es medido a través del coeficiente de re-

parto, que no es más que la relación de la concentración del surfactante en la fase oleica respecto a la fase acuosa (5). La partición fue modelada antes de los años 80, pero muy pocos datos estaban disponibles. En los últimos 20 años, los avances tecnológicos permitieron la recopilación de datos para diferentes sistemas los cuales llevaron a las tendencias generales de las correlaciones. Por ejemplo, el coeficiente de reparto de los surfactantes alquilfenol polietoxilados obedece la siguiente correlación:

$$\text{Log } K_i = \text{Log } K_0 + 0,45 i$$

Donde el coeficiente de reparto, K_i , de los oligómeros ($\text{EON} = i$) es el cociente de la concentración de las especies etoxiladas en las fases acuosa y aceite en exceso ($K_i = C_{i,w} / C_{i,o}$). El $\text{Log } K_0$ es la ordenada en el origen extrapolando $i = 0$, y depende de la parte hidrofóbica del surfactante (5, 10) como, por ejemplo, el número de átomos de carbono de la cadena alquílica del surfactante (NACS). Este tipo de correlación es muy aplicada en la formulación de emulsiones (1, 9).

Desde 1980, la industria petrolera venezolana ha utilizado los surfactantes nonilfenol polietoxilados (NFE) para producir emulsiones de bitúmen en agua, comercializada como combustible para plantas termoeléctricas, y conocida mundialmente como Orimulsión®. Las recientes regulaciones en los países europeos, han prohibido el uso de surfactantes NFE para este propósito, por lo que se busca ser reemplazados por los surfactantes alcohol polietoxilados (APE). En consecuencia, deben desarrollarse métodos analíticos para estudiar estos surfactantes en sistemas agua/microemulsión/aceite (11).

Varios métodos cromatográficos se han propuesto para el análisis de surfactantes polietoxilados. Muchos de estos estudios fueron reportados por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en fase normal y reversa. Se han realizado separaciones usando columnas con grupos octadecil- u octilsilano (12). También fueron empleadas columnas de gel de sílice (13-16), y sílice químicamente enlazada con grupos nitrilo (13, 14), diol (14), y amino (17-21). Sin embargo, el principal problema en el análisis de mez-

clas de oligómeros por HPLC es el efectivo fraccionamiento de cadenas con afinidades ampliamente diferentes. Estas características hacen dificultoso el análisis de distribuciones de alto EON (> 40). Respecto a la detección, muchas publicaciones en análisis por HPLC han reportado que los surfactantes polietoxilados pueden ser detectados usando absorción ultravioleta (UV) o técnicas de fluorescencia y por índice de refracción (22-24). La falta de cromóforo en los oligómeros de APE y la baja volatilidad de sus grandes cadenas, requiere la obtención de un derivado para ser detectados por técnicas convencionales tales como absorción UV o fluorescencia para HPLC. En varios trabajos se han desarrollado métodos usando la HPLC combinado con detectores como índice de refracción, dispersión de luz (25-28) e ionización a la llama por cromatografía de gases (27). Recientemente, los alcoholes grasos polietoxilados se han analizado por cromatografía de adsorción-exclusión límite (29-31, 11) bajo condiciones isocráticas y utilizando detectores IRD, densidad y de luz dispersada por evaporación, obteniendo mejores resultados con los primeros dos tipos de detección.

En este trabajo se desarrolló un procedimiento de análisis por HPLC usando detección IRD para estudiar la distribución de EON de surfactantes alcoholes polietoxilados, y su aplicación en la determinación del coeficiente de reparto en sistemas agua/microemulsión/aceite tipo Winsor III.

2. Materiales y Métodos

Las separaciones fueron realizadas utilizando un sistema HPLC compuesto por una bomba de alta presión marca Waters Associate modelo 510, inyector universal U6K marca Waters, detector de índice de refracción (IRD) marca Perkin Elmer modelo 200, una interfase PE Nelson marca Perkin Elmer modelo 900, y el programa Turbo-Chrom de la Perkin Elmer para el procesamiento de los datos. Se utilizó una columna analítica empacada de tipo gel de sílice (SiO_2) con partícula de $5 \mu\text{m}$ de diámetro y 60 \AA de tamaño de poro y dimensiones $4 \times 244 \text{ mm}$, marca Merck modelo Lichrosorb; y otra de octilsilano

(C₈) con partícula de 4 µm de diámetro y 60 Å de tamaño de poro y dimensiones 3,9 x 150 mm., marca Waters modelo Novapack. Los solventes metanol (MeOH), acetonitrilo (MeCN), cloroformo (CHCl₃) y *n*-heptano fueron de grado HPLC de la Baker Company, los cuales fueron filtrados con membranas de 0,22 µm marca Waters, y desgasificados con helio de alta pureza. Se utilizó agua destilada y deionizada, filtrada con membranas de 0,45 µm.

Los surfactantes comerciales tipo alcohol polietoxilado (APEX) fueron suministrados por la empresa Etoxil de la Arch Chemical, donde X representa el EON promedio (4, 6, 8 y 10 respectivamente). Los patrones de alcohol polietoxilado con EON igual a 1, 3 y 6, suministrados por la Aldrich Chemical, se utilizaron para la indentificación de los picos cromatográficos correspondientes a las muestras comerciales de APE y estimar la relación entre el área del pico cromatográfico y la concentración. Los alcoholes láurico (C₁₂OH), mirístico (C₁₄OH) y palmítico (C₁₆OH) de la Fischer (98%), fueron usados como patrones para identificar la cadena hidrocarbonada del APEX comercial. Se utilizó como electrolito el NaCl (Merck, 99,9%) y el *n*-pentanol (Merck, 98%) como co-surfactante.

Los sistemas alcohol polietoxilado/agua/aceite se prepararon acorde a la técnica de barrido unidimensional (9, 32), en un volumen total de 20 mL y relación agua/aceite = 1. En tubos graduados con tapa, se añadieron los componentes en el siguiente orden: 3 mL de solución de NaCl al 10 % m/v, 2 mL de surfactante APE8 al 5 % m/v en agua y el volumen de agua necesario para completar esta fase, 2 mL de surfactante APE4 al 5 % m/v en *n*-heptano, el volumen de *n*-heptano necesario para completar esta fase y 0,8 mL de *n*-pentanol, el cual se utilizó como co-surfactante para facilitar la transferencia interfacial de las especies polietoxiladas entre las fases del sistema agua/microemulsión/aceite conocido como Winsor III. El EON promedio del sistema fue igual a 6,00, el cual corresponde a la frontera de un sistema Winsor I, es decir, sistema donde el surfactante posee mayor afinidad hacia la fase acuosa. Luego de completar los componentes, los tubos se agitaron manualmente cada

2 horas durante 12 horas y se dejaron estabilizar por una semana a 25°C en un baño de agua a temperatura controlada ($\pm 0,2^\circ\text{C}$). Después de la estabilización y desaparición de la espuma formada, se observó el comportamiento de fases y se midieron los volúmenes respectivos. La fase acuosa, media (microemulsión) y aceite fueron separados y evaporados hasta sequedad en una estufa al vacío a 65°C. El producto seco de la fase acuosa y media se disolvió en cloroformo y se filtraron por gravedad en papel Whatman N° 40 para separar la sal presente, y el filtrado se dejó evaporar a 45°C. Luego, las muestras secas se disolvieron en MeCN hasta una concentración de 5 % m/v, y una alícuota de 25 µL fue inyectada para el análisis por HPLC-IRD.

3. Resultados y Discusión

Análisis de la parte hidrofóbica del surfactante

Se aplicó la cromatografía líquida en fase reversa (RPLC) para estudiar la cadena alquílica de las especies de APE. Se probaron diferentes mezclas de MeCN, MeOH y agua y la columna Novapack C₈ con la finalidad de obtener las condiciones cromatográficas que proveyera el mejor compromiso entre resolución y tiempo de análisis. Los resultados más favorables fueron obtenidos con la mezcla MeOH/agua 90:10. En la Figura 1A se muestra la separación cromatográfica para el alcohol polietoxilado con EON promedio igual a 6 (APE6). Estos picos corresponden a las especies polietoxiladas con cadena hidrocarbonada de doce (C₁₂EO_x), catorce (C₁₄EO_x) y dieciséis (C₁₆EO_x) número de átomos de carbono. La separación se obtuvo en aproximadamente 6 minutos para todas las muestras de surfactantes. Estas especies polietoxiladas se identificaron por comparación con los tiempos de retención de los patrones de alcoholes lineales C₁₂OH, C₁₄OH y C₁₆OH (Figura 1B). Estos cromatogramas muestran la gran similitud en los tiempos de retención de los compuestos, lo que indica que el grado de etoxilación no afecta la separación de la parte hidrofóbica del surfactante, como fue demostrado por Kudoh (33). Debido a que la fase estacionaria es apolar (C₈) el surfactante con grupo hidrocarbonado más largo (C₁₆) posee una

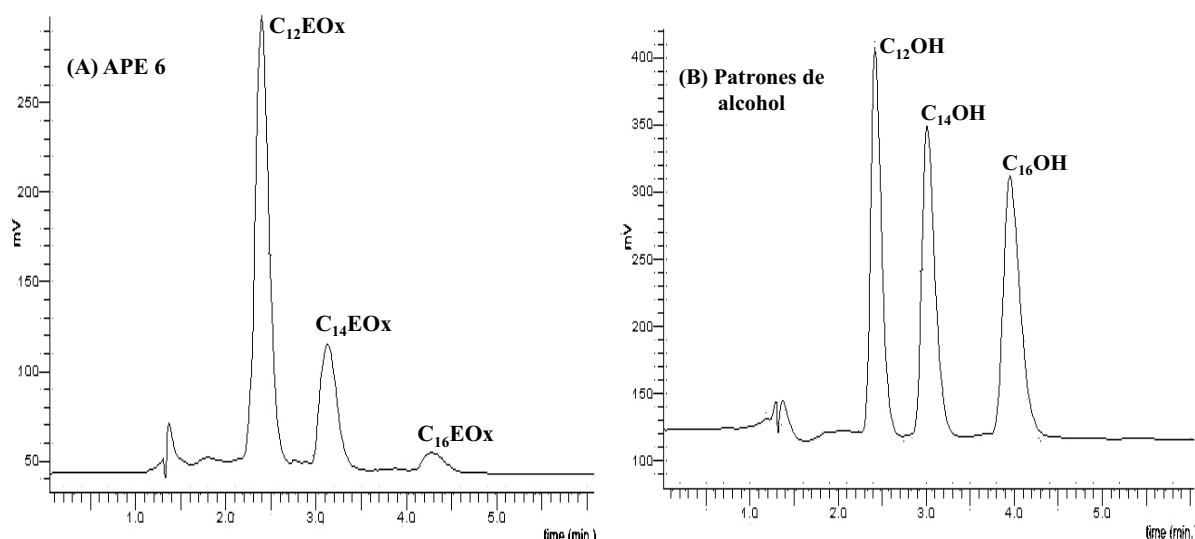


Figura 1. Cromatograma de la parte hidrofóbica del surfactante APE6 (A) y de los patrones de alcoholes lineales (B). Condiciones: columna Novapack C₈, fase móvil MeOH/agua 90:10, flujo 1 mL min⁻¹, detección IRD.

mayor retención en comparación con los grupos C₁₄ y C₁₂ que eluyen en un tiempo más corto debido a su menor lipofiliidad. La diferencia en intensidad entre los picos está relacionada con el contenido de estas especies. A través del área del pico cromatográfico y aplicando la normalización interna, se determinó el contenido de las especies C_nEO_x. En la Tabla 1 se resumen los resultados de los análisis de tres muestras comerciales de surfactante APE. En todos los casos se encontró mayor proporción de las especies C₁₂EO_x (≈ 72%) respecto a las especies C₁₄EO_x (≈ 24%) y C₁₆EO_x (≈ 4%). Los valores de la desviación estándar muestra la reproducibilidad satisfactoria obtenida en este análisis. La concentración mínima detectable (CMD) para analizar la parte hidrofóbica de los APE presentes en las muestras comerciales, se determinó a través de la inyección de 25 μL de soluciones patrón de surfactantes APE entre 10 a 5000 μg mL⁻¹, obteniéndose una CMD = 50 μg mL⁻¹.

Análisis de la parte hidrofílica del surfactante (distribución EON)

Los surfactantes polietoxilados comerciales exhiben una amplia distribución en su EON,

el cual es determinado para el control de calidad y caracterización del producto. Está reportado que la cromatografía líquida en fase normal (NPLC) es la técnica más adecuada para la separación de los diferentes oligómeros (13-21). Este método se basa en la diferencia de afinidad de la cadena poliéter de las especies del surfactante, con respecto a la fase móvil y fase estacionaria. En este trabajo, inicialmente se estudió la separación de las especies polietoxiladas utilizando una columna Lichrosorb SiO₂ y la mezcla de solventes MeCN/CHCl₃ 75:25. Sin embargo, bajo condiciones isocráticas, este método fue limitado para la separación de especies con EON > 7, como puede observarse en la Figura 2. Los picos de las especies C₁₂EO_x, C₁₄EO_x y C₁₆EO_x fueron identificados por comparación de los tiempos de retención de los patrones de alcohol polietoxilado con 1, 3 y 6 EON. La ventaja de esta separación radicó en que fue posible resolver las especies hidrocarbonadas del respectivo etoxímero, como se muestra, por ejemplo, para los oligómeros con EON4 y EON6.

Con el fin de extender la separación de un mayor número de oligómeros (EON > 7), se utilizó la RPLC. Luego de varios ensayos, el mejor

Tabla 1
Promedio y desviación estándar del tiempo de retención y contenido (% de la fracción en masa) de las especies polietoxiladas de las muestras comerciales de APE obtenidas por RPLC.

Muestra	C ₁₂ EOx		C ₁₄ EOx		C ₁₆ EOx		NAC ^a
	t _r (min.)	X _{C₁₂} (%)	t _r (min.)	X _{C₁₄} (%)	t _r (min.)	X _{C₁₆} (%)	
APE4	2,40 ± 0,05	71,26	3,19 ± 0,03	24,28	4,50 ± 0,02	4,36	12,65
APE8	2,40 ± 0,03	71,30	3,20 ± 0,02	24,25	4,55 ± 0,03	4,35	12,64
APE10	2,37 ± 0,02	71,43	3,17 ± 0,01	24,55	4,51 ± 0,01	4,01	12,65
Promedio	2,42 ± 0,04	71,40 ± 0,28	3,20 ± 0,03	24,35 ± 0,16	4,52 ± 0,02	4,20 ± 0,21	12,65 ± 0,01

^aNAC: número de átomos de carbono promedio determinado a través de $NAC = 12X_{C_{12}} + 14X_{C_{14}} + 16X_{C_{16}}$.

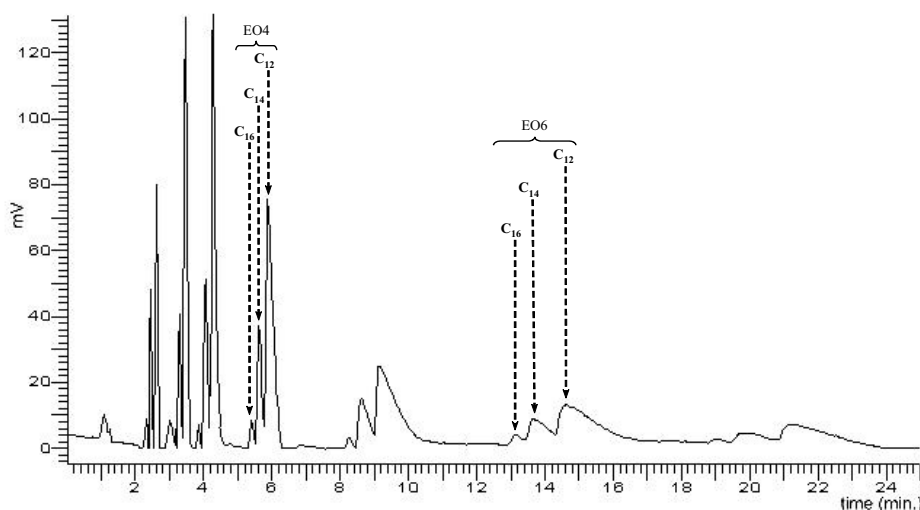


Figura 2. Cromatograma de la mezcla de surfactantes APE4+APE8. Condiciones: columna Lichrosorp SiO₂, fase móvil MeCN/CHCl₃ 75:25, flujo 1 mL min⁻¹, detección IRD.

compromiso entre resolución y tiempo de análisis se obtuvo con la columna Novapack C₈ y la fase móvil MeCN/agua 60:40. En la Figura 3 se presenta la separación cromatográfica de la mezcla de surfactantes APE4+APE8, la cual es utilizada en la preparación de los sistemas agua/microemulsión/aceite. Como puede observarse, bajo estas condiciones fue posible obtener la distribución EON perteneciente a cada especie lipofílica, a decir, las especies C₁₂EOx, C₁₄EOx y C₁₆EOx. Los picos cromatográficos fueron identificados por comparación de los tiempos de retención de los patrones de alcohol polietoxilado con 1, 3 y 6 EON. En la Figura 4 se muestran las ampliaciones del cromatograma respectivo. Hasta un tiempo

de 15,0 minutos se obtuvo una buena resolución de los oligómeros con cadena C₁₂ (Figura 4A). Entre 15,5 y 32,0 minutos se separaron los oligómeros con cadena C₁₄ (Figura 4B), y entre 34,0 y 48,0 minutos se obtuvo la distribución EON de las especies con cadena C₁₆. La CMD para obtener la distribución de EON de muestras comerciales de surfactante APE se determinó a través de la inyección de 25 µL de soluciones patrón de surfactantes APE entre 1 a 500 µg/mL, encontrándose una CMD = 40 µg mL⁻¹. A través del área de pico correspondiente a cada oligómero C_nEOx, es posible determinar el EON experimental (34). Los valores encontrados fueron de 4,56; 5,75 y 9,98 para las muestras de APE4, APE8 y APE10, respectiva-

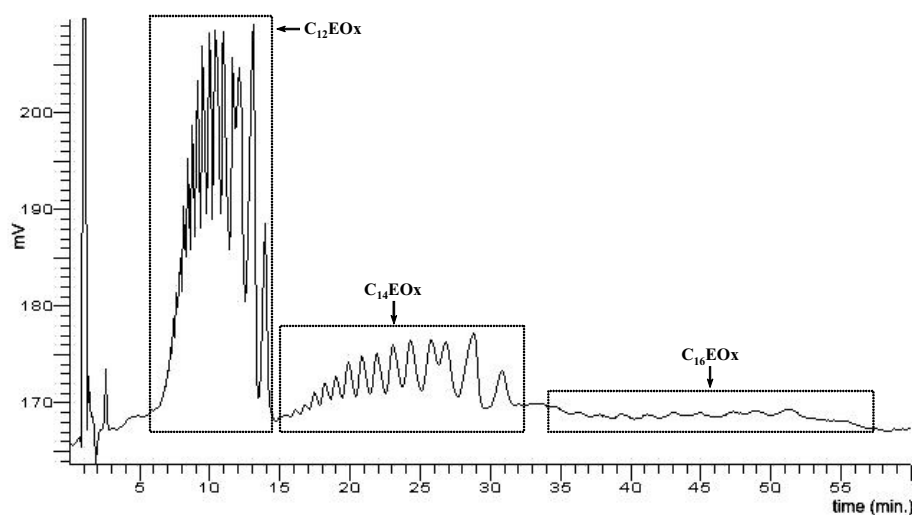


Figura 3. Cromatograma de la mezcla de surfactantes APE4+APE8. Condiciones: columna Novapack C₈, fase móvil MeCN / agua 60:40, flujo 1 mL min⁻¹, detección IRD.

mente, y los cuales son semejantes a los valores suministrados por la empresa. Estos resultados son comparables a los obtenidos en otros trabajos (35, 36). Cabe destacar que bajo estas condiciones cromatográficas, el valor de EON experimental puede determinarse para muestras de surfactantes alcoholes polietoxilados con EON entre 1 y 20, ya que no se logró la separación cromatográfica de los oligómeros con EON > 20, como se mostró en la Figura 4.

Aplicación en sistemas agua/microemulsión/aceite

La distribución tipo Poisson de un surfactante polietoxilado demuestra la complejidad de una mezcla especies polietoxiladas con características hidrofílicas e hidrofóbicas, lo que origina su tendencia a migrar hacia las fases de un sistema agua/microemulsión/aceite, y produciéndose lo que se conoce como partición o reparto selectivo. En este caso, las especies con EON < 8 tienden a migrar hacia la fase aceite, mientras que los de EON altos migran preferiblemente hacia la fase acuosa (5-8). Para estudiar este comportamiento es necesario utilizar una técnica de análisis que permita determinar la distribución EON de estas especies en ambas fases. Para este estudio se utilizó el método optimizado según las condiciones de la Figura 3.

En la Figura 5 se observa la distribución de EON de las especies C₁₂EOx del surfactante APE presente en la fase acuosa, microemulsión y aceite de un sistema Winsor III APE4+APE8/agua/*n*-heptano/3% NaCl/4% C₅OH. Como las especies C₁₄EOx y C₁₆EOx presentaron distribuciones EON semejantes, los cromatogramas respectivos no se presentan. Las distribuciones de estas especies polietoxiladas son útiles para la determinación del coeficiente de reparto (K_i) del APE. La concentración total de surfactante en la fase acuosa (≈1,2%), microemulsión (≈83,1%) y aceite (≈15,7%) se determinó gravimétricamente utilizando la muestra seca, luego del tratamiento previo de las fases. Utilizando la fracción molar de cada oligómero (determinada a través del área de pico normalizada de la distribución EON), y la concentración de las especies C₁₂EOx, C₁₄EOx y C₁₆EOx (Tabla 1), se obtuvo la concentración del oligómero en la fase acuosa (C_i^w) y en la fase aceite (C_i^o) en exceso del sistema Winsor III. A través del cociente C_i^w / C_i^o de los oligómeros respectivos (EON = i), se calculó el valor de K_i de las especies APE.

En la Figura 6 se muestra la relación entre el Log K_i y el EON de las tres especies de alcohol polietoxilado. Cabe destacar que la linealidad obtenida está relacionada directamente con la relación

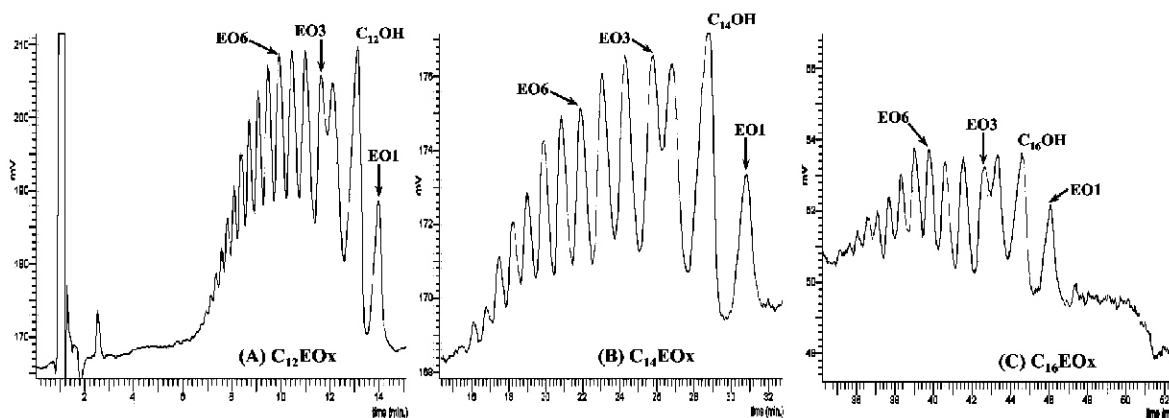


Figura 4. Ampliación de los cromatogramas correspondientes a las distribuciones de EON de las especies $C_{12}EO_x$ (A), $C_{14}EO_x$ (B) y $C_{16}EO_x$ mostrados en la Figura 1.

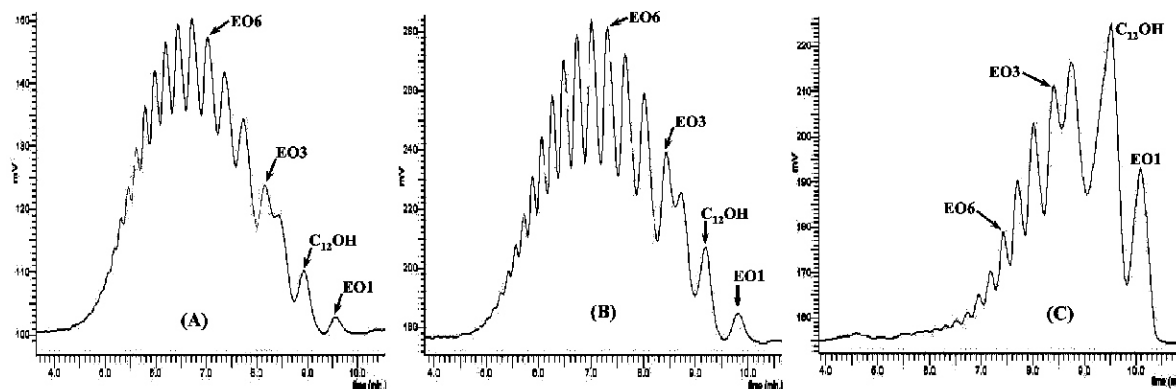


Figura 5. Cromatograma de los oligómeros $C_{12}EO_x$ del surfactante APE presente en la fase acuosa (A), microemulsión (B) y aceite (C) del sistema Winsor III APE4+APE8/agua/*n*-heptano/3 % NaCl/4 % C_5OH . Condiciones iguales a la Figura 3.

proporcional de los picos y distribución cuasi-lineal de la separación cromatográfica de la Figura 3. Como se puede observar, el coeficiente de reparto depende linealmente del grado de etoxilación (i) acorde a las siguientes relaciones:

$$C_{12}EO_x: \text{Log } K_i = - 3,9815 + 0,4409 i$$

$$C_{14}EO_x: \text{Log } K_i = - 4,1555 + 0,4409 i$$

$$C_{16}EO_x: \text{Log } K_i = - 4,3291 + 0,4409 i$$

En todos los casos esta variación posee una pendiente ($\Delta \text{Log } K_i / \Delta \text{EON}$) igual a 0,4409 acorde a los datos de la regresión lineal. Este valor es semejante al reportado para los surfactantes alquilfenol polietoxilados (8). El $\text{Log } K_0$, el cual es una medida del coeficiente de reparto extrapolado a $i = 0$ que depende del grupo hidrofóbico del surfactante así como de la naturaleza de la fase acuosa y aceite, y la temperatura; es un buen valor para estimar la propiedad hidrofóbica relativa de un surfactante en un sistema fisicoquímico.

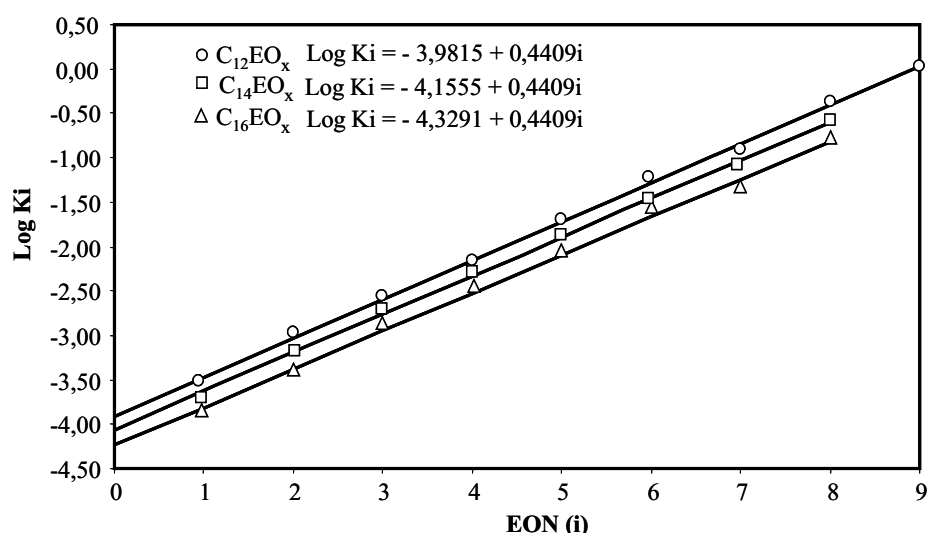


Figura 6. Variación del coeficiente de reparto (Log K_i) en función del EON (i) para las tres especies de surfactante presentes en un sistema Winsor III APE4+APE8/agua/ n -heptano/3 % NaCl/4 % C_5OH .

co dado (37). Este valor es igual a -3,9815, -4,1555 y -4,3291 para las especies $C_{12}EO_x$, $C_{14}EO_x$ y $C_{16}EO_x$, respectivamente, lo cual indica que el surfactante polietoxilado con grupo hidrocarbonado C_{12} es ligeramente más hidrofílico que las especies con grupos C_{14} y C_{16} . Esto demuestra que las especies $C_{12}EO_x$ migran preferentemente hacia la fase acuosa más que las especies $C_{14}EO_x$ y $C_{16}EO_x$ que son de mayor hidrofobicidad. Este resultado es consistente con el orden de elución cromatográfica de la distribución EON obtenida.

4. Conclusiones

La distribución de EON de surfactantes APE conteniendo una mezcla de especies $C_{12}EO_x$, $C_{14}EO_x$ y $C_{16}EO_x$, fueron estudiadas por cromatografía líquida en fase normal y reversa. La columna SiO_2 es eficiente para la separación de las especies hasta EON 7, ya que los oligómeros de mayor grado de etoxilación tienden a adsorberse fuertemente en la fase estacionaria, disminuyendo en gran medida la resolución y aumentando el tiempo de análisis. Con una columna C_8 fue posible separar las especies acorde a su cadena hidrofóbica (etoxímero-etoxímero) y polietoxilada (oligómero) y del cual es posible determinar el contenido de las mismas. El método de análisis cromatográfico permitió determinar el

EON promedio de mezclas comerciales de surfactantes APE, y estudiar el cambio del coeficiente de reparto (K_i) de estos surfactantes presentes en un sistema Winsor III agua/microemulsión/aceite. La resolución cromatográfica y concentración mínima detectable encontrada para este método, demuestra la aplicación industrial que posee para el control de calidad de muestras comerciales de surfactantes APE.

5. Agradecimientos

Al Fondo Nacional de Ciencia, Innovación y Tecnología (FONACIT) del Ministerio de Ciencia y Tecnología (a través de sus diferentes financiamientos), y al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CONDES) de la Universidad del Zulia proyectos N° 0439-04 y 0441-04, por el apoyo económico brindado a nuestros proyectos y trabajos de investigación.

Referencias Bibliográficas

1. SJÖBLOM J. *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*, Marcel Dekker Inc., New York (USA), pp. 455-620, 2001.
2. SCHICK M.J. *Nonionic Surfactants*, Marcel Dekker Inc., New York (USA), Vol. 1, 1966.

3. SCHICK M.J. **Nonionic Surfactants Physical Chemistry**, Marcel Dekker Inc., New York (USA), Vol. 23, 1987.
4. WINSOR P. **Solvent Properties of Amphiphilic Compounds**, Butterworth, London, 1954.
5. MÁRQUEZ N., ANTON R., GRACIAA A., LACHAISE J., SALAGER J.L. **Colloids Surfaces A** 100: 225-231, 1995.
6. YSAMBERTT F., ANTON R., SALAGER J.L. **Colloids Surfaces A** 125: 131-136, 1997.
7. MÁRQUEZ N., BRAVO B., CHÁVEZ G., YSAMBERTT F., SALAGER J.L. **Anal Chim Acta** 405: 267-275, 2000.
8. SALAGER J.L., MÁRQUEZ N., GRACIAA A., LACHAISE J. **Langmuir** 16(13): 5534-5539, 2000.
9. BOURREL M., SCHECHTER R. S. **Microemulsions and Related Systems**, Marcel Dekker Inc., New York (USA), Vol. 24, 1988.
10. MÁRQUEZ N., ANTON R., GRACIAA A., LACHAISE J., SALAGER J.L. **Colloids Surfaces A** 131: 45-49, 1998.
11. MÁRQUEZ N., BRAVO B., YSAMBERTT F., CHÁVEZ G., SUBERO N., SALAGER J.L., **Anal Chim Acta** 477: 293-303, 2003.
12. LEMR K.J. **Chromatogr A** 732: 299-305, 1996.
13. TAKEUCHI T., WATANABE S., KONDO N., GOTO M., ISHII D. **Chromatographia** 25(6): 523-525, 1988.
14. VARUGHESE P., GANGODA M., GILPION R.J. **Chromatogr** 499: 469-475, 1990.
15. HUBBER J.F.K., KOLDER F.F.M., MILLER J.M. **Anal Chem** 44(1): 105-110, 1972.
16. MÁRQUEZ N., SUBERO N., ANTON R. LACHAISE J., GRACIAA A., SALAGER J.L. **Sep Sci Technol** 32(6): 1087-1098, 1997.
17. JANDERA P. **J Chromatogr** 449: 361-389, 1988.
18. MÁRQUEZ N., ANTON R., USUBILLAGA A., SALAGER J.L. **J Liquid Chrom** 17(5): 1147-1169, 1994.
19. SUBERO N., BAUZA R., CÁCERES A., YSAMBERTT F., MÁRQUEZ N. **Ciencia** 6(3): 200-209, 1998.
20. BRAVO B., CHÁVEZ G., YSAMBERTT F., MÁRQUEZ N. **Ciencia** 9(2): 266-276, 2001.
21. MÁRQUEZ N., BRAVO B., CHÁVEZ G., YSAMBERTT F., SALAGER J.L. **Anal Chim Acta** 452: 129-141, 2002.
22. ASERIN A., GARTI N., FRENKEL M. **J Am Chem Oil Soc** 61(4): 805-8089, 1984.
23. MARCOMINI A., GIGER W. **Anal Chem** 59: 1709-0715, 1987.
24. CHIU Y., CHEN L. **J Colloids Surfaces A** 41: 239-244, 1989.
25. BEAR G.R. **J Chromatogr** 459: 91-96, 1988.
26. LAFOSSE M., ELFAKIR C., MORIN-ALLORY L., DREUX M. **J High Resolut. Chromatogr** 15: 312-317, 1992.
27. DESBENE P. L., DESMAZIERES B. **J Chromatogr A** 661: 207-212, 1994.
28. BROSSARD S., LAFOSE M., DREUX M. **J Chromatogr** 591: 149-155, 1992.
29. TRATHNING B., **J Chromatogr A** 915: 155-200, 2001.
30. TRATHNING B., KOLLROSER M., RAPPEL C. **J Chromatogr A** 922: 193-198, 2001.
31. TRATHNING B., GORBUNOV A. **J Chromatogr A** 910: 207-211, 2001.
32. SALAGER J.L., MORGAN J., SCHECHTER R.S., WADE W.H., VASQUEZ E. **Soc Petrol Eng J** 19: 107-112, 1979.
33. KUDOH M. **J Chromatogr** 291: 327-331, 291.
34. MÁRQUEZ N. Influence de la formulation phydico-chimique sur le partage des surfactifs nonioniques polyethoxyles entre l'eau et l'huile des systemes Winsor III. (Dr. These). L'Université de Pau (France), 1994.
35. YSAMBERTT F., SUBERO N., CHÁVEZ G., BRAVO B., BAUZA R., MÁRQUEZ N. **Sep Sci Technol** 40: 829-843, 2005.

-
36. HUMMEL D.O. **Handbook of Surfactant Analysis**. John Wiley-Sons LTD, New York (USA), pp. 132-157, 2000.
37. SALAGER J.L., ANTÓN R., ANDÉREZ J.M., AUBRY J.M. **Formulation des microémulsions par la méthode du HLD**. Techniques de L'Ingenieur, J2 157: 1-20, 2001.