

Desarrollo de un sistema en línea para la obtención de derivados de alcoholes con fenil isocianato empleando detección UV-Visible

María Hernández, Ana Cáceres, Bélgica Bravo, Gerson Chávez, Freddy Ysambertt y Nelson Márquez*

Laboratorio de Petroquímica y Surfactantes, Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Apto. 1840, Tel. +58-261-8156937. Maracaibo, Venezuela.

Recibido: 21-06-06 Aceptado: 14-11-07

Resumen

Los alcoholes son sustancias muy útiles en la elaboración de bebidas, alimentos y fármacos, además, son ampliamente usados en la industria de los cosméticos y como materia prima en la producción de surfactantes. Para su análisis usualmente se emplean técnicas tales como HPLC y CG, sin embargo éstas resultan muy costosas. En este trabajo se presenta el desarrollo y la optimización de un sistema de análisis de inyección en flujo para la derivatización de alcoholes alifáticos (1-butanol, C_4OH , 1-nonanol, C_9OH y 1-hexadecanol, $C_{16}OH$) con fenil isocianato (PhI) empleando un espectrofotómetro de UV-Visible. El estudio se llevó a cabo empleando el C_9OH , el cual se usó para optimizar los parámetros como la relación molar de PhI/ C_9OH , longitud de onda, tipo de calentamiento para la reacción (radiación microondas o calentamiento convencional), características del reactor (longitud y diámetro interno) y caudal. La relación molar óptima fue 2,5 con baño de calentamiento a $60^\circ C$, un reactor de 50 cm y 0,5 mm de diámetro interno, y caudal de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$. La longitud de onda óptima fue 244 nm. El sistema se aplicó a la cuantificación de alcohol total en muestras de surfactantes no-iónicos del tipo alcohol polietoxilado, mostrando una buena precisión y exactitud, con una desviación estándar relativa y un error relativo que no superan en su mayoría al 5%, para todas las muestras estudiadas. La velocidad de análisis es de 70 h^{-1} .

Palabras clave: Alcoholes alifáticos; alcoholes polietoxilados; análisis de inyección en flujo; detección UV-Visible; fenil isocianato.

Developing of a on-line system to derivate alcohols with phenyl isocyanate using UV-Visible detection

Abstract

Alcohols are important substances very useful in manufacture of beverages, foods and pharmaceuticals products; they are broadly used in cosmetics industry and as raw materials in the surfactants manufacture. Usually they are analyzed using HPLC and CG instruments; however these are very expensive techniques. In this work, the developing and optimization of a flow in-

* Autor para la correspondencia. E-mail: caceresana7@cantv.net / acaceres@luz.edu.ve

jection analysis system for derivatization of aliphatic alcohols (1-butanol, C₄OH, 1-nonanol, C₉OH and 1-hexadecanol, C₁₆OH) with phenyl isocyanate (PhI) using UV-Visible detection is described. The study was carried out using the C₉OH, it was used to optimized parameters such as: molar ratio PhI/C₉OH, wavelength, heating using microwaves oven or water bath, coil characteristic (length and internal diameter) and flow rate. Optimum condition to derivate the C₉OH with PhI were: a molar ratio of 2,5 (reaction mixture), a water bath at 60°C, 50 cm reactor length (0,5 mm i.d.) at flow rate of 0,5 mL min⁻¹, and wavelength of 244 nm. This system was applied for the quantification of total alcohol in samples of no-ionic surfactants of the alcohol polyethoxylated type, which provided a good precision and accuracy, with a relative standard deviation and a relative error less than 5% in most of the studied samples. Analysis throughput is 70 h⁻¹.

Key words: Aliphatic alcohols; alcohols polyethoxylated; flow injection analysis; phenyl isocyanate; UV-Visible detection.

Introducción

Los alcoholes son derivados de hidrocarburos simples que presentan una fórmula general ROH. Alcoholes alifáticos de bajo peso molecular, se encuentran en bebidas, alimentos, fármacos y fluidos biológicos (1); mientras que los alcoholes con cadenas de 8 a 20 átomos de carbono son ampliamente usados en la industria de los cosméticos y como materia prima en la producción de surfactantes (2).

En cuanto al análisis de los alcoholes, usualmente se aplican técnicas que implican la absorción de radiación electromagnética, entre ellas la espectrometría de absorción en el Ultravioleta-Visible (UV-Visible), espectroscopia infrarroja (IR); espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) y espectrometría de masas (MS) (3, 4); de éstas una de las más ampliamente usada por lo accesible de los instrumentos y fácil operación es la espectrometría UV-Visible. Sin embargo, la absorción de los alcoholes queda limitada a 185 nm, en la región conocida como UV de vacío, la cual es de difícil acceso (5), éste problema se ha solventado con la formación de derivados con reactivos tales como el fenil isocianato, PhI (6, 7), el cual posee grupos cromóforos que presentan una fuerte absorción en la región UV y sus derivados son estables.

No obstante, las reacciones de derivatización de alcoholes pueden llevarse a cabo, empleando el análisis de inyección en flujo (FIA, por sus siglas en inglés), esta técnica se introdujo algo más de 30 años y permite el análisis rápido de muestras, siendo ésta una de sus principales ventajas (8, 9). Sus características primordiales son: alta velocidad de análisis, bajo consumo de solvente y reactivos, amplios rangos de trabajo en concentración y los resultados son más reproducibles.

En el presente trabajo, se diseñó y optimizó un sistema en línea para la obtención de derivados de alcoholes alifáticos con fenil isocianato empleando un sistema FIA con detección UV-Visible y se compararon los resultados en función de parámetros tales como: concentración del alcohol y del derivatizante, selección de la longitud de onda para el análisis, calentamiento por inducción de la radiación microondas o calentamiento convencional; longitud y diámetro interno para el reactor y caudal. Igualmente, el sistema desarrollado se aplicó para el análisis de alcohol total en muestras de surfactantes del tipo alcohol polietoxilado.

Materiales y Métodos

Reactivos

Se emplearon los alcoholes alifáticos: 1-butanol, C₄OH, 1-nonanol, C₉OH, 1 hexadecanol, C₁₆OH (Merck, 98%). Para estos alcoholes

se prepararon diariamente soluciones con una concentración de 1000 mg/L en acetoni-trilo, MeCN (EMD, 99,8%). Se utilizó fenil isocianato (Merck Schuchardt, 98%) como reactivo derivatizante. Para los espectros UV-Visible de los derivados, fenil uretanos y el PhI, se prepararon soluciones a una misma concentración de 5×10^{-3} mol/L, empleando como solvente MeCN para todos los casos; a excepción del derivado de $C_{16}OH$, ya que éste se disolvió en una mezcla MeCN – tetrahydrofurano (J.T. Baker, 99,9%), debido a su parcial solubilidad en MeCN. Se realizaron las curvas de calibración para el C_4OH , C_9OH y $C_{16}OH$ en el sistema, preparando para cada alcohol ocho soluciones patrón, tomando: 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 1, 2 y 3 mL de solución con 1000 mg/L del respectivo alcohol y 2 μ L de PhI puro, aforando a 10 mL con MeCN, de esta manera la concentración de alcohol en cada solución se encontraba entre 5 y 300 mg/L. De manera similar, se realizó una curva de calibración para una mezcla de los alcoholes mencionados anteriormente (con 4, 9 y 16 átomos de carbono). Para esta mezcla de alcoholes se preparó una solución patrón de 1000 mg/L con iguales concentraciones molares para cada alcohol; a partir de esta solución se prepararon siete soluciones de la mezcla de reacción con concentraciones de alcohol entre 5 a 300 mg/L y 2 μ L de PhI puro, enrazando con MeCN.

Muestras

Se estudiaron muestras comerciales de surfactantes del tipo alcohol polietoxilado, tres de las cuales pertenecen a un proveedor y se designaron como sigue: AP-4, AP-10 y AP-18, y las restantes de otro distribuidor: APS-4 y APS-7; estas muestras están constituidas por una mezcla de cadenas hidrocarbonadas con: 12, 14 y 16 átomos de carbono y un grupo con un número de óxidos de etileno promedio, el cual es igual al número indicado previamente para su identificación. Para la determinación de alcohol en todas las muestras, se preparó una solución con 1000 mg/L de cada una, se tomó 1 mL de la misma, se llevó a un matraz aforado de 10

mL con 2 μ L de PhI puro, y se aforó con MeCN.

Equipos

Para el desarrollo y optimización del sistema en línea se empleó: una bomba peristáltica (Gilson, modelo Minipuls 3, 40 rpm), una válvula de inyección de baja presión de 6 vías (Rheodyne), conectores de Teflón, tubos de bomba (Viton[®], 0,89 mm d.i.), un microondas doméstico (Kenmore, modelo 721, potencia máxima 450 W), una plancha de calentamiento y agitación (CERAMAG), agitador magnético, termómetro (-10–150°C). Las medidas fotométricas se realizaron con un espectrofotómetro de UV-Visible (Perkin Elmer, modelo Lambda 11), equipado con celda de cuarzo de flujo continuo (Hellma, paso óptico 5 mm y volumen interno 37,5 μ L) acoplado a un computador personal con el software UV-Winlab para el procesamiento de los datos

Derivatización convencional de los alcoholes a fenil uretanos

En un tubo de ensayo seco y tapado, se agregaron 0,5 mL de PhI y 0,62 mL de C_4OH ; mezclando homogéneamente se calentó la mezcla de reacción en un baño de agua entre 60 – 65°C por 5 minutos. Posteriormente, se cristalizó el fenil uretano en un baño de hielo. De igual forma, se procedió con el C_9OH y el $C_{16}OH$, empleando 0,60 mL y 0,51 g de cada alcohol, respectivamente. Los fenil uretanos se purificaron por recristalización en 5 mL de hexano (Fisher Scientific, 99,9%). Inmediatamente se enfriaron los filtrados en un baño de hielo, y los uretanos cristalinos se colectaron por filtración al vacío.

Desarrollo del sistema en línea para la derivatización de alcoholes

El sistema de flujo continuo, empleado para la obtención en línea de los derivados de alcohol con fenil isocianato se muestra en la Figura 1. Este sistema consiste en una bomba peristáltica (con tubería de Viton[®], 0,89 mm d.i.) que impulsó continuamente el

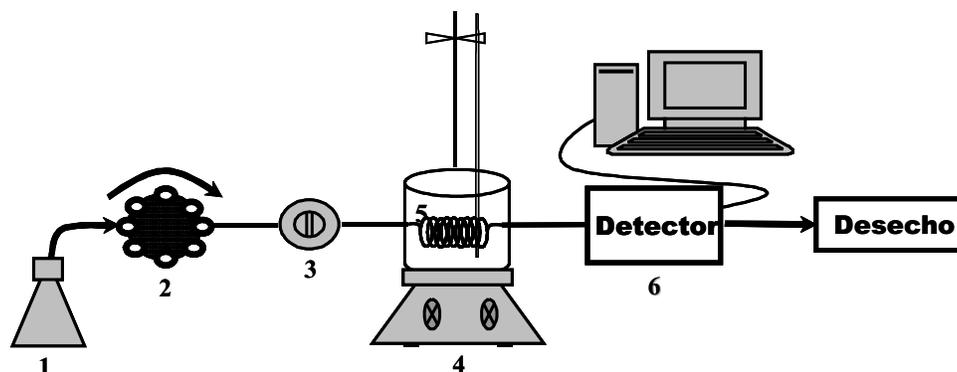


Figura 1. Sistema de flujo continuo, propuesto para el análisis de alcoholes asistido con calentamiento convencional: 1) Recipiente de solvente portador, MeCN; 2) Bomba peristáltica, $0,5 \text{ mL min}^{-1}$; 3) Válvula de inyección, *loop*: $50 \mu\text{L}$; 4) Baño de calentamiento, 60°C con termómetro y agitación constante; 5) Reactor de Teflón, $50 \text{ cm} \times 0,5 \text{ mm}$ d.i.; 6) UV-Visible, 244 nm .

flujo portador (MeCN), la cual se conectó a una válvula de inyección que permitió la introducción de $50 \mu\text{L}$ de la mezcla de reacción ($1,05 \text{ mL}$ de solución de C_9OH con 1000 mg/L y $2 \mu\text{L}$ de PhI puro en 10 mL de MeCN) o $50 \mu\text{L}$ de la solución de referencia (2 mL de PhI puro en 10 mL de MeCN) dentro del flujo; posteriormente se produjo el mezclado en un reactor de Teflón en forma de serpentín ($50 \text{ cm} \times 0,5 \text{ mm}$ d.i.), enrollado en una varilla de vidrio y sumergido en un baño de calentamiento con agitación constante a 60°C , en dicho reactor se favoreció la formación de la especie derivada que es evaluada por el espectrofotómetro UV-Visible ($\lambda 11$) a 244 nm . Todos los componentes del sistema se acoplaron por medio de conectores y tubería de Teflón ($0,5 \text{ mm}$ d.i) de diversas longitudes.

Resultados y Discusión

Derivatización convencional de los alcoholes

El método propuesto se basa en la reacción de los alcoholes con PhI para la formación del respectivo fenil uretano, tal como se muestra en la Figura 2.

Inicialmente, la obtención por métodos convencionales de los derivados del

C_4OH , C_9OH y C_{16}OH a sus respectivos fenil uretanos, permitió establecer a través de sus espectros de absorción en la región UV (Figura 3) que se produce un desplazamiento del máximo de absorción para los derivados con respecto al PhI (derivatizante), los máximos se presentan a 236 y 228 nm , para el derivado y el derivatizante, respectivamente. Asimismo, los derivados poseen la ventaja de tener una mayor intensidad en su máximo de absorción. Por otro lado se puede apreciar en los espectros UV de los derivados de cada alcohol, una tendencia hacia la disminución de la intensidad en su máximo de absorción, a medida que aumenta la longitud de la cadena hidrocarbonada. Esto está relacionado directamente a la absorptividad molar, ϵ , ya que todos los espectros se tomaron a la misma concentración molar, estos resultados tienen concordancia con las absorptividades molares calculadas a partir de los datos obtenidos experimentalmente para los derivados del C_4OH , C_9OH y C_{16}OH , los cuales son: $27,94 \times 10^3$, $20,87 \times 10^3$ y $18,18 \times 10^3 \text{ L/mol.cm}$, respectivamente. Esta tendencia puede explicarse en función del efecto sobre las transiciones electrónicas del anillo aromático, producido por las diferencias estructurales de la cadena hidrocarbonada

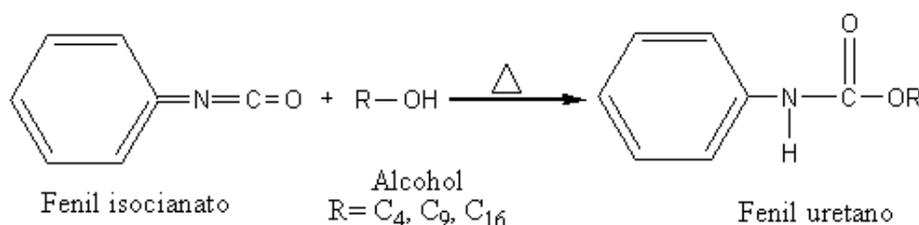


Figura 2. Reacción del fenil isocianato con un alcohol, asistida con calentamiento convencional a 60°C.

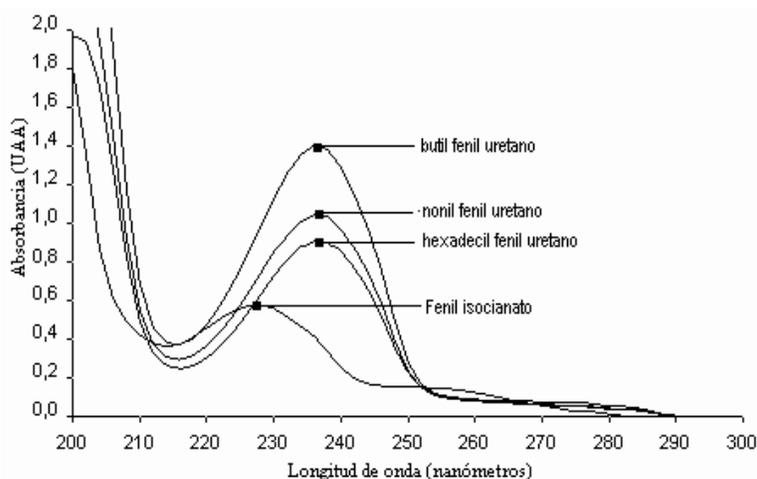


Figura 3. Espectros de absorción UV del: fenil isocianato y de los fenil uretanos obtenidos por derivatización manual, con los alcoholes: C_4OH (butil fenil uretano), C_9OH (nonyl fenil uretano) y $C_{16}OH$ (hexadecil fenil uretano), todos a una concentración de 5×10^{-5} mol/L.

de los fenil uretano obtenidos, ya que en el caso del derivado del $C_{16}OH$ se producen con menor probabilidad las mencionadas transiciones puesto que tiene mayor capacidad de estabilización el grupo carbonilo del fenil uretano correspondiente al alcohol mencionado (10).

Derivatización en línea de los alcoholes

Basados en el resultado encontrado en el punto anterior se procedió a diseñar el sistema de inyección en flujo para la reacción de derivatización, el cual se observa en la Figura 1. Los parámetros estudiados son: selección de la longitud de onda que permita una buena diferenciación entre la señal del derivatizante y la del producto de reacción, el rango de concentraciones de los reactivos (derivatizante y alcohol), tipo de calenta-

miento a emplear (convencional o microondas); y las características del reactor (longitud y diámetro interno). La optimización se realizó empleando el método uni-variante.

El solvente que se seleccionó como fluido portador en este sistema es el acetonitrilo (MeCN); ya que el derivatizante y los derivados de los alcoholes (fenil uretanos) presentan buena solubilidad en dicho solvente. Además, el MeCN no presenta absorción en la región UV de trabajo (UAA= 1 por encima de 190 nm).

Estudio de la longitud de onda apropiada para seguir la reacción

Para la selección de la longitud de onda de trabajo, se realizó el espectro UV de los derivados de los alcoholes sintetizados por procedimientos convencionales y del deriva-

tizante (Figura 3), con dichos espectros se establecieron las longitudes de onda que posiblemente permitieran una mayor diferencia entre la señal del derivatizante y los alcoholes derivados. Al evaluar los diagramas de la mezcla de reacción y del derivatizante (solución referencia) a cuatro longitudes de onda (228, 236, 244 y 248 nm) se observó que a 228 nm no se logra ver diferencia entre el fenil isocianato y el producto, mientras que a 236, 244 y 248 nm se ve una diferencia entre ambas soluciones. Sin embargo, a 244 nm es donde se tiene una mayor diferencia entre la señal del feniluretano y el fenil isocianato, esto se debe a que esta longitud de onda se encuentra más desplazada del máximo del derivatizante, por lo que se produce menor interferencia aún cuando el derivatizante esté en exceso. Por ello 244 nm, se escogió como la longitud de onda para el resto de los estudios.

Relación molar [PhI]/[ROH]

Manteniendo constante la cantidad de fenil isocianato ($1,82 \times 10^{-3}$ mol/L), y variando la concentración del alcohol (C_9OH) entre $36,55 \times 10^{-3}$ y $4,56 \times 10^{-3}$ mol/L se estudió la relación molar donde se logra la mayor intensidad en la señal, se realizó de esta forma debido a que las variaciones en la señal sólo

pueden ser atribuidas a las especies absorbentes en la región UV, como lo es el fenil isocianato o los feniluretanos formados en la reacción, ya que la absorción de los alcoholes está restringida al UV de vacío, como se mencionó anteriormente. En la Figura 4, se relaciona la absorbancia (UAA) ó intensidad de la señal para cada una de las mezclas de reacción a diferentes relaciones molares del derivatizante y el alcohol. En dicha figura, se puede apreciar un aumento de la señal, a medida que se incrementa la concentración de fenil isocianato, hasta llegar a un máximo cercano a 2,5 para la relación molar de PhI/ C_9OH ; por encima de estos valores empieza a decaer la intensidad de la señal, manteniéndose finalmente constante. A esta relación óptima se tiene un ligero exceso de derivatizante o lo que es igual bajas concentraciones del alcohol, esto último hace que las interacciones por enlace de hidrógeno sean débiles entre las moléculas de alcohol, lo que le proporciona mayor poder nucleofílico hacia su reacción con el fenil isocianato. Todo lo contrario sucede cuando está presente un exceso de alcohol, ya que se puede estimar que se dispone en forma polimérica a causa de fuertes interacciones por enlaces de hidrógeno que disminuyen su actividad nucleofílica, estas interacciones son signifi-

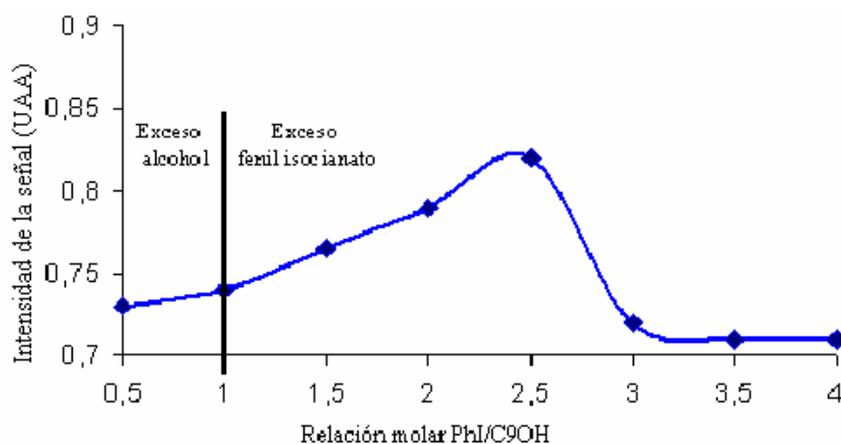


Figura 4. Efecto sobre la mezcla de reacción al variar la relación molar entre PhI/ C_9OH en la intensidad de la señal, empleando el sistema de derivatización en línea de alcoholes, a 244 nm asistida con baño de calentamiento a 60°C.

cativas para alcoholes alifáticos de bajo peso molecular; este resultado concuerda con un estudio realizado para este tipo de compuestos reportado por Vandenaabeele-Trambouze y col. (11). El descenso de la intensidad de la absorción para la mezcla de reacción por encima de la relación molar óptima, probablemente se deba a la descomposición del derivado debido a su reacción con el exceso de derivatizante presente (12).

Tipo de calentamiento

Para inducir la reacción se empleó un baño de agua a diferentes temperaturas y un horno de microondas a sus tres diferentes potencias. Al comparar las intensidades de la señal para la mezcla de reacción a las diferentes temperaturas empleadas: 27 (ambiente), 40, 50, 60 y 70°C, se pudo observar un incremento en la intensidad de las señales registradas para la mezcla de reacción al aumentar la temperatura hasta los 60°C, la cual coincide con la recomendada para la derivatización manual (13). En la mayoría de las reacciones, un aumento en la

temperatura lleva consigo un aumento en la velocidad de reacción, es por esta razón que la intensidad de la señal varía de esta forma en función de la temperatura. Sin embargo, a 70°C la señal disminuyó al compararse con la registrada a 60°C, esto puede ser debido a la descomposición del derivado y por la producción de una cantidad apreciable de burbujas en el flujo provocando gran inestabilidad de la señal registrada; éste último se puede eliminar con el uso de un desburbujador, sin embargo se eligió no sobrepasar los 60°C, ya que, al trabajar a temperaturas muy cercanas a la temperatura de ebullición del solvente portador, acetonitrilo (82°C), es posible alterar la concentración de los reactivos durante el transcurso de la reacción. Por otro lado, al emplear radiación microondas para activar la reacción no se observó gran diferencia, más bien se obtuvo una señal menos intensa, lo cual puede deberse a que la reacción es muy rápida por lo que, al asistir la reacción con irradiación microondas se da un sobrecalentamiento que hace que se descomponga el producto esperado,

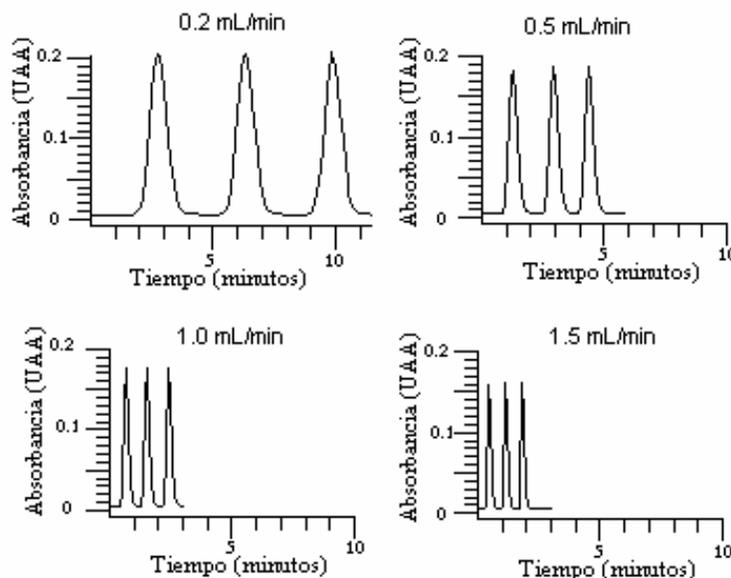


Figura 5. Diagramas obtenidos en el sistema de derivatización en línea de alcoholes, a 244 nm asistida con baño de calentamiento a 60°C, para la mezcla de reacción (con una relación molar $\text{PhI}/\text{C}_9\text{OH}$ cercana a 2,5), empleando los siguientes caudales: 0,2; 0,5; 1,0 y 1,5 mL min^{-1} .

similar a lo que ocurre en calentamiento convencional a altas temperaturas. De esta forma se seleccionó el baño de agua para el calentamiento de la reacción.

Estudio de las características del reactor y velocidad de flujo

Otro de los parámetros optimizados es la velocidad de flujo y las características del reactor como: longitud y diámetro interno, con la finalidad de mejorar la cuantificación de los derivados de los alcoholes estudiados y disminuir el tiempo de análisis. En función de lo anterior y empleando las condiciones optimizadas previamente, para el estudio del efecto de la velocidad de flujo se probaron los siguientes caudales: 0,2; 0,5; 1,0 y 1,5 mL min⁻¹. En la Figura 5, se muestran los diagramas de la mezcla de reacción, en ella se observa claramente que a 0,2 mL min⁻¹, la mezcla de reacción presenta picos con una altura mayor con respecto a los otros caudales estudiados, sin embargo, a esta velocidad de flujo los picos son anchos y el tiempo de análisis es considerablemente mayor lo cual es una desventaja. Al emplear 1,0 y 1,5 mL min⁻¹ se observan picos más finos que se traduce en menos tiempo de análisis, aunque, la altura de los picos disminuye lo cual daría mayores valores de concentración para los límites de detección, es decir, menos sensibilidad. Al usar un caudal de 0,5 mL min⁻¹ se obtienen alturas de picos mayores a los caudales de 1,0 y 1,5 mL min⁻¹ y picos no tan gruesos como con 0,2 mL min⁻¹, por lo que se tomó el último caudal estudiado (0,5 mL min⁻¹, lo cual resulta conveniente, ya que permite procesar 70 muestras por hora.

Posteriormente, utilizando un caudal de 0,5 mL min⁻¹, se evaluaron las características del reactor como: longitud y diámetro interno. Inicialmente se emplearon tres reactores con las siguientes longitudes: 200 (A), 100 (B) y 50 (C) cm y 0,5 mm de diámetro interno. Al comparar los picos obtenidos con estos tres reactores se observó que con el reactor C se obtuvieron picos más finos y con intensidades similares a los producidos

con los reactores A y B, lo cual confirma que la reacción de formación del producto es rápida, en consecuencia, esto conlleva a menor duración del análisis, ya que, a un determinado tiempo se consigue procesar un mayor número de muestras. Manteniendo esta longitud se varió el diámetro interno desde 0,25; 0,50 y 0,80 mm encontrándose que a mayor diámetro se obtienen picos de base más ancha, es decir, picos más dispersos; entre 0,25 y 0,50 mm no se notó gran diferencia entre la forma de los picos, sin embargo con el reactor de 0,25 mm se genera mayor presión, por lo cual se seleccionó el reactor de 0,50 mm para el resto de los ensayos.

Evaluación de los parámetros analíticos

En primer lugar se realizaron curvas de calibración de los alcoholes con cadenas hidrocarbonadas de diferente tamaño, uno de cadena corta, C₄OH, uno de cadena mediana, C₉OH, y otro de cadena larga C₁₆OH, así como de la mezcla de ellos tres. Para todas las curvas de calibración se encontró un rango dinámico lineal de 19,63 a 100 mg/L, con un coeficiente lineal cercano a uno, sin embargo, el intercepto y la pendiente de cada curva es diferente ya que la absorptividad de los derivados de los alcoholes es menor con el aumento de la cadena (Figura 3), lo que produce una diferencia en la respuesta al detector de cada alcohol. En la Tabla 1, se observan estos valores para cada alcohol y para la mezcla de ellos. En la mezcla de los alcoholes se observa un efecto de contribución del uso de cadenas cortas y cadenas largas que se refleja en un aumento en la sensibilidad y por ende una disminución en el valor de la concentración para el límite de detección, por esta razón para las muestras de alcoholes polietoxilados se empleó la curva de calibración de la mezcla, ya que si se compara esta sensibilidad con la usualmente reportada por esta técnica (UV-Visible) para otro tipo de muestras, podría considerarse baja, no obstante, el método propuesto es para el análisis de muestras de interés industrial donde generalmente se emplean métodos de cuantificación menos sensibles,

Tabla 1

Ecuación de la recta, coeficiente de regresión lineal, sensibilidad, límite de detección, intervalo de concentración lineal, de los alcoholes: 1-butanol, 1-nonanol, 1-hexadecanol y la mezcla de alcoholes, para el método de análisis desarrollado en el sistema.

Alcohol	Ecuación de la recta	Coeficiente de regresión lineal (r)	Sensibilidad ($\Delta R/\Delta C$)	LD (mg/L)	Intervalo de concentración lineal (mg/L)
1-butanol	$mV = 0,17 c + 240,55$	0,99	0,17	16,67	
1-nonanol	$mV = 0,15 c + 228,62$	0,98	0,15	18,64	19,63-100,00
1-hexadecanol	$mV = 0,18 c + 222,99$	0,99	0,18	15,73	
Mezcla	$mV = 0,27 c + 224,37$	0,99	0,27	10,66	

que presentan menor precisión y requieren mayor tiempo de análisis, es por ello que el método propuesto es una alternativa adecuada. La sensibilidad se calculó como la respuesta del detector (R en mV) en función de la variación de la concentración (C en mg/L) y el límite de cuantificación es el mismo para los cuatro alcoholes. El estudio de precisión mostró excelentes resultados como es reportado para los métodos de FIA, la desviación estándar se mantuvo por debajo de ± 5 mg/L y la desviación estándar relativa esta por debajo del 5% para todos los alcoholes.

Análisis de muestras reales

La cuantificación de la concentración de alcohol en las muestras se realizó con el promedio de las intensidades de las señales de cada una de ellas, luego se tomó la ecuación de la recta de la curva de calibración para la mezcla de alcoholes y se calculó la concentración de alcohol total por despeje. En la Tabla 2, se observan los resultados de los porcentajes de alcohol de cada una de las muestras determinadas experimentalmente y los reportados según su proveedor, así como la evaluación de la precisión y exactitud de los mismos.

En la tabla anterior, se puede apreciar que los porcentajes de alcohol obtenidos para las muestras presentan una buena precisión y exactitud, ya que la desviación estándar relativa y el error relativo no son superiores al 5% para todas las muestras, a excepción de aquellas designadas como APS-4 y APS-7, los cuales son ligeramente mayores a este valor. Esto se atribuye a la composición de las muestras, ya que las designadas como AP-4, AP-10 y AP-18, son mezclas de cadenas hidrocarbonadas de 12, 14 y 16 átomos de carbono en una proporción de 72,02; 24,04 y 3,93%, respectivamente; mientras que el número de óxidos de etileno promedio es igual al asignado a cada muestra para su identificación, esto es según lo reportado por Chávez y col. (14), lo que podría sugerir que su composición se ajusta de manera adecuada a la matriz de la curva de calibración y el error relativo en los resultados no es significativo.

Conclusiones

Empleando un sistema de inyección en flujo basado en la reacción de alcoholes con fenil isocianato fue posible la obtención en línea de derivados de alcoholes, mostrando

Tabla 2

Estudio de precisión y exactitud para la cuantificación de alcohol total, en muestras de alcoholes polietoxilados analizados en el sistema. Media (X), desviación estándar (DE), porcentaje de la desviación estándar relativa (DER%), error absoluto (Ea) y error relativo (Er%).

Muestra	X±DE ^a	X±DE ^b	DER (%)	E _r (%)
AP-4	95±5	92,16±1,02	1,10	2,98
AP-10	95±5	94,58±0,59	0,62	0,43
AP-18	95±5	95,48±1,12	1,17	0,50
APS-4	98±5	92,54±1,21	1,31	5,57
APS-7	98±5	91,46±0,45	0,49	6,67

^a. Porcentaje de alcohol reportado por el proveedor.

^b. Porcentaje de alcohol determinado experimentalmente

alta reproducibilidad y sensibilidad en las señales registradas. El estudio de las variables del sistema demostró que la velocidad de reacción es rápida y por lo tanto no se ve afectada en gran medida al modificar el tipo de calentamiento y características del reactor. Asimismo, el sistema de inyección en flujo desarrollado para la obtención de derivados de alcoholes resultó ser más eficiente que la derivatización convencional, debido a que el sistema en línea permitió realizar un mayor número de análisis en cortos intervalos de tiempo, precisando menores cantidades de reactivos y una disminución considerable del costo por análisis. El sistema es aplicable para la determinación de alcohol total en muestras de surfactantes no-iónico del tipo alcohol polietoxilado, alcanzando resultados con una buena exactitud y precisión.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia (CONDES) por el financiamiento otorgado a través de los proyectos N° CC-926-04 y N° CC-927-04; y al Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT) del Ministerio de Ciencia y Tecnología por el financiamiento a través del proyecto N° G-2005000428.

Referencias Bibliográficas

- HUANG G., DENG G., QIAO H., ZHOU X. *Anal Chem* 71: 4245-4249, 1999.
- ASSAF P., KATZHENDLER J., HAJ-YEHIA A. *J Chromatogr A* 869 (1-2): 243-250, 2000.
- CAREY F.A. *Química Orgánica*, McGraw-Hill, Madrid (España), Tercera edición, 533: 557-559, 1999.
- MORRISON R.T., BOYD R.N. *Química Orgánica*, Addison Wesley Longman de México, S. A., México (México), Quinta edición, pp. 621- 673, 1998.
- SKOOG D.A., HOLLER F.J., NIEMAN, T.A. *Principios de Análisis Instrumental*, McGraw-Hill, Madrid (España), Quinta edición, pp. 898-905, 2001.
- ALLEN M.C., LINDER D.E. *J Am Oil Chem Soc* October: 188-195, 1981.
- HEINIG K., VOGT C., WERNER G. *Anal Chem* 70: 1885-1892, 1998.
- BEZERRA DOS SANTOS S., UGULINO DE ARAUJO M., BARBOSA R. *Analyst* 127: 324-327, 2002.
- MCFEETERS R.F. *J Agric Food Chem* 41: 1439-1443, 1993.
- SILVERSTEIN R., BASSIER G., MORRIL T. *Identificación espectrométrica de compuestos orgánicos*, Diana, Segunda Edición, México (México), pp. 244-247, 1980.

11. VANDENABEELE-TRAMBOUZE L., GARELLY L., COMMEYRAS A. *Adv Environ Res* 6: 45-55, 2001.
12. SHRINER R.L., FUSON R.C., CURTIN D.Y. **Identificación Sistemática de Compuestos Orgánicos**, Limusa, Primera Edición, México (México), pp. 263, 264, 280, 1979.
13. PAVIA D., LAMPMAN G., KRIZ JR., GEORGE W. **Introduction to organic laboratory techniques a contemporary approach**, Saunders Company, First Edition, U.S.A. pp. 670, 1976.
14. CHAVEZ G., BRAVO B., PIÑA N., ARIAS M., VIVAS E., YSAMBERTT F., MÁRQUEZ N., CÁCERES A. *Talanta* 64: 1323-1328, 2004.