

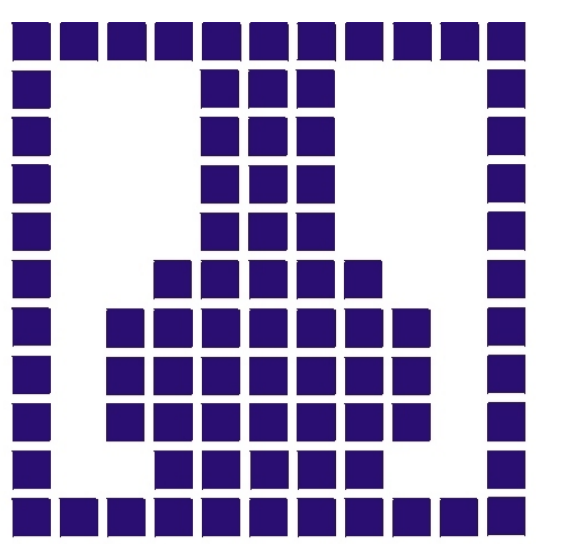
# ESTUDIO COMPARATIVO EN LA CUANTIFICACIÓN DE TENSOACTIVOS ENTRE HPLC Y RMN<sup>1</sup>H

PABLO D. ROUGE<sup>(1)</sup>, IVO HARDMEIER<sup>(2)</sup>, EDUARDO LÓPEZ<sup>(3)</sup>, ALICIA LAGOMARSINO<sup>(4)</sup>.

CEQUIPE - Centro de Investigación y Desarrollo en Química y Petroquímica

INTI- Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI)

(1) pablor@inti.gov.ar - (2) tivo@inti.gov.ar - (3) eelopez@inti.gov.ar - (4) alicia@inti.gov.ar



INTI

CEQUIPE

## Introducción :

La HPLC es una técnica ampliamente utilizada para el análisis cualitativo de materias primas y productos terminados de la industria cosmética y farmacéutica, entre otras.

La principal ventaja de esta técnica frente a las metodologías analíticas clásicas es su especificidad, permitiendo la separación, identificación y cuantificación de los componentes de muestras complejas.

A pesar de que ya hemos presentado resultados, obtenidos por esta metodología en el análisis de tensioactivos en productos cosméticos resulta interesante la comparación de los mismos con los obtenidos por RMN<sup>1</sup>H.

Por lo tanto en este trabajo se presenta una comparación de resultados entre ambas técnicas para la relación lauriletoxisulfato / laurilsulfato (LES/LS). Detallando las ventajas y desventajas que pueden tener las técnicas involucradas.

## Materiales y Métodos :

\* Detalle del instrumental *Cromatográfico* empleado:

- HPLC de configuración standard equipado con inyector automático.
- Detector Diferencial de Índice de Refracción.
- Columna ODS de 250 x4mm, 5  $\mu$ m de tamaño de partícula.

\* Detalle del instrumental *Espectroscópico* empleado:

- RMN de 400 MHz, Bruker Avance 400.

\* Muestras procesadas:

Se analizaron en paralelo, por ambas técnicas, siete muestras de shampoo y crema de enjuague.

\* Sustancias de referencias usadas en el análisis cromatográfico:

Se emplearon como referencias de los tensioactivos analizados estándares disponibles en el laboratorio.

## Resultados:

- *Análisis cromatográfico:*

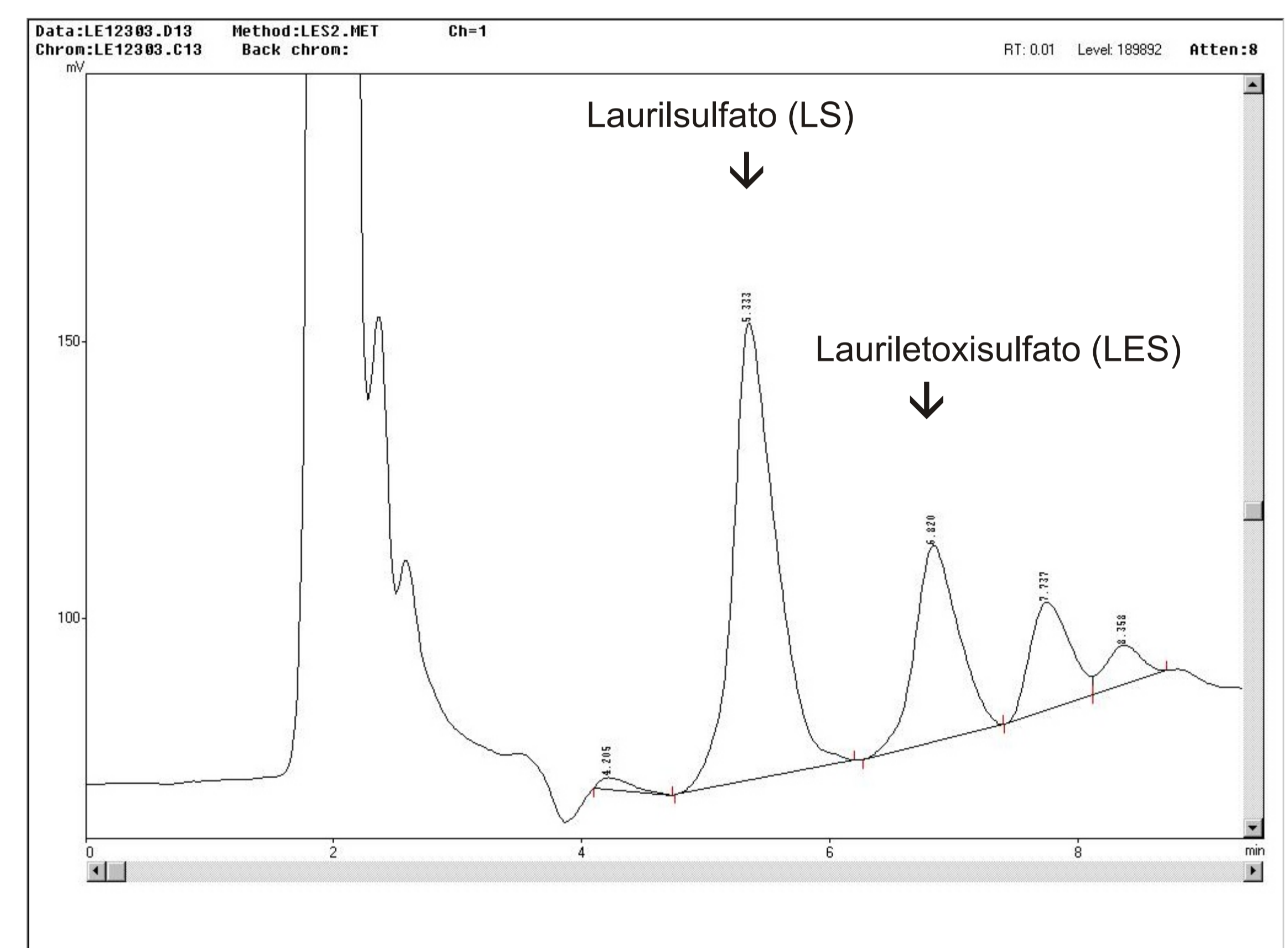
Preparación de muestras y testigos: 2.5g de mtra/25 ml con agua, filtración por membrena de 0.45  $\mu$ m.

Tabla de resultados:

Muestra	%LES	%LS	moles LES	moles LS	Relación LES/LS
1	8,4	7,9	0,01908	0,02989	0,64
2	6,2	5,5	0,01415	0,02098	0,67
3	4,3	No contiene	0,00989	-	-
4	6,2	5,2	0,01410	0,01966	0,72
5	6,2	5,2	0,01422	0,01982	0,72
6	6,2	5,3	0,01417	0,02011	0,70
7	9,5	4,3	0,02159	0,01621	1,33

Para convertir los resultados, expresados en %p/p, a moles fue necesario emplear los PM promedio de los tensioactivos, a saber:  $PM_{LES}=439$  y  $PM_{LS}=263$ .

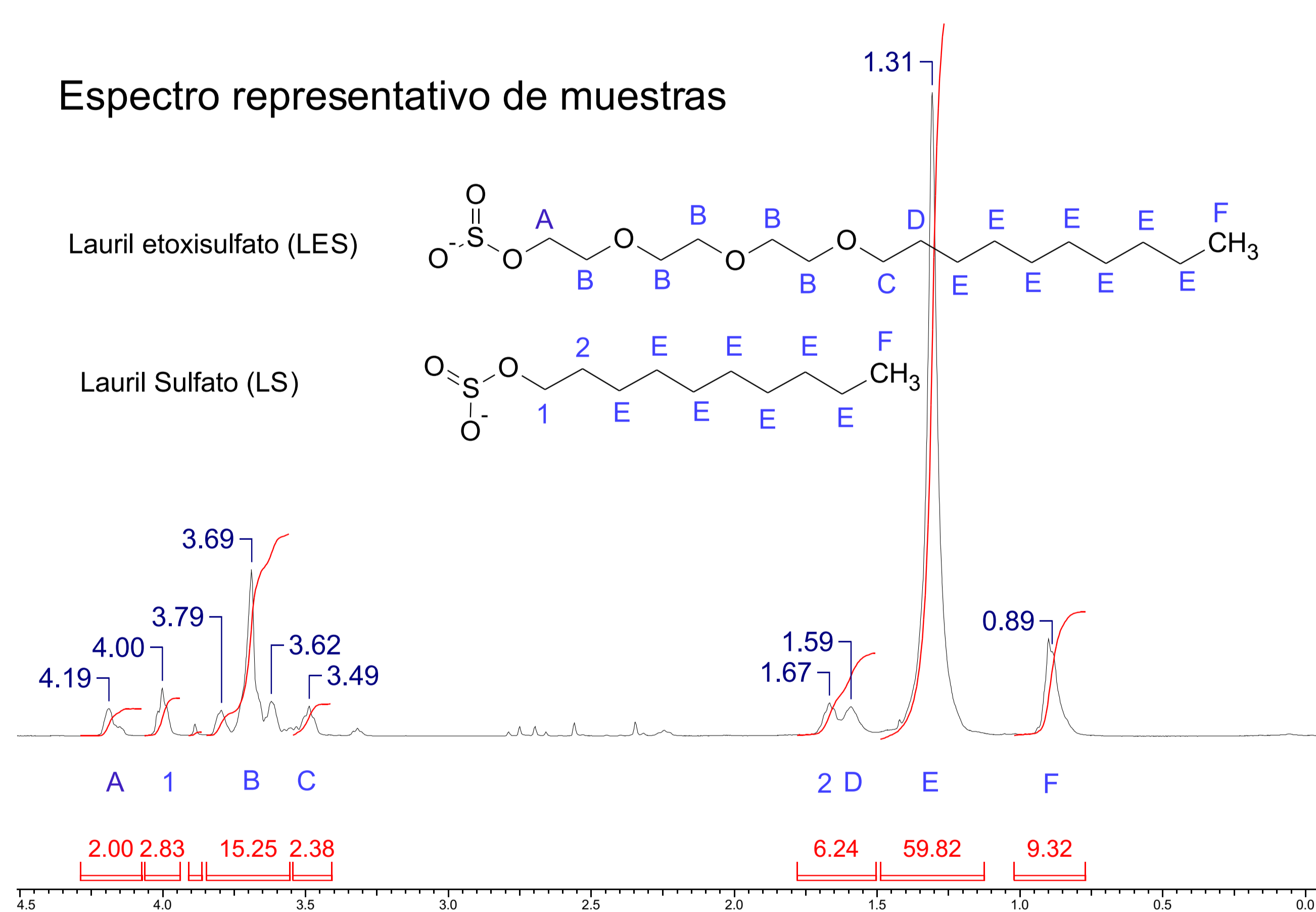
Perfil cromatografico representativo de una muestra:



- *Análisis espectroscópico:*

Preparación de muestras: Las muestras se llevaron a sequedad en estufa de vacío previo al análisis espectroscópico.

Asignación de señales: Las señales se asignaron según:



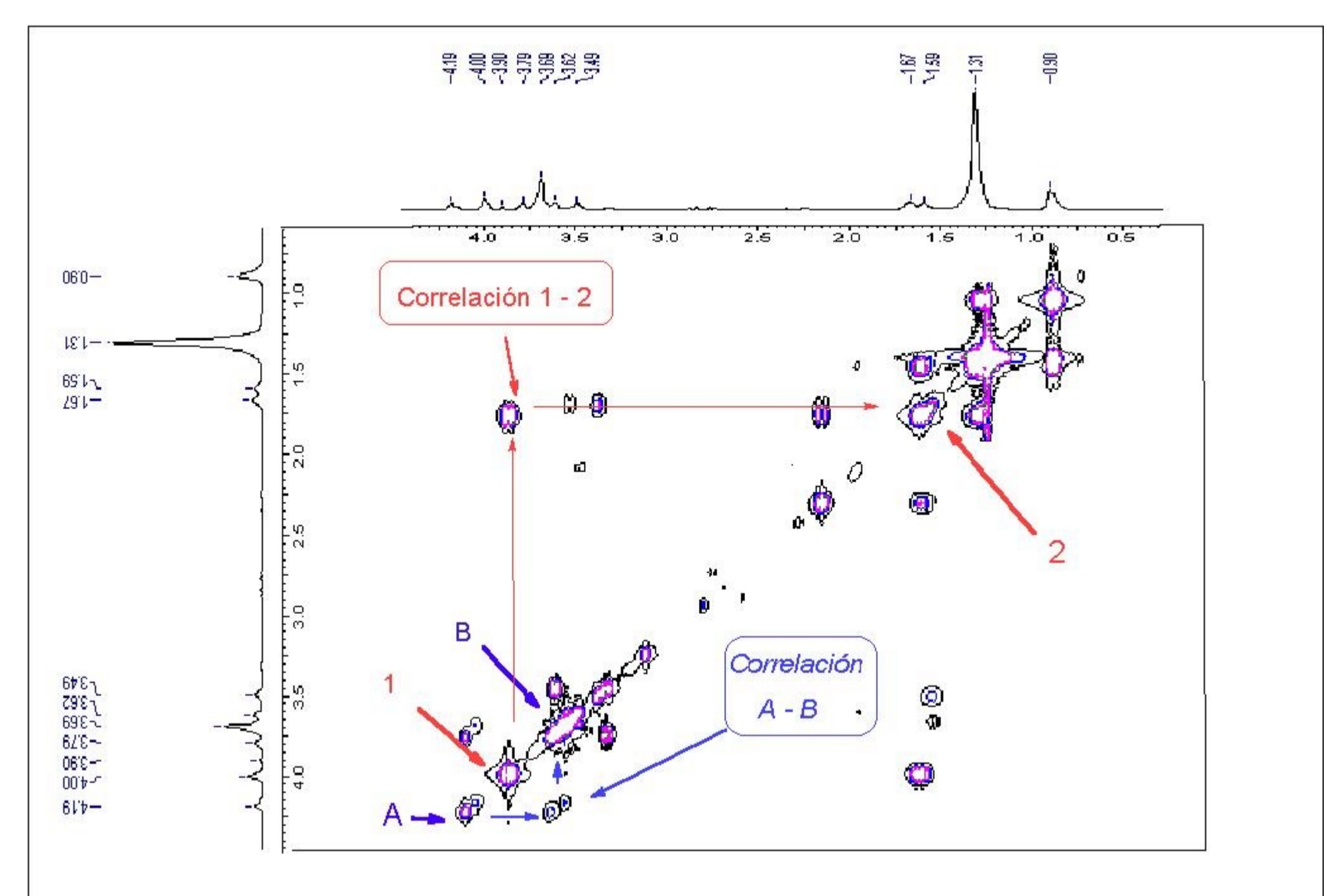
Con el objetivo de confirmar tales asignaciones se realizó un COSY (correlación homonuclear <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H), experimento que confirmó la identidad de las señales. (ver espectro a la derecha)

Tabla de resultados:

Muestra	Integración			Grado de etoxilación	LES	LS	Relación LES/LS
	LES	LS	Etoxi				
1	2	3,29	13,037	3,8	0,76	1,24	0,61
2	2	2,93	12,25	3,6	0,81	1,19	0,68
3	2	-	5,109	1,8	-	-	-
4	2	2,77	13,528	3,9	0,84	1,16	0,72
5	2	2,76	14,012	4,0	0,84	1,16	0,72
6	2	2,8	13,623	3,9	0,83	1,17	0,71
7	2	1,875	13,232	3,8	1,03	0,97	1,07

Nota:

- 1- Además del cálculo de la relación LES/LS, la técnica espectroscópica permite el cálculo del grado de etoxilación.
- 2- Se emplearon como parámetros analíticos las integraciones proporcionadas por las señales correspondientes a los protones 1, A y B según se asignaron anteriormente.
- 3- De ser requerido estos experimentos pueden proporcionar la información necesaria para el cálculo de otros componentes tal como betaína.



## Conclusiones:

Si bien las dos técnicas mostraron una buena correlación, se encontraron diferencias a favor de una y otra técnica.

Las principales diferencias que merecen ser destacadas son las siguientes:

El costo de un espectrómetro como el utilizado es muchas veces superior al de un cromatógrafo con detector diferencial de índice de refracción (RID).

El empleo de HPLC con detector RID requiere de tiempos prolongados de estabilización, lo que se traduce en tiempos largos de análisis. Esa dificultad no se suscita al emplear la RMN, técnica que demanda más tiempo sólo en la etapa de concentración de la muestra. Aún así, en función de tiempos totales de trabajo, la RMN resulta más rápida.

La selectividad que puede alcanzarse con un método cromatográfico resulta muy buena y relativamente fácil de modificar. En comparación, con RMN no resulta fácil corregir el desplazamiento químico de las señales espectrales que se producen en caso de superposición, con otras introducidas por el resto de la muestra, siendo, eventualmente, necesario recurrir a experimentos de resonancia mas complejos.

La HPLC permite cambiar la selectividad con el objeto de obtener resultados satisfactorios. La RMN no ofrece esa alternativa, lo que se transforma en la principal desventaja del método espectroscópico.

La RMN resulta mucho más económica a la hora de considerar los volúmenes de solventes empleados.

Por RMN es posible obtener de manera directa la relación molar de los tensioactivos considerados. La HPLC, en cambio, brinda resultados expresados unidades de concentración, los que deben ser traducidos a relaciones molares mediante el empleo de pesos moleculares.

La técnica de RMN adquiere las señales de todos los componentes orgánicos de la muestra pudiendo, eventualmente, ser estas utilizadas para la cuantificación de los mismos. Esto permite extender el análisis a otros tensioactivos presentes en la muestra empleando el mismo espectro.