

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DISOLVENTES SUPRAMOLECULARES CONSTITUIDOS POR AGREGADOS DE MICELAS OLIGOMÉRICAS DE ÁCIDO UNDECENOICO: APLICACIÓN EN PROCESOS EXTRACTIVOS

J.A. Salatti-Dorado, D. García-Gómez, F. López-Jiménez, S. Rubio

Departamento de Química Analítica, Instituto Universitario de Química Fina y Nanoquímica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, 14071, Córdoba
e-mail: qa1rubrs@uco.es

SUPRAS (disolvente supramolecular) es un término relativamente reciente que hace referencia a la fase rica en tensioactivos (coacervado) separada de disoluciones coloidales mediante procesos de autoensamblaje. Este término enfatiza cómo los anfifilos forman estructuras supramoleculares autoorganizadas en la fase líquida separada, siendo esta la característica más distintiva en comparación con los disolventes moleculares y los líquidos iónicos. Una de las mayores desventajas en el uso de SUPRASs en química analítica es la pérdida de anfifilo que se produce en el tratamiento de muestras de elevado volumen, ya que el anfifilo se encuentra en equilibrio con la fase acuosa -a la concentración micelar crítica (CMC)- redundando este hecho en recuperaciones no cuantitativas. Por otro lado, la mayoría de los SUPRASs son incompatibles con cromatografía de gases, dada la elevada concentración de tensioactivo que se volatiliza. En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron SUPRASs basados en oligómeros de ácido undecenoico para los que se ha propuesto en el pasado que su CMC es nula o, al menos, despreciable y que presentan elevado punto de ebullición.

Los SUPRASs aquí estudiados se sintetizaron añadiendo agua a disoluciones de oligómeros de ácido undecenoico (P.UDA) en tetrahidrofurano (THF). El agua promovió el autoensamblaje del oligómero y la separación de fases líquidas (Fig. 1). Se obtuvo así el respectivo diagrama de fases a partir de mezclas ternarias de P.UDA/THF/agua. Adicionalmente, se investigó la influencia de la temperatura y de la concentración de sales en estos límites y se determinó la ecuación empírica que relaciona el volumen de SUPRAS obtenido con la cantidad de anfifilo y agua utilizados en la síntesis. Finalmente, se evaluó la composición del SUPRAS bajo diferentes condiciones sintéticas y la organización nanoestructural mediante la técnica Cryo-SEM (Fig. 1).

Los estudios realizados demostraron que la composición global del disolvente y el tamaño de las gotitas de coacervado que lo forman pueden modificarse controlando el ambiente en el que se produce el autoensamblaje. Así, los SUPRASs caracterizados en este trabajo son altamente adaptativos, pudiendo revertirse sus características mediante modificación del modificando el entorno. En todo caso, el autoensamblaje espontáneo de estos disolventes siguió rutas predecibles, y su composición y volumen pueden preverse con precisión a partir de ecuaciones empíricas. Las propiedades descritas que presenta este tipo de SUPRASs los hacen sumamente atractivos para la extracción de analitos mediante cromatografía de gases acoplada a espacio de cabeza: gracias a la incorporación cuantitativa del anfifilo las extracciones resultan altamente eficientes en un gran intervalo de condiciones iniciales y, a diferencia de otros SUPRASs caracterizados anteriormente, su baja volatilidad resulta en cromatogramas HS-GC libres de interferencias generadas por el propio SUPRAS.

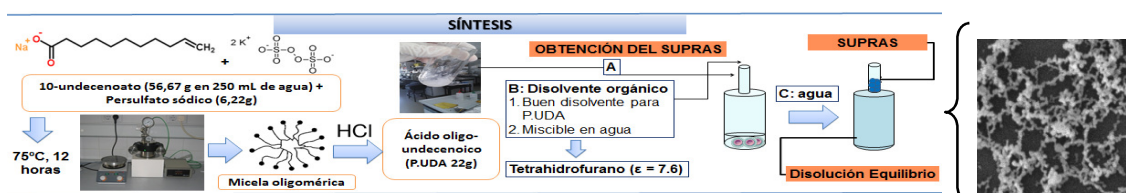


Fig.1: Síntesis del SUPRAS basado en P.UDA:THF:H₂O y microfotografía Cryo-SEM

Agradecimientos: Los autores agradecen el apoyo financiero del MINECO (Proyecto CTQ2014-53539-R) y FEDER. J.A.S.D. y D.G.G. reconoce al MINECO por una beca de postgrado (FPU13/03796) y postdoctoral (FJCI-2014-20052), respectivamente.