

CUADERNO FIRP S302-PP

MODULO DE ENSEÑANZA EN FENOMENOS INTERFACIALES

SURFACTANTES

III. Surfactantes aniónicos

Jean-Louis SALAGER y Alvaro FERNANDEZ

PLAN PILOTO en ESPECIALIDADES QUIMICAS

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES

FACULTAD DE INGENIERIA

ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA

Lab. Formulacion, Interfaces, Reología y Procesos



MINISTERIO DE
CIENCIA Y TECNOLOGIA
PPGEA-FONACIT

Mérida-Venezuela (2004)

III. SURFACTANTES ANIONICOS

Contenido

III.1. JABONES	2
III.1.1. Saponificación y neutralización	2
III.1.2. Materia prima utilizada	2
III.1.2.1. Aceites y grasas	
III.1.2.2. Cation	
III.1.3. Fabricación industrial	3
III.1.3.1. Saponificación por cochada	
III.1.3.2. Proceso continuo	
III.2. SULFONACION Y SULFATACION	6
III.2.1. Mecanismos de sulfonación	6
III.2.1.1. Sustitución electrofílica sobre un aromático	
III.2.1.2. Adición sobre una olefina	
III.2.1.3. Sustitución sobre un carbono saturado	
III.2.2. Mecanismo de sulfatación	8
III.2.2.1. Esterificación de un alcohol	
III.2.2.2. Adición sobre un doble enlace	
III.2.2.3. Reacciones secundarias	
III.2.3. Tecnología de la sulfonación-sulfatación	9
III.2.3.1. Problemas	
III.2.3.2. Reactores	
III.2.3.3. Neutralización	
III.3. SULFATOS	10
III.3.1. Sulfatos de alcoholes primarios	10
III.3.2. Sulfatos de alcoholes secundarios	11
III.3.3. Sulfatos de n-etoxialcoholes alifáticos y etoxifenoles	11
III.3.4. Alcohol sulfatos como intermediarios	11
III.3.5. Aceites y grasas sulfatadas	12
III.3.6. Monoglicéridos sulfatados	13
III.3.7. Alcanolamidas sulfatadas	14
III.4. ALQUIL ARIL SULFONATOS	14
III.4.1. Tipos y reseña histórica	14
III.4.2. Dodecil-benceno sulfonato: ABS y LAS	15
III.4.3. Biodegradación	17
III.4.4. Hidrotropos	17
III. 5. SULFONATOS DE PETROLEO	17
III.5.1. Sulfonatos de "caoba" (<i>mahogany</i>)	17
III.5.2. Sulfonatos de petróleo	18
III.5.3. Propiedades y mercado de los sulfonatos de petróleo	19
III.6. SULFONATOS DE ALFA-OLEFINAS (AOS)	19
III.6.1. Materias primas	19
III.6.2. Sulfonación-neutralización	19
III.6.3. Propiedades	20
III.7. OTROS SULFONATOS	21
III.7.1. Sulfonatos de parafina	21
III.7.2. Lignosulfonatos	21
III.7.3. Compuestos sulfo-mono-carboxilicos	22
III.7.4. Sulfosuccinatos y sulfosuccinamatos	22
III.7.5. Alquil gliceril eter sulfonatos (AGES)	23
III.7.6. Sulfo-alquil ester de ácido grasos	23
III.8. OTROS SURFACTANTES ANIONICOS	24
III.8.1. Surfactantes organo-fosforados	24
III.8.2. Acil-amino ácidos (sarcósidos)	26

III. SURFACTANTES ANIONICOS

Son aquellos que en solución acuosa, se disocian en un anión anfífilo y un catión metálico o amonio. En esta categoría entran más del 60% de la producción de surfactantes: jabones, detergentes en polvo y líquido.

III.1. JABONES

III.1.1. Saponificación y neutralización

Se llaman **jabones** las sales de sodio o de potasio de los ácidos grasos. Por extensión el ácido puede ser cualquier carboxilato ("*tall-oil*", "*rosin-oil*"), y el metal alcalino puede reemplazarse por una amina, amida o etanol amina. Si se usa un metal pesado polivalente se obtiene una substancia liposoluble.

El jabón se prepara mediante saponificación de los triglicéridos de origen vegetal o animal por una solución de hidróxido alcalino. Por ejemplo con un triglicérido del ácido esteárico.



se produce el estearato de sodio (jabón) y el glicerol.

Si se dispone de un ácido graso obtenido por hidrólisis del triglicérido o por síntesis, se hace simplemente una neutralización.



III.1.2. Materia prima utilizada

III.1.2.1. Aceites y grasas

Nunca se usa un sólo carboxilato, primero porque sería antieconómico obtenerlo, y segundo porque se obtienen mejores jabones con mezclas.

Refiriéndose a la Tabla II.2. se ve la correspondencia entre los triglicéridos naturales (aceites y grasas) y el contenido en ácidos grasos. De manera general se puede decir que los carboxilatos de cadena corta (C10-12) son rápidamente soluble en agua, producen espuma y toleran el agua dura. Sin embargo son también irritantes para las pieles sensibles. Por otra parte los carboxilatos en C18 saturados o insaturados no son irritantes y pueden usarse en jabones y cremas fáciles, pero se solubilizan en agua muy lentamente.

Un buen balance anfífilo lo tiene el palmitato de sodio. Los jabones de aceite de palma son la base de los jabones de tocador. Se mezclan con jabones de aceite de oliva ("*Palmolive*", "*Jabón de Marseille*") para mayor suavidad y menor irritabilidad, y con un poco de jabón de aceite de coco o de almendra de palma para aumentar el poder espumante y disolver eventuales jabones de calcio que pueden formarse con agua dura.

El aceite de ricín (80% de ácido ricinoléico) se usa para jabón en barra transparente. El aceite de coco (50% de ácido láurico) se usa para jabones de marina que deben espumar en el agua salada.

Para jabones en escamas para lavar la ropa, se usan grasas animales y aceites de madera (*tall-oil* y *rosin-oil*).

Sin embargo tres cuartos de la materia prima (para jabones ordinarios o de lavado de ropa) son las grasas animales, en general grasa de rez (*tallow*).

III.1.2.2. Cación

Para obtener un buen balance anfífilo se usa un catión alcalino, sodio o potasio, o un catión orgánico monovalente, amina o etanol-amina. Por ejemplo el oleato de trietanol-amina se usa en cosméticos o como jabón de lavaseco.

Los jabones de metales pesados polivalentes tienen interés desde dos puntos de vista. Primero, son liposolubles y se utilizan en medio oleico como detergentes, inhibidores de corrosión, agentes de gelificación de grasas de lubricación, etc. Por otra parte se forman naturalmente cuando se usan jabones de sodio con agua dura, produciéndose sales de calcio insolubles, que forman grumos característicos que se pegan en el "anillo de la bañera".

Los jabones de aluminio tienen una fórmula intermedia entre $Al(OH)(OOCR)_2$ y $Al(OOCR)_3$. Se obtienen por reacción del ácido graso con un alcoholato de aluminio. En solventes orgánicos forman micelas fibrosas y otras estructuras gelificantes de interés para la fabricación de grasas lubricantes.

Los jabones de plomo, manganeso, cobalto y cinc se usan como agentes secantes en pinturas, mientras que los jabones de cobre tienen propiedades fungicidas. Los estearatos de cinc y de magnesio se usan en polvos faciales. Se preparan por precipitación a partir de una solución de jabón de sodio, mediante introducción de una sal soluble del metal pesado.

III.1.3. Fabricación industrial

III.1.3.1. Saponificación por cochada

Los jabones para lavado y los jabones en barra ordinarios se fabrican por un proceso discontinuo en cochadas de 1 a 500 toneladas, en un tanque cilíndrico de fondo cónico. Se introduce una solución al 10-15% de NaOH y luego se añade los aceites y las grasas fundidas en cantidades estequiométricas. Se calienta y se agita con una inyección de vapor en el fondo del tanque. Se hierve la cochada durante 4 horas para completar la saponificación. Luego se añade cloruro de sodio y se sigue calentando hasta que el jabón se separe como una fase oleica sobrenadando. La fase acuosa contiene el cloruro de sodio y el glicerol. Toda la operación requiere aproximadamente 8 horas. Se separa la fase acuosa y se deja hervir varias horas, completando la saponificación y eliminando el glicerol. Luego se contacta el jabón con una solución de NaOH al 6% y se sigue hirviendo para terminar la saponificación y neutralizar los ácidos eventualmente liberados. El jabón no es soluble en esta solución alcalina y forma gránulos.

De último se incorpora un 20-30% de agua al jabón y eventualmente una pequeña cantidad de sal. El jabón adquiere su aspecto de pasta suave, y se separan dos finas capas, arriba el jabón puro y abajo el "nigre" que se pasa a la cochada siguiente.

El proceso completo requiere del orden de 40 horas, y el jabón resultante contiene 30-35% de agua. Un kilo de aceite produce 1,5 kg de jabón.

En ciertos casos los maestros jaboneros usan el comportamiento trifásico llamado "triángulo del fabricante de jabón" que ocurre en condiciones muy precisas, como lo explica R. Laughlin en el capítulo de su libro (The aqueous phase behavior of surfactant solutions 1994 que dedica a la historia de la química coloidal.

III.1.3.2. Proceso continuo

El proceso por cochada se usa en pequeñas empresas o para fabricación de jabones especiales. La fabricación del jabón ordinario o para lavar se realiza ahora como una operación continua con un tiempo de residencia del orden de 2 horas. El proceso no está basado sobre la saponificación directa sino sobre una hidrólisis del triglicérido, seguido de la neutralización de los ácidos grasos. Esto permite separar el glicerol, y fraccionar los ácidos grasos por destilación al vacío (véase Figura III.1.).

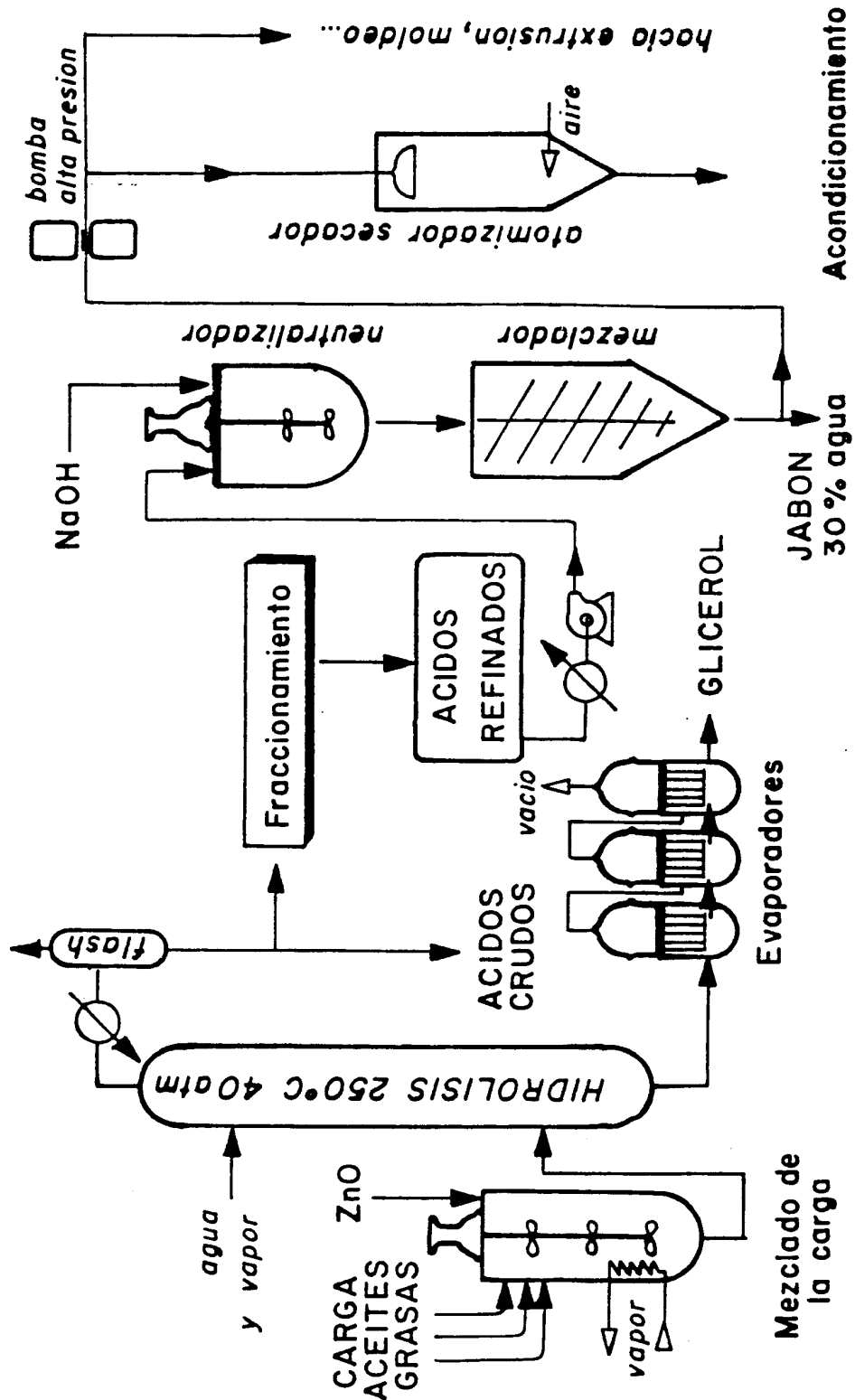


Fig III.1. Fabricación de jabón por el proceso continuo (Procter & Gamble)

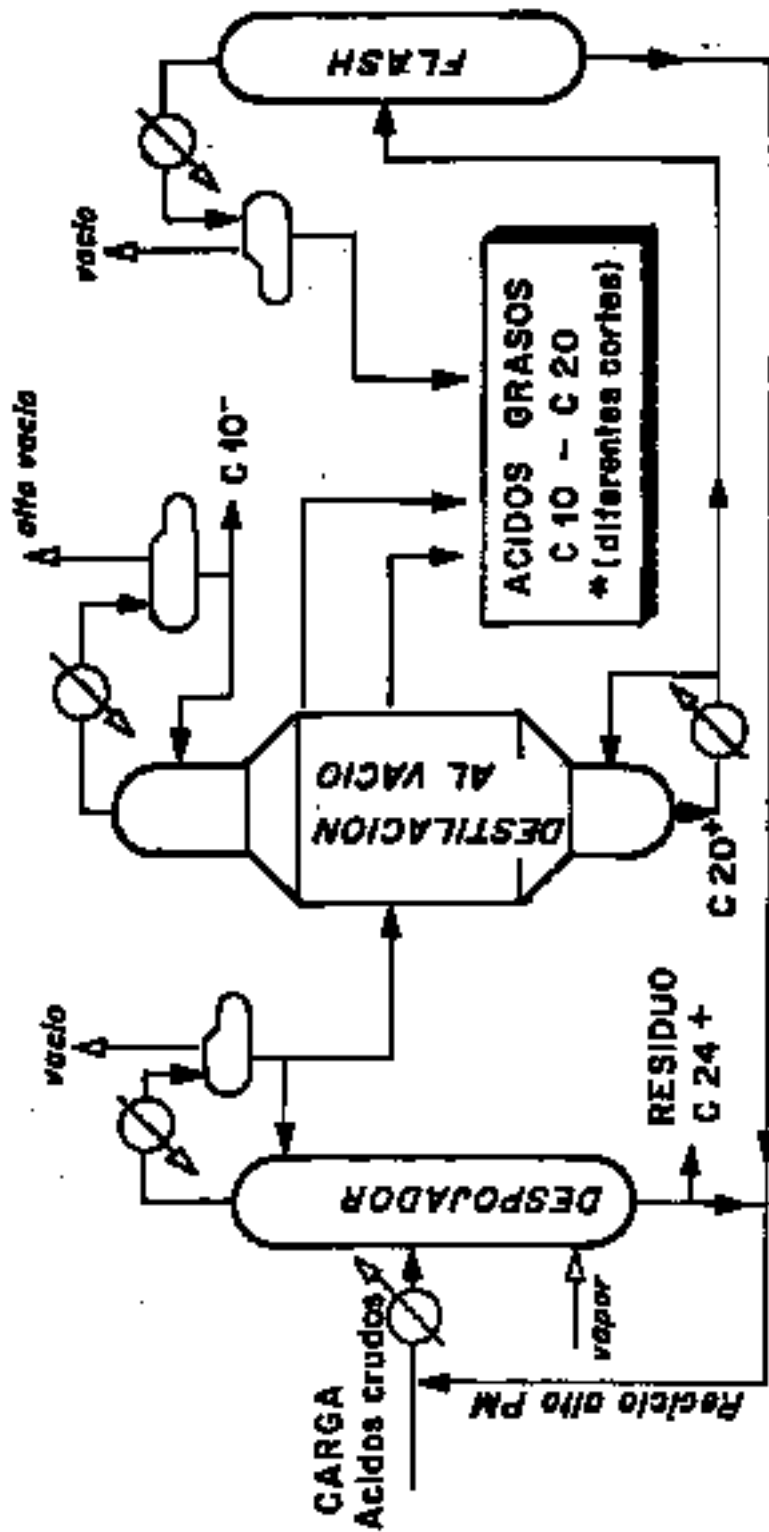


Fig. III. 2 Fraccionamiento bajo vacio de ácidos grasos

Se mezclan las diferentes cargas, generalmente grasa de origen animal con cierta cantidad de aceite de coco, en un tanque calentado por vapor. En muchos casos este tanque está bajo vacío, lo que permite remover el aire disuelto y por lo tanto evitar oxidación de las sustancias insaturadas durante el proceso. En el mezclador se introduce también el catalizador alcalino (insoluble en agua) que es óxido de cinc o de magnesio en el proceso Procter y Gamble. Otros procesos usan ácidos sulfónicos en medio sulfúrico.

La carga se introduce a través de un distribuidor para dispersar las gotas de aceite. En ciertos procesos (Monsanto) se fabrica una fina emulsión de aceite en agua al pasar los dos fluidos a través de un molino coloidal).

La torre de hidrólisis tiene típicamente 20 m de alto y 6 m de diámetro y trabaja a 250°C y 40 atmósferas. El aceite triglicérido sube a contracorriente con la solución acuosa de glicerol, lo que aumenta la separación.

La solución acuosa de glicerol crudo se drena por abajo y se envía a una batería de evaporadores para recuperar el glicerol. La fase sobrenadante de ácidos grasos producidos pueden usarse como tal, pero en general se purifica por destilación al vacío para separar el corte de mayor interés (C12-C18) de los ácidos demasiado cortos (C10) o demasiado largos (C20+).

El proceso de separación se efectúa en tres torres funcionando bajo vacío (Figura III.2.). La primera es un despojador al vapor que permite separar la fracción C12+. La segunda es una torre de fraccionamiento con alto vacío (10 mm Hg) que separan cargas laterales de interés (C10-C20), y la tercera es una torre flash para despojar el residuo de la anterior.

Después de este fraccionamiento se neutraliza los diferentes cortes con hidróxido de sodio, y se añaden aditivos antes de enviar el jabón en pasta al mezclador (véase Fig. III.1.).

Luego se acondiciona el producto por extrusión, laminado, moldeo o secado en una torre de atomización. Se discutirán los diferentes acondicionamientos en el Capítulo XX.

III.2. SULFONACION Y SULFATACION

Los productos sulfonados o sulfatados representan aproximadamente la mitad de la producción de surfactantes. Co pocas excepciones de menor importancia, se fabrican por sulfonación o sulfatación de alquil-bencenos, alfa-olefinas, y alcoholes con o sin grupos óxido de etileno. Los principales reactivos son el ácido sulfurico, el oleum, el ácido clorosulfónico, y mas que todo el trióxido de azufre desde hace unas dos décadas.

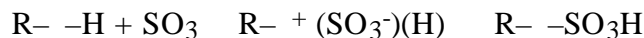
III.2.1. Mecanismos de sulfonación

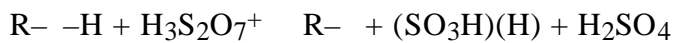
III.2.1.1. Sustitución electrofílica sobre un aromático

Se aplica a los alquil-bencenos, y se procede en dos etapas. Primero se produce un complejo sigma, el cual expulsa el protón en la segunda etapa.



donde X⁺ es el electrófilo: SO₃, H₂SO₄H⁺ ó SO₃H⁺ según las condiciones de reacción la temperatura y la acidez del medio influyen la posición de la sulfonación. Sin embargo con alquil-bencenos de cadena larga los efectos estéricos orientan la sustitución casi siempre en posición *para* respecto a la cadena alquil. Las reacciones pueden escribirse de diferentes formas según el medio.

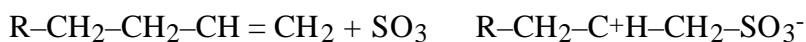




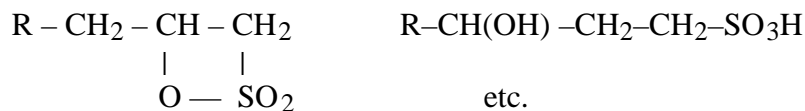
III.2.1.2. Adición sobre una olefina

La reacción debe hacerse en presencia de trióxido de azufre o de un complejo concentrado de éste (oleum), ya que el ácido sulfúrico produce sulfatos. Dos mecanismos se han encontrado según los casos; uno con intermediario iónico, otro mediante radical libre.

El mecanismo iónico empieza por una adición electrofílica sobre el alqueno para producir un complejo iónico. Ya que el enlace C-S es muy estable, no se produce migración del grupo sulfonato, el cual está en extremidad de cadena según la regla de Markovnikov.



El complejo puede evolucionar, según las condiciones, para dar:

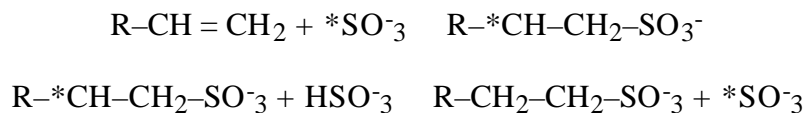


La sulfonación puede producirse de la misma forma con acetil sulfato (anhídrido acético/ácido sulfúrico) o ácido clorosulfónico (SO₃-HCl).

Los ácidos insaturados como el ácido pueden también sulfonarse. Según las condiciones, el grupo ácido sulfónico sustituye el H del ácido, o un H en posición alfa del doble enlace.

Con ésteres, se produce una adición sobre el doble enlace para producir sulfonatos, sulfatos o sulfosuccinatos.

La sulfonación puede también realizarse por un mecanismo que involucra un radical libre. Con bisulfato de amonio y con iniciador peracídico se obtiene la reacción:



III.2.1.3. Sustitución sobre un carbono saturado

Los ácidos grasos saturados con larga cadena reaccionan con el trióxido de azufre o el ácido clorosulfónico para producir un alfa-sulfoácido.



En presencia de un agente oxidante capaz de producir radicales por reacción fotoquímica (cloro, oxígeno), el dióxido de azufre puede combinarse con una parafina para producir un cloruro de sulfonilo RSO_2Cl o un perácido sulfónico.

La reacción de Strecker entre el ión sulfito y un cloroalcano permite también introducir un grupo ácido sulfónico sobre una parafina. Se calienta un bisulfito con el cloroalcano para producir el desplazamiento del cloro por sustitución nucleofílica $\text{S}_\text{N}2$. Esto permite sulfonar surfactantes con cadena polióxido de etileno, o grupos ester (por ejemplo alquil-1-sulfoacetato)

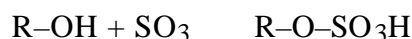


III.2.2. Mecanismo de sulfatación

La sulfatación o adición de un grupo sulfato se produce o bien sobre un doble enlace, o bien por esterificación de un alcohol.

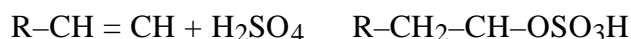
III.2.2.1. Esterificación de un alcohol

Esta reacción se utiliza ampliamente para producir alcohol (ester) sulfato como el lauril sulfato, a partir de alcoholes derivado de ácidos grasos. La reacción puede producirse con trióxido de azufre, ácido sulfúrico o ácido clorosulfónico (en laboratorio).



III.2.2.2. Adición sobre un doble enlace

La adición de ácido sulfúrico sobre el etileno es la vía más utilizada para llegar al etanol sintético (por hidrólisis del ester). Con una alfa-olefina se obtiene el ácido alquil-1-sulfúrico.



III.2.2.3. Reacciones secundarias

Varias reacciones secundarias pueden producirse, tales como:

- ✓ Producción de un éter.
- ✓ Deshidratación del alcohol (en particular un medio muy ácido).
- ✓ Oxidación del alcohol a aldehído o ácido.

III.2.3. Tecnología de la sulfonación-sulfatación

III.2.3.1. Problemas

Hace unos 20 años se usaba principalmente el ácido sulfúrico y el oleum para sulfonar los alquilbencenos. Sin embargo se debe utilizar un exceso de ácido y por lo tanto el producto neutralizado (sulfonato) contiene una gran proporción de sulfato alcalino que no es mas que un relleno. Se puede por supuesto lavar el ácido sulfónico con agua para remover el ácido sulfúrico libre, pero esto produce un problema de residuo ácido.

El ácido clorosulfónico reacciona estequiométrica, pero produce un mol de HCl que también produce un problema de residuo ácido.

El trióxido de azufre gaseoso reacciona estequiométricamente, y en la práctica se requiere un exceso mínimo para asegurar una sulfonación o sulfación cuantitativa de los alquil-bencenos, alfa-olefinas, alcoholes y ésteres grasos. El trióxido de azufre permite por lo tanto producir surfactantes con pocas sales inorgánicas y con muy alto porcentaje de materia activa. Sin embargo, el trióxido de azufre es extremadamente reactivo, y con el elevado calor de reacción puede también producir deshidrataciones que resultan en una coloración oscura del producto. Para evitar este problema, se han desarrollado muy varios procesos que eliminan el calor de reacción rápidamente y que diluyen el trióxido de azufre en una corriente de gas inerte. Típicamente se despoja un oleum con aire, o se usa la mezcla trióxido/aire residual de la oxidación catalítica del dióxido a trióxido en el llamado proceso de contacto.

III.2.3.2. Reactores

Los diferentes procesos varían esencialmente en la forma de contactar el gas (trióxido de azufre/aire) con el hidrocarburo líquido, en el mezclado (intenso), en la remoción del calor de reacción, y en la protección de los productos para evitar la decoloración o la descomposición.

El proceso BALLESTRA se realiza en una serie de reactores que operan a la vez en cascada y en paralelo, con poderosos sistemas de enfriamiento. Consiste en contactar el trióxido con el hidrocarburo poco a poco.

La mayoría de los procesos (ALLIED, STEPAN, CHEMITHON, MAZZONI) usan un contacto a co-corriente entre una película líquida descendiente con una corriente de gas (trióxido/aire). El reactor se parece a un intercambiador de tubos y carcasa ubicado verticalmente. Los tubos a lo largo de cuya pared interna baja la película están enfriados por un fluido denso en la parte externa para mejorar la transferencia. Mediante el proceso de co-corriente se evita la exposición del material ya sulfonado o sulfatado al trióxido fresco, y por lo tanto se reduce los problemas de descomposición de los productos. La figura III.3. muestra el esquema del reactor multibular MAZZONI.

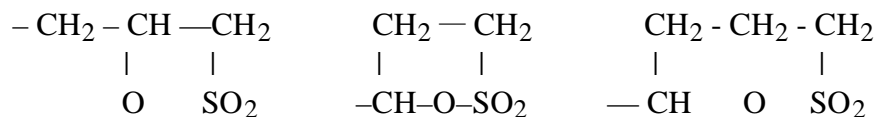
Recientemente se ha desarrollado un proceso de contacto rápido por atomización del hidrocarburo líquido en una corriente de trióxido y aire. Inmediatamente después del contacto se enfría la mezcla en un intercambiador de calor y se separan el gas y el líquido.

III.2.3.3. Neutralización

Los productos de sulfatación de alcoholes o etoxialcoholes son poco estables y deben neutralizarse inmediatamente después de la reacción. Se debe evitar zonas de bajo pH y alta temperatura, las cuales producirían la hidrólisis del ester-sulfato. Por eso se neutraliza en un sistema de gran capacidad, con reciclo y tanque enfriado; se produce una agitación intensa en el punto de adición de la solución alcalina, y se mantiene siempre una alta dilución con productos ya neutralizados, en presencia de un tampón a pH 7-8,5.

Con los ácidos alquil-benceno sulfónicos se forma generalmente una fracción de anhídrido; se completa la reacción adicionando hidrocarburo no-sulfonado a la mezcla saliendo del reactor que contiene anhídrido sulfónico y trióxido disuelto. Esta "digestión" se realiza en una cascada de reactores agitados que termina por una adición de agua para hidratar el anhídrido residual.

Con los sulfonatos de alfa-olefinas, se eliminan los problemas mayores con un tiempo de contacto muy corto en la reacción de sulfonación. Sin embargo, quedan siempre algunos subproductos de tipo ester de sulfona.



Los sultonas se hidrolizan en medio alcalino para producir monosulfatos de olefinas, hidróxi-monosulfatos, y en caso de adición de dos grupos sulfónicos, sulfato-sulfonato de olefina.



III.3. SULFATOS

Los alquil-1-sulfatos son, después de los jabones, los surfactantes de uso más antiguo. Fueron preparados por primera vez por Dumas en 1836, y fueron introducidos en el mercado de los productos detergentes en los años 1930.

Los surfactantes sulfatado son excelentes humectantes, espumantes y detergentes. Se usan en una gran variedad de productos de uso doméstico en los que resulta en una mayor hidrofiliidad. Sin embargo el enlace (éster) -C-O- puede hidrolizarse a pH ácido, lo que restringe el uso de los sulfatos.

Existe una variedad de productos que pueden clasificarse bajo el nombre de alcohol éster sulfato, y alcohol-etoxi-sulfato.

En la sección III.2. Se mencionó que la sulfatación puede realizarse con trióxido de azufre SO_3 , o compuestos del mismo, H_2SO_4 , oleum, ClSO_3H , etc.

III.3.1. Sulfatos de alcoholes primarios

Los alcoholes primarios pueden sulfatarse con trióxido de azufre, ácido sulfúrico, oleum y ácido clorosulfúrico. Como en los demás casos, la reacción es estequiométrica con trióxido de azufre y ácido clorosulfúrico mientras que se requiere un exceso de ácido sulfúrico, lo que resulta en una alta proporción de sulfato alcalino en el producto final.

Se sulfatan los alcoholes grasos principalmente en C12 y C14, de origen natural (coco, almendra de palma) o sintético (alfa-olefinas). El producto más utilizado es el lauril sulfato de sodio (C12) que está comercializado por numerosas compañías como surfactante muy hidrofílico y como espumante para detergentes, champúes, pasta de diente, etc.

Se fabrican también alquil-sulfatos más cortos (C8) y más largos (C20) para variar la hidrofiliidad relativa. Los sulfatos de cadena corta pueden presentar una buena solubilidad en agua aún con cationes polivalentes, mientras que los sulfatos alcalinos de cadena larga presentan excelentes propiedades detergentes a temperatura moderada (60°C).

La temperatura de Kraft, a la cual la solubilidad en agua de un surfactante de tipo n-alquil sulfato aumenta considerablemente [porque se alcanza la concentración micelar crítica (CMC)] se incrementa de aproximadamente 12°C por grupo metileno, siendo 18, 30, 42, 55 (°C) para los sulfatos de sodio en C12, 14, 16 y 18 respectivamente. Eso significa que el dodecil-sulfato de sodio es muy soluble en agua y forma fácilmente micelas, mientras que el hexadecil-sulfato es muy poco soluble a temperatura ambiente y no forma micela.

Al aumentar el peso molecular aumenta también el carácter higroscópico. El catión influye sobre el carácter hidrofílico del n-alquil-sulfato. Las sales alcalinas son más solubles e hidrofílicas en el orden decreciente K^+ , Na^+ , NH_4^+ .

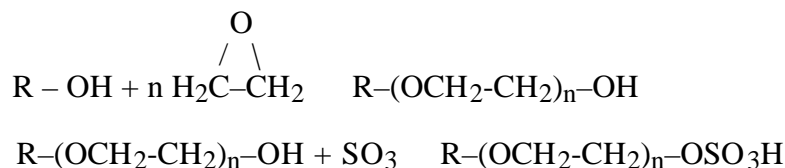
III.3.2. Sulfatos de alcoholes secundarios

No se puede sulfatar un alcohol secundario con trióxido de azufre, ya que se produce la deshidratación, lo cual ocurre parcialmente con ácido sulfúrico. Se prefiere utilizar ácido clorosulfónico. Sin embargo este tipo de sulfato es poco usado, ya que a pesar de tener propiedades semejantes a los sulfatos de alcohol primario, la materia prima (alcohol) no es disponible fácilmente.

III.3.3. Sulfatos de n-etoxialcoholes alifáticos y etoxifenoles

En el capítulo II se ha mencionado la propiedad del óxido de etileno de policondensarse sobre un alcohol o un fenol. Esto es la base de fabricación de muchos surfactantes noiónicos (véase Capítulo IV).

La acción tensoactiva aumenta en general con la longitud de cadena lipofílica. Sin embargo, también se reduce la solubilidad. Para poder utilizar sulfatos con larga cadena (C18-24), se aumenta la hidrofiliidad al condensar algunos moles de óxido de etileno sobre el alcohol, antes de la sulfatación. El etoxi-alcohol es un alcohol primario y se sulfata fácilmente con trióxido de azufre o ácido clorosulfónico. Con ácido sulfúrico y oleum se debe proceder a baja temperatura.



El mismo tipo de reacción puede producirse con óxido de propileno, sin embargo el propiloxi-alcohol es secundario, y la condensación de más moles de oxialqueno es menos probable que en el caso del óxido de etileno.

Para producir un sulfato de etoxialcohol bien balanceado, se debe evitar tener un grupo hidrofílico demasiado importante. En general se usan cadenas de alcohol grasos entre C14 y C20 con 1 a 4 moles de óxido de etileno. Así se obtiene un sulfato de etoxialcohol netamente más soluble en solventes ambos polares y orgánicos.

Si se añade varios moles de óxido de etileno sobre el alcohol láurico, se obtiene un sulfato con una alta tolerancia a los electrolitos, en particular los que contienen iones polivalentes Ca^{++} o Mg^{++} . En este caso los grupos óxido de etileno confieren al surfactante aniónico ciertas características de los surfactantes noiónicos, en el presente caso la tolerancia a los cationes divalentes. Por eso se usan los alcohol-etoxi-sulfatos como dispersantes de los jabones de calcio susceptibles de formarse al disolver un jabón en agua dura.

De igual forma se puede etoxilar un alquil-fenol y luego sulfatarlo. Sin embargo existe siempre la posibilidad de que se produzca a sulfonación del anillo aromático en lugar de la sulfatación del hidróxilo terminal.

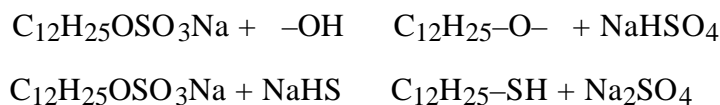
La introducción de una cadena polietoxileno en el alcohol-sulfato tiende a aumentar el poder espumante del surfactante, especialmente en agua dura, porque permite un aumento de la adsorción interfacial. También tiende a mejorarse las propiedades humectantes y emulsionantes. Por esto se usan en formulaciones de jabón en barras, en productos cosméticos y farmacéuticos y en tratamiento de textiles.

III.3.4. Alcohol sulfatos como intermediarios

Por tener excelentes propiedades surfactantes, los alcohol-sulfatos se usan tal cual. Sin embargo, en ciertos casos se usan como intermediarios para producir otras sustancias.

Al tratar el lauril sulfato en autoclave con amoníaco o con una amina, se obtiene una mezcla de aminas primaria, secundaria y terciaria por desulfatación.

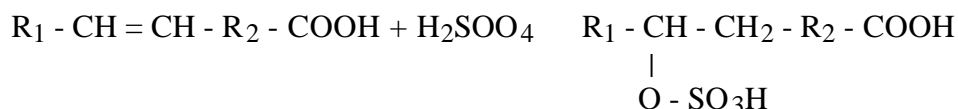
En condiciones alcalinas, el lauril sulfato puede usarse como agente de alquilación como por ejemplo en:



III.3.5. Aceites y grasas sulfatadas

La primera utilización de aceite sulfatada tiene casi 200 años. Al tratar aceite de oliva con ácido sulfúrico se obtuvo un agente mordiente para textiles. Al final del siglo pasado se encontró que el aceite de ricín sulfatado producía un excelente mordiente para el colorante "rojo de Turquía" (alizarina) de donde el nombre comercial del surfactante, aceite para rojo de Turquía (*Turkey-red oil*).

Existen dos métodos para sulfatar ciertos compuestos contenidos en aceites y grasas vegetales o animales. El primero es la adición de ácido sulfúrico sobre el doble enlace de un ácido insaturado.



El ácido graso insaturado puede tener el grupo ácido libre, o bien estar esterificado dentro de un glicérido.

Ciertos ácidos grasos como el ricinoléico contienen un grupo hidroxilo, y el segundo método consiste en esterificar este grupo.



La neutralización con hidróxido alcalino procede en dos etapas. Primero se neutraliza el ácido sulfónico, y luego a más alta pH el ácido carboxílico. Se puede si es necesario usar dos hidróxidos diferentes para eso.

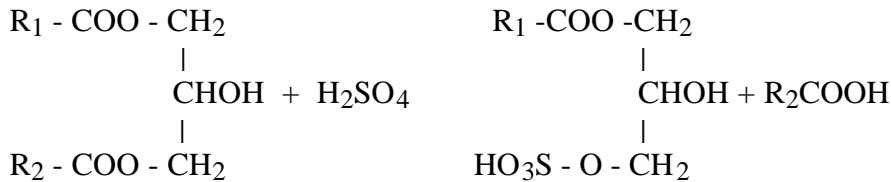
En la práctica una alta fracción del aceite queda sin sulfatarse ya que no contiene ni doble enlace ni grupo hidroxilo, y el producto final es una mezcla de aceite sulfatado y de ácidos grasos los cuales pueden estar parcialmente esterificados. El pH debe mantenerse levemente alcalino para evitar la hidrólisis del sulfato.

Con la comercialización de nuevos surfactantes en los años treinta, los aceites sulfatados han sido desplazados. Sin embargo, debido a su fácil preparación y bajo costo, se utilizan todavía como emulsionantes (excelentes), lubricantes y humectantes en textiles y cueros y en algunos cosméticos y jabones de pH neutro.

III.3.6. Monoglicéridos sulfatados

La preparación de alcohol-sulfatos a partir de los ácidos grasos naturales implica la conversión del ácido a alcohol, lo que representa una parte notable del costo. Al hidrolizar a un glicérido se forma un grupo alcohol, el cual puede sulfatarse.

Si se usa el ácido sulfúrico como catalizador de hidrólisis, se pueden producir las dos reacciones a la vez. Por ejemplo la hidrólisis parcial en medio sulfúrico de un diglicérido puede escribirse



Debido a su bajo costo tal reacción es la mejor para producir comercialmente un monoglicérido sulfatado. Sin embargo un control preciso de las condiciones es necesario para minimizar las reacciones secundarias y evitar recombinaciones del monoglicérido.

El sulfato de monoglicérido de aceite de coco (50% de ácido láurico) es un excelente espumante que fue usado por un tiempo en detergentes líquidos. Puesto que contiene una sola cadena lipofílica, este puede ser relativamente larga, y por lo tanto se puede usar grasas de origen animal, las cuales son mucho más baratas que los aceites de coco o de palma.

III.3.7. Alcanolamidas sulfatadas

Las alcanolamidas se preparan mediante reacción de una hidroxilamina (en general etanolamina) con un ester de ácido graso, en presencia de un catalizador alcalino (NaOCH_3 o sodio metálico).



La etoxilación alcalina de una amida produce más bien la polietoxiamida que la polietanolamida. La diferencia se ilustra a continuación para la adición de dos moles de óxido de etileno.



La reacción de sulfatación se produce como para los alcoholes grasos o los etoxialcoholes.



En general sulfata solamente un 80% de la amida, ya que el producto sin sulfatar contribuye a las propiedades detergentes.

Los alcanolamidas sulfatados son buenos dispersantes de jabones de calcio, y producen espumas estables. Se usan en formulaciones de jabón en barra y champúes.

III.4. ALQUIL ARIL SULFONATOS

III.4.1. Tipos y reseña histórica

Los n-alquil-aril sulfonatos son hoy en día la categoría de surfactante de mayor producción para la fabricación de detergentes en polvo. El tipo más representativo es el dodecil benceno sulfonato que es el principal componente activo de esencialmente casi todos los detergentes en polvo de uso doméstico.

El núcleo aromático es en general el benceno, pero también puede ser el tolueno, un xileno, o un aromático policíclico. Los alquil-aril sulfonatos se diferencian principalmente por el tamaño y la configuración del grupo alquilo.

Los alquil-aril sulfonatos alcalinos de cadena larga (C10-C15) son detergentes hidrosolubles. Las sales de calcio o de otros metales producen surfactantes liposolubles, así como también la introducción de un grupo o de varios grupos alquilo con más de 18 carbonos. Los alquil-aril sulfonatos de cadena corta (tolueno, xilenos) no son surfactantes, sino hidrótopos y agentes de acoplamiento.

En las secciones siguientes se considera el caso de los llamados sulfonatos de petróleo y lignosulfonatos, los cuales son alquil-aril sulfonatos de estructura compleja y mal definida. En la presente sección se tratarán solamente los productos de origen sintético.

Sin embargo los sulfonatos de petróleo deben mencionarse, ya que fueron probablemente los primeros alquil-aril sulfonatos producidos. Al tratar los cortes de aceites lubricantes (destilación al vacío) con ácido sulfúrico, se puede remover una parte de los ciclos insaturados, y por lo tanto mejorar la estabilidad y el índice de viscosidad del lubricante. Este método está desplazado hoy por la extracción líquido-líquido de los aromáticos, pero durante años fue la fuente de un subproducto del tipo alquil aril-sulfonato. Tales productos son todavía importantes y se fabrican hoy en día para aplicaciones especiales.

En los años 30 la demanda de alquil-aril sulfonatos aumentó por su utilización como detergente industrial, lo que incentivó el desarrollo de un nuevo tipo de producto, llamado kerosil-benceno sulfonato, cuya síntesis se trató en el Capítulo II. Estos productos fueron realmente los primeros alquil benceno sulfonatos con estructura aproximadamente conocida.

Después de la segunda guerra mundial se desarrollaron industrialmente varios procesos de craqueo catalítico para producir gasolina de más alto octanaje. Como consecuencia de eso las refinerías disponían de olefinas cortas (C2-C4) para las cuales tenían que encontrar un mercado. El etileno, y en menor grado el propileno pueden usarse para producir polímeros, mientras que el buteno se copolimeriza con estireno o se dimeriza para fabricar gasolinas de síntesis, y el butadieno para manufacturar caucho sintético. Sin embargo no había en los años 45-50 gran demanda para el propileno, y esto incentivó varias compañías petroquímicas a producir polímeros cortos de propileno (3-5 unidades) para fabricar una alfa-olefina ramificada (por la regla de Markovnikov) que servía como alquilato. Al final de los años 40, el dodecil benceno sulfonato basado en el tetramero de propileno desplazó los jabones de ácidos grasos como producto doméstico para lavar la ropa. Estos detergentes llamados ABS, tenían una mejor tolerancia al agua dura y eran netamente superiores a los jabones.

Sin embargo tenían un inconveniente mayor, que los países industrializados no tardaron en constatar, en particular en las zonas pobladas: su biodegradación en las aguas negras era lenta e incompleta. Como consecuencia, los ríos o lagos que recibían las aguas tratadas empezaron a exhibir espumas persistentes, reducción de su oxígeno disuelto y desaparición de la flora y de la fauna. Estudios realizados a principios de los años 60 demostraron que las ramificaciones del alquilato eran los sitios existentes a la biodegradación.

Para resolver este problema la industria de los detergentes, bajo la amenaza de los reglamentos y de las leyes, desarrolló procesos de producción de alquilatos lineales los cuales conducen a los llamados LAS biodegradables. El cambio total se efectuó en Europa y Norte América en los años 1964-66. Sin embargo todavía en Latinoamérica el 90% de los alquil benceno sulfonatos eran del tipo no biodegradable en 1976. En 1982 una ley prohibiendo la venta de ABS ramificados fue promulgada en Venezuela. Sin embargo todavía se fabrican este tipo de producto para la exportación.

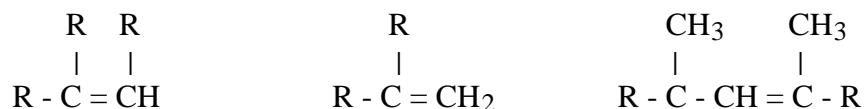
La producción de ABS y LAS se mantiene aproximadamente constante, lo que significa que en porcentaje del total de todos los surfactantes su importancia tiende disminuir lentamente, ya que no sigue el aumento de producción global. Esta tendencia se debe a dos factores. El primero es que el benceno y los aromáticos livianos son sustancias con gran demanda (gasolina, polímeros de todo tipo), y que se pueden producir surfactantes lineales (alfa-olefina sulfonatos, alcoholes etoxilados) sin necesidad de un grupo bencénico. La segunda razón es que el benceno tiene propiedades cancerígenas y que es uno de los productos de la biodegradación de las LAS.

III.4.2. Dodecil-benceno sulfonato: ABS y LAS

En el contexto de la industria de los surfactantes, el dodecil benceno sulfonatos no es una sustancia pura, sino una mezcla de compuestos alquil bencénicos con una cadena alquilo entre C10 y C15, la cual puede estar más o menos ramificada. Se llaman ABS (*alkyl benzene sulfonates*) los sulfonatos cuya cadena alquilo es cualquiera, es decir ramificada en la mayoría de los casos. Los ABS no son biodegradables fácilmente y se llaman también detergentes "duros".

Los LAS (*linear alkyl benzene sulfonates*) son aquellos cuya cadena alquilo es lineal, o con muy poca ramificación. Estos son fácilmente biodegradables y se llaman detergentes "suaves".

El agente principal de alquilación de las ABS es el tetrámero de propileno, el cual es en realidad una mezcla compleja de olefinas, con alta ramificación. Aún para un mismo peso molecular pueden existir numerosos isómeros:



La utilización de kerosene como agente de alquilación produce un alquilato relativamente ramificado, así como la pirólisis (craqueo térmico) del petróleo o de la lignina.

La obtención de agentes de alquilación lineales requiere métodos particulares, o bien físicos, o bien estereoselectivos.

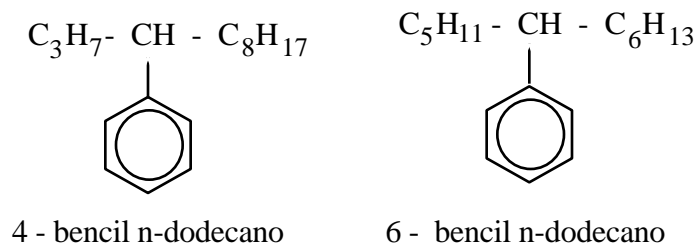
El proceso Fisher-Tropsch ($\text{CO} + \text{H}_2$) produce olefinas poco ramificadas que se usan en Alemania y en Africa del Sur como base para LAS.

El proceso de oligomerización (del etileno) de Ziegler produce alfa-olefinas altamente lineales. Sin embargo el principio mismo de la policondensación resulta en una amplia distribución de pesos moleculares. El proceso es costoso y no se usa sino en casos particulares.

Las n-parafinas pueden separarse con tamices moleculares o con el complejo de aducción con urea. Una vez separadas las n-parafinas y ceras, se realiza un craqueo térmico para producir olefinas altamente lineales. Sin embargo el proceso de separación es costoso, y es a menudo parcial.

El proceso más utilizado para producir el alquilato de LAS consiste en seleccionar un corte de buena linearidad, eventualmente con una filtración sobre tamices moleculares, y producir una n-cloroparafina. La cloración se realiza con una cantidad de cloro muy inferior a la estequiometría, para evitar las policloraciones. En vista de que el átomo de cloro aumenta considerablemente el peso molecular, es fácil separar las cloroparafinas y reciclar la fracción n-clorada. Las n-cloroparafinas pueden deshidroclorarse para producir una n-olefina directamente como agente de alquilación en una reacción de Friedel-Grafts.

Según la posición del doble enlace o del átomo de cloro, se obtienen varios isómeros, como por ejemplo:



Como se discutió en la Sección III.2., la tendencia actual es usar el trióxido de azufre diluido como agente de sulfonación. Debido a impedimento estérico la sulfonación se hace en general en posición *para* de la posición del alquilato.

La neutralización se realiza en forma paulatina en aparatos previstos de sistemas de extracción del calor de reacción. Se usa en general el hidróxido de sodio en solución acuosa, lo cual hidroliza los anhídridos. Se utiliza también a veces el carbonato de sodio, el hidróxido de amonio o una etanolamina.

Se puede mejorar el color del sulfonato por blanqueo con hipoclorito de sodio o agua oxigenada, y luego estabilizarlo con pequeñas cantidades de amina o de úrea.

La pasta de sulfonatos puede usarse como tal en formulaciones líquidas, o transformarse en polvo en secadores de atomización.

Los alquil benceno sulfonatos son sustancias muy solubles en agua en el rango de cadena C10-15. El máximo poder detergente y espumante corresponde a C12-C13 a temperatura ambiente y C14 a 60 °C. Las mezclas tienden a producir mejores detergentes pero es más difícil producir polvos, especialmente por la higroscopicidad de los sulfonatos de alto peso molecular.

Los alquil-benceno sulfonatos en C9-12 se usan como humectantes, los C12-13 como detergentes y espumantes, los C15-18 como agentes tensoactivos y emulsionantes por ejemplo de polimerización, formulaciones pesticidas, etc.

Los ABS son mejores emulsionantes y espumantes que los LAS, mientras que las propiedades detergentes son esencialmente idénticas.

Los alquil-bencenos sulfonatos tienen muchísimas aplicaciones como detergentes, espumantes, tensoactivos, emulsionantes, etc. Fuera de los productos de uso doméstico se puede citar otras aplicaciones como la polimerización en emulsión, los concentrados agrícolas, los lodos de perforación, las espumas en cerámicas y cementos expandidos, los lubricantes para fibras textiles, los dispersante de cal, los dispersante de pigmentos en pinturas, la gelificación de hidrocarburos, los baños de galvanoplastia, los agentes anticorrosión, la recuperación mejorada del petróleo, la flotación de minerales, etc.

Ciertas sales de metales pesados se usan como detergente liposolubles para lavaseco, como inhibidor de corrosión, o gelificador de grasa, etc.

III.4.3. Biodegradación

Durante los años 50, apareció en numerosos lugares poblados de Europa y Norteamérica un nuevo tipo de contaminación en forma de espumas persistentes en plantas de tratamiento de aguas negras, ríos y lagos. Los productos de mayor uso en aquella época (ABS) eran solamente biodegradado en un 50-60% en la primera semana. La parte residual no degradada provocaba espumas y también otros efectos biológicos detrimentales sobre plantas y animales.

Numerosas investigaciones adelantadas a fines de los años 50 mostraron que la biodegradación se hacía muy lenta en presencia de un carbono terciario, es decir una ramificación de la cadena lateral. Con jabones de ácidos grasos tal problema no se presentaba por la linearidad de la cadena de los ácidos grasos. Se identificó una relación muy clara entre el grado de isomerización de la cadena alquilo y la resistencia a la biodegradación. A continuación se da la lista de los surfactantes más comunes en orden creciente de resistencia a la biodegradación, es decir que los primeros son los más fácilmente biodegradados.

- ✓ Jabones de ácidos grasos y alcohol sulfatos.
- ✓ Alquil eter sulfatos lineales.
- ✓ n-alcano y n-olefina sulfonatos.
- ✓ Alquil benceno sulfonatos lineales (LAS).
- ✓ Jabones y alcohol sulfatos ramificados.
- ✓ Alquil eter sulfatos ramificados.
- ✓ Alquil benceno sulfonatos ramificados (ABS).

Las investigaciones realizadas mostraron también que otras características estructurales podían influenciar la velocidad de biodegradación. La presencia de un carbón cuaternario enlazado con el anillo bencénico retrasa considerablemente la biodegradación. Los productos cíclicos obtenidos a veces por el proceso del kerosil-benceno también son poco biodegradables.

Aún con cadenas perfectamente lineales, existen diferencias entre isómeros. Las cadenas cortas se degradan más lentamente que las cadenas largas, por lo tanto los LAS con el grupo fenil en posición 2-4 son menos biodegradables que las LAS con el grupo fenil en posición 1 ó 6-7.

Los di-alquil-aril sulfonatos son menos biodegradables que los mono-alquil-aril sulfonatos aunque no hay mayor diferencia en cuanto a los metil benceno (tolueno, xilenos). Hay evidencia que los grupos metil del tolueno y de los xilenos se degradan rápidamente. Ciertas enzimas son capaces de romper también el núcleo aromático.

Todos estos estudios promovieron el desarrollo de procesos nuevos que utilizan agentes de alquilación con poca o ninguna ramificación, para producir los llamados LAS. A pesar del costo adicional, y con la promulgación de nuevas leyes, las compañías de fabricación de detergentes cambiaron sus procesos de ABS a LAS, en Europa y Norteamérica en los años 1963-65.

Los estudios permitieron también diseñar surfactantes particularmente resistentes a la biodegradación para aplicaciones bactericidas, como los di-isobutil-naftaleno sulfonatos usados como humectantes en aplicaciones medicinales.

III.4.4. Hidrótropos

Los hidrótropos (del griego *tropos* volver), que se llaman también agentes de acoplamiento, son sustancias muy hidrosolubles capaces de cosolubilizar surfactantes de alto peso molecular y de poca solubilidad. Como su nombre lo indica, "vuelven" hidrofílicas a las demás sustancias. Compuestos como los alcoholes (etanol, isopropanol) o el úrea permiten cosolubilizar sustancias orgánicas. Sin embargo o bien son volátiles (etanol) o bien son susceptibles de hidrolizarse (úrea a pH alcalino).

Por eso es en general más simple y menos costoso usar un alquil-aril sulfonato de cadena muy corta, tales como tolueno, xileno, etil benceno o cumeno sulfonatos, los cuales son los principales hidrótropos. En vista de la alta hidrofiliidad del grupo sulfonato, estas sustancias no están balanceadas en cuanto a sus afinidades hidrofílica y lipofílica. Son demasiado hidrofílicas para ser surfactantes, pero se combinan con los surfactantes en un mecanismo de cosolubilización semejante al que se observa con alcoholes. Sin embargo son en general más adecuados que los alcoholes porque tienen mejores interacciones a la vez con el agua y con la parte lipofílica de los surfactantes.

Los hidrótropos principales son los xileno y etilbenceno sulfonatos, especialmente el que proviene del metaxileno que tiene poco uso comercial. La sulfonación debe realizarse a baja concentración de agente sulfonante para evitar la disulfonación. Se remueve el agua formada por destilación azeotrópica para desplazar el equilibrio.

Los hidrótropos se usan en formulaciones detergentes como cosolubilizantes, pero también para reducir el carácter higroscópico de los polvos, y disminuir la viscosidad de las pastas o soluciones concentradas. En tal sentido mejoran las operaciones de neutralización de ácidos sulfónicos o ácidos alquil sulfúricos permitiendo una mejor agitación, la cual es imprescindible para remover el calor de reacción y evitar la hidrólisis. Los hidrótropos se usan también en formulaciones que contienen sustancias poliméricas poco hidrosolubles, colorantes, etc.

III. 5. SULFONATOS DE PETROLEO

III.5.1. Sulfonatos de "caoba" (*mahogany*)

En la refinación de aceites, particularmente de aceites lubricantes de tipo "white oils", se extraían las sustancias aromáticas con ácido sulfúrico u oleum. El ácido sulfúrico ataca los núcleos aromáticos, las olefinas y a veces los carbonos terciarios de compuestos saturados para formar

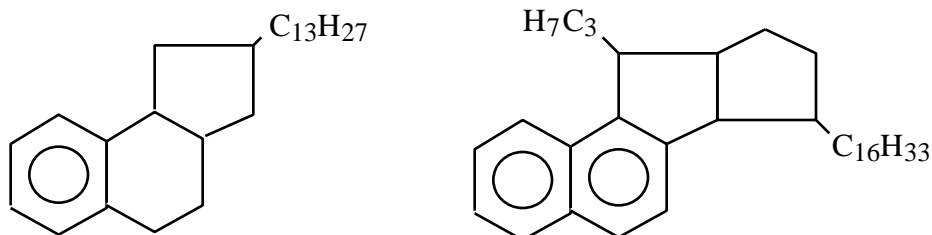
grupos sulfúricos o sulfónicos. Estos compuestos anfífilos se dividen en dos clases según su solubilidad.

- La parte soluble en el ácido residual se llama "ácidos verdes" y produce sulfonatos hidrofílicos de poco uso comercial, que no compiten con surfactantes sintéticos.
- La parte que permanece soluble en el aceite, se extrae con una solución alcohólica de hidróxido de sodio para producir los llamados sulfonatos de "caoba" por su color rojizo oscuro.

Desde su introducción en el mercado, los sulfonatos de caoba tuvieron una buena acogida de una parte como detergentes para aceites lubricantes y por otra parte como inhibidores de corrosión. De su subproducto de la purificación de aceite se volvieron un producto principal y se buscaron cortes petroleros adecuados para fabricarlos.

III.5.2. Sulfonatos de petróleo

Se fabrican los sulfonatos de petróleo por sulfonación de cortes petroleros con punto de ebullición netamente encima de los 270°C , y que contienen entre 10 y 30% de sustancias aromáticas. Son en general cortes laterales de la destilación al vacío de petróleos demasiado aromáticos para producir aceites lubricantes. Sin embargo la estructura es semejante a las de los aceites lubricantes, como por ejemplo



La sulfonación se realiza con oleum o con trióxido de azufre como visto anteriormente. Los ácidos sulfónicos de interés permanecen solubilizados en el aceite mineral (White oil) que contiene hidrocarburos alifáticos y alicíclicos, especialmente nafténicos. Si se realiza la sulfonación por cochada añadiendo el agente sulfonante por alcuotas sucesivas se puede obtener sulfonatos con propiedades distintas, ya que no todos los tipos de especies moleculares reaccionan a la misma velocidad.

El desecho acuoso ácido se neutraliza y se descarta, mientras que el aceite que contiene los ácidos sulfónicos valiosos se trata con una solución alcohólica (etanol, isopropil alcohol) de hidróxido de sodio que extrae los sulfonatos de petróleo.

Se despoja el extracto alcohólico para obtener un pasta de sulfonato de petróleo conteniendo típicamente 60% de sulfonato, 30% de aceite no sulfonado, agua y sales inorgánicas.

Se puede mejorar el color por blanqueo con agua oxigenada o hipoclorito, y extraer el aceite no-sulfonado con un hidrocarburo liviano (pentano, hexano). Sin embargo, en muchos casos se guarda el producto en su forma de solución en aceite mineral con un porcentaje de sustancia activa del orden de 50-60%. En efecto, más allá de este valor, se produce una pasta muy viscosa de difícil bombeo.

III.5.3. Propiedades y mercado de los sulfonatos de petróleo

Los sulfonatos sódicos de petróleo se venden con un rango de peso molecular desde 350-400 (hidrosolubles) hasta 500-550 (liposolubles). En el rango de peso molecular 400-500 tienen un buen balance entre sus propiedades hidrofílica y lipofílica, y permiten producir tensiones interfaciales extremadamente bajas (0.001 mN/m). Por eso, y por su bajo costo, son buenos candidatos para los procesos de recuperación del petróleo por inyección de surfactante. Sin embargo esta aplicación queda todavía para el futuro.

La gran mayoría de las 300.000 toneladas de sulfonatos de petróleo (incluyendo los sulfonatos de caoba) producidas anualmente en los EUA se dedica a varias aplicaciones especiales.

La más importante es la utilización de los sulfonatos de calcio como aditivos detergentes de los aceites lubricantes. Son los mejores agentes dispersantes de los productos de oxidación, agua, gomas, etc. También neutralizan la acidez.

Otras aplicaciones conciernen a las formulaciones de detergentes "pesados" para la industria metalmeccánica. Entran en formulaciones de "emulsiones o aceites de corte" y los de más alto peso molecular son excelentes inhibidores de corrosión para el hierro y el acero.

En la industria petrolera se usan en lodos de perforación y como desmulsionantes, además del uso potencial en recuperación del petróleo.

Los sulfonatos de petróleo actúan como colectores en la flotación de mineral de hierro y de otros minerales no metálicos. Se usan también como aditivos en combustibles, como lubricantes y emulsionantes en la industria textil, como agentes dispersantes en tintas, como plastificantes en cauchos, etc. En los procesos de lavado "en seco" con solventes orgánicos, son excelentes detergentes para la remoción de manchas acuosas o polares. En este caso se deben usar productos con poco color.

III.6. SULFONATOS DE ALFA-OLEFINAS (AOS)

III.6.1. Materias primas

Las alfa-olefinas con uso potencial como detergente se fabrican por craqueo térmico de parafinas pesada o ceras, o por el proceso de oligomerización de Ziegler. Mediante destilación de los productos, se obtiene típicamente un corte de olefinas conteniendo 90% de alfa-olefinas y 5% de olefinas ramificadas.

Ya que en el proceso Ziegler se añaden grupos etileno, se obtiene una distribución de peso molecular más estrecha al destilar los productos, que a partir del efluente del craqueo térmico (véase tabla siguiente).

	Craqueo Térmico	Proceso Ziegler
C14	2%	66
C15	26%	-----
C16	28%	32%
C17	27%	-----
C18	14%	1%

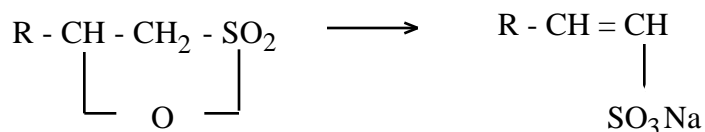
III.6.2. Sulfonación-neutralización

Se conoce la existencia de los alfa-olefinas sulfonatos desde los años 1930. Sin embargo, su producción comercial es reciente; esto se debe al desarrollo de los métodos de sulfonación con trióxido de azufre diluido, lo cual es necesario en vista del considerable calor de reacción. Se utilizan reactores de película con enfriamiento interno.

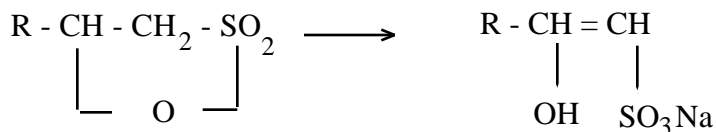
La reacción de sulfonación es compleja, y según las condiciones puede producir beta o gama sulfonas cíclicas y con exceso de agente sulfonante sulfonato-sulfonato anhídridos



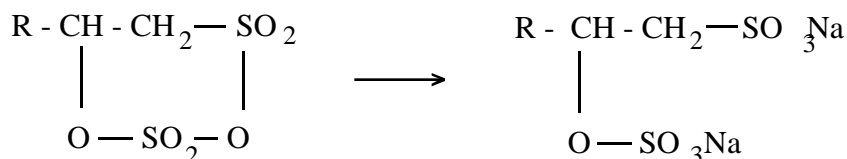
La hidrólisis en medio alcalino de estas sulfonas puede producir alfa o beta olefina sulfonatos.



Mientras que la reacción alcalina de estas sulfonas puede producir hidroxialcano sulfonatos.



La hidrólisis del sulfato-sulfonato anhídrido conduce al sulfato-sulfonato, el cual por hidrólisis del grupo sulfato puede producir el hidroxialcano sulfonato anterior.



El producto comercial referido como AOS contiene típicamente 65-70% de olefina sulfonato (cuya linealidad depende de la materia prima), 25% de hidroxialcano sulfonato y algunos porcentajes de sulfato-sulfonato.

III.6.3. Propiedades

Los hidroxialcano sulfonatos son más solubles en agua que las olefina sulfonatos, pero son menos detergentes. Globalmente los AOS soportan mejor el agua dura que los LAS, particularmente encima de 100 ppm de carbonato de calcio.

El poder espumante de los AOS es igual a o superior a aquel de los LAS, especialmente en agua dura.

La mezcla de olefina sulfonatos con hidroxialcano sulfonatos que contienen los AOS comerciales parece producir un efecto sinérgico en la acción detergente.

Por su tolerancia al agua dura los AOS pueden usarse en formulaciones detergentes con menos o sin fosfatos inorgánicos (mejoradores: "builders") los cuales provocan fenómenos de eutrofización sobre el ambiente.

Los AOS en C-12-14 se usan en detergentes líquidos, mientras que los AOS en C14-18 entran en formulaciones de detergentes en polvo.

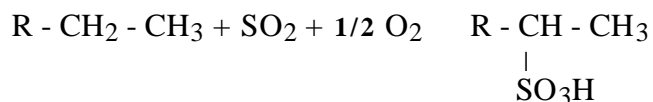
Los AOS se biodegradan fácilmente, y es probable que en el futuro tienda a expandirse su utilización a expensas de los ABS e incluso de los LAS, los cuales toleran menos el agua dura, y tienen el inconveniente adicional del núcleo bencénico, en lo que se refiere a la biodegradación.

III.7. OTROS SULFONATOS

III.7.1. Sulfonatos de parafina

Los sulfonatos de parafina no deben confundirse con los sulfonatos de olefina vistos en la sección anterior. Son alcano-sulfonatos con una cadena hidrocarbonada en C14-18.

El único proceso industrial utilizado es la sulfoxidación de los n-parafinas, según la reacción global siguiente que produce un alcano sulfonato secundario.



La reacción es de tipo radicalar, y puede iniciarse con luz UV, ozono o peróxidos. Uno de los intermediarios es el ácido persulfónico $\text{RSO}_2\text{O}_2\text{H}$, cuya concentración puede controlarse con anhídrido acético o con agua, los cuales lo descomponen y evitan su acumulación y los peligros de explosión.

Los sulfonatos de parafina en C16 poseen excelentes propiedades detergentes y humectantes, pero producen menos espumas que los alquilbenceno sulfonatos. Son también menos tóxicos que estos últimos, menos irritantes y más fácilmente biodegradables.

Se mezclan en formulaciones con alcohol sulfatos y alfa-olefinas sulfonatos cuando se requiere una espuma abundante y una alta tolerancia a los cationes divalentes. Se usan en formulaciones "baja espuma" para máquinas de lavar.

III.7.2. Lignosulfonatos

Los lignosulfonatos provienen de la acción de la pulpa de madera con el licor de bisulfito. El licor de pulpado al sulfito contiene aproximadamente un 25% de la madera original en forma disuelta: lignosulfonatos, azúcares, productos de degradación de los carbohidratos, etc. Desde la segunda guerra mundial se han desarrollado procesos para extraer los ácidos ligno-sulfónicos del licor.

En el Capítulo II se ha mencionado que la lignine es un polímero tridimensional del guaicilpropano o de sustancias semejantes. Los ácidos lignosulfónicos tienen un peso molecular promedio del orden de 4000, con 8 grupos sulfónicos y 16 grupos metóxilos. El grupo sulfonato se enlaza en posición alfa del anillo bencénico a pH inferior a 5.

Se extraen los lignosulfonatos del licor de pulpado por precipitación con cal del lignosulfonato de calcio, el cual es insoluble. Luego se puede eventualmente transformarlo en sal de sodio.

La producción de lignosulfonatos es importante, del orden de 800.000 toneladas/año en los EUA, más de la mitad en forma de sal de calcio como dispersante en medio oléico.

La mayor cantidad se usa en lodos de perforación de pozos petroleros. Se usan también como agentes aglutinantes en la peletización de alimentos animales, como agentes de flotación de minerales, como dispersantes en transporte de sólidos dispersados en "slurry".

Tienen numerosos usos como dispersantes de colorantes, negro de humo, pesticidas, asfaltos, etc. Son agentes secuestrantes e iones metálicos pesados, forman compuestos insolubles con las proteínas y tienen aplicaciones en tanería, remoción de proteínas de efluentes, etc.

III.7.3. Compuestos sulfo-mono-carboxílicos

Los ácidos alfa-sulfo-mono-carboxílicos pueden prepararse de varias maneras por sulfonación de un ácido graso. La reacción más empleada es la de Strecker a partir del ester halogenado de un ácido.



Los sulfocarboxilatos de mayor interés son los de cadena en C12-18, en forma de sal de sodio o de ester metílico o acético.

El compuesto de mayor importancia es el lauril sulfoacetato de sodio, el cual se usa en pasta de diente, champúes y cosméticos. Se usa también en jabones en barra para pieles sensibles al pH alcalino de los jabones.

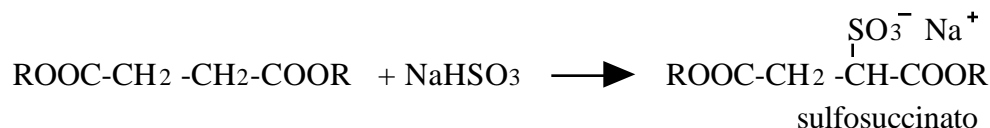
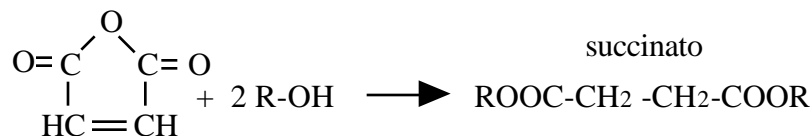
Los compuestos de mayor peso molecular (C18) pueden usarse también en aceites vegetales y margarinas como agentes antisalpicantes cuando se calientan.

Debido a la presencia de los dos grupos funcionales, los alfa-sulfomonocarboxilatos pueden servir de intermediarios para producir amidas, diésteres, sulfoacoholes, etc. Ninguno de estos productos tiene sin embargo importancia industrial.

III.7.4. Sulfosuccinatos y sulfosuccinamatos

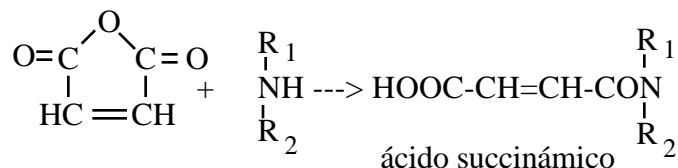
Estos son los más importantes compuestos de ácidos sulfo-di-carboxílicos y tienen numerosas aplicaciones en formulaciones especiales.

Los alquil-di-ester sulfosuccinatos se preparan en dos etapas a partir del anhídrido maléico y de un alcohol (octanol o hexanol).



Según las condiciones se puede obtener un monoéster (un grupo COOR, un grupo COONa), o sustancias más complejas con polialcoholes como el glicerol.

Los sulfosuccinamatos se obtienen al hacer reaccionar el anhídrido maléico sobre una amida primaria o secundaria.



Luego se esterifica el grupo ácido libre con un alcohol R₃OH, y se sulfona con el bisulfito de sodio como en el caso de los sulfosuccinatos para obtener el sulfosuccinamato al neutralizar.



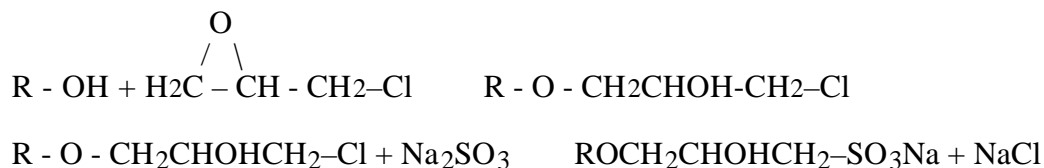
Se pueden preparar las diamidas correspondientes para llegar a las sulfosuccin-amidas, o bien sustituir el anhídrido maléico por anhídrido acético o ftálico para obtener productos semejantes a los anteriores, pero con otro diácido.

Los sulfosuccinatos son conocidos comercialmente bajo el nombre "Aerosol". El Aerosol OT o bis(2-etil-hexil) sulfocinato de sodio es un excelente agente humectante soluble en muy variados solventes orgánicos.

Además de ser de los mejores agentes humectantes conocidos, los sulfosuccinatos y sulfosuccinamatos se usan como emulsionantes, dispersantes y espumantes. Se usan en polimerización en emulsión, dispersión de pigmentos, emulsiones de latex, emulsiones fotográficas, champues, detergentes y cosméticos.

III. 7.5. Alquil gliceril eter sulfonatos (AGES)

El proceso de fabricación de los AGES consiste en dos etapas. Primero la etapa condensación de un (o más) mol de epíclorihidrina sobre un alcohol graso, y luego la reacción de Strecker con bisulfito.

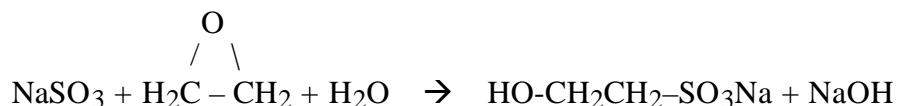


Los AGES son estables tanto en medio ácido que en medio alcalino, y con un grupo R en C12-18 producen surfactantes más estables que los alquil sulfatos y con excelentes propiedades como emulsionantes y espumantes (cosméticos, cremas de afeitar, champues).

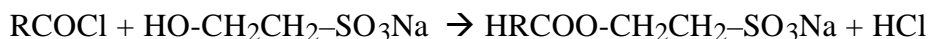
Se añaden en formulaciones varias por su poder espumante y su capacidad de dispersar los jabones de calcio.

III.7.6. Sulfo-alquil ester de ácido grasos

El hidróxietanosulfonato se prepara según la reacción:

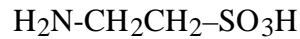


Al reaccionar con un cloruro de ácido graso, se produce un sulfoetil ester:



Tal reacción puede producirse con el ácido graso en condiciones especiales, lo que evita el uso del cloruro de ácido cuya producción con tri o pentacloruro de fósforo es costosa.

El oleil sulfoalquil ester se usa como dispersante de polvo pesticidas en aplicaciones agrícolas. Los derivados de aceite de coco se usan por sus propiedades espumantes y su suavidad al contacto de la piel, y por eso se usan en jabones de barra, champues y cosméticos.



Estos surfactantes son las n-alquil-sulfobetainas o n-alquil-taurinas, cuyas aplicaciones como surfactantes anfotéricas es netamente más importantes que las de los sulfoalquil ester de ácido graso, que presenta varios tipos de disociación iónica según el pH (véase Cap. VI).

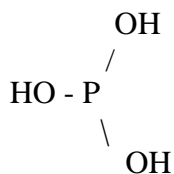
III.8. OTROS SURFACTANTES ANIONICOS

III.8.1. Surfactantes organo-fosforados

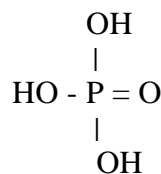
Estos surfactantes representan sólo un 0.3% del mercado de detergentes. No se deben confundir con los fosfatos, especialmente el tripolifosfato, que se usan como agente de mejoramiento (*builder*) de la mayoría de las formulaciones detergentes.

En esta categoría de surfactantes organo-fosforados, los más importantes son los ésteres de alcohol, fenol, o alcohol etoxilado con el ácido fosfórico, no el ácido polifosfórico.

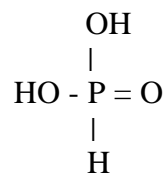
La química del fósforo es compleja, y a continuación se considera de manera muy superficial. El fósforo existe en estado tri y pentavalente, correspondiente a los ácidos fosforoso y fosfórico.



Acido fosforoso
Sal: fosfito



Acido fosfórico
Sal fosfato



Acido fosfónico
Sal fosfonato

En presencia de una base terciaria B, el tricloruro de fósforo reacciona rápidamente con el alcohol primario o secundario para dar un triéster.



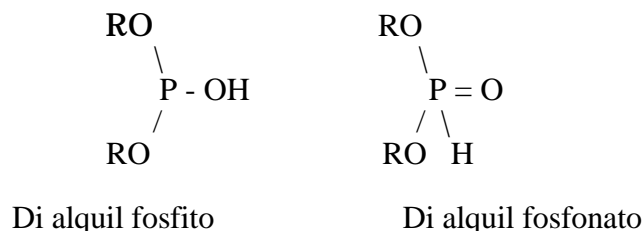
En ausencia de base el triéster se hidroliza bajo la influencia del ácido clorhídrico y se producen mono y diésteres (mono o dialquil fosfitos).



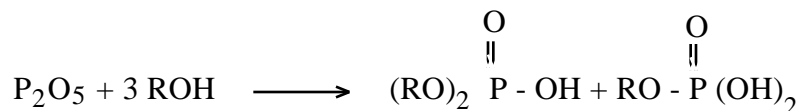
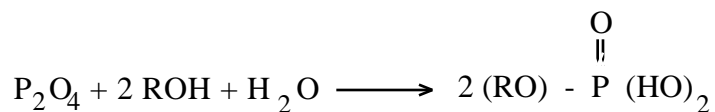
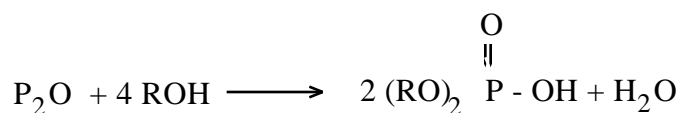
Reacciones semejantes ocurren con trióxido de fósforo, pero son poco utilizadas.



Los mono y dialquil fosfitos, no son verdaderos fosfitos ya que evolucionan rápidamente hacia fosfonatos.

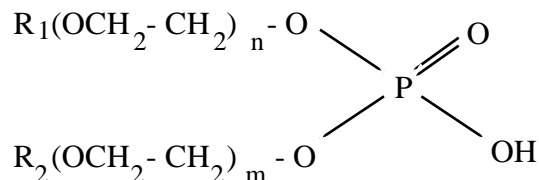


Los alquil fosfatos se obtienen por reacción del pentóxido de fósforo con un alcohol primario o secundario.



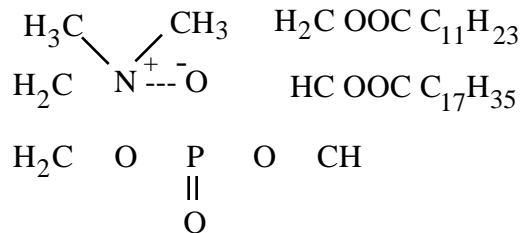
Ya que estos esteres son todavía ácidos, son poco solubles en agua; se usan en general en forma neutralizada, sustituyendo los H ácidos por un metal alcalino o una amina.

Los alcoholes etoxilados producen esteres que presentan en forma de ácido una buena solubilidad en agua y en solventes orgánicos. Por ejemplo



Producen poca espuma, no se hidrolizan en medio alcalino, tienen una excelente tolerancia a altas concentraciones de electrolitos. Se usan en emulsiones agrícolas de pesticidas o herbicidas, particularmente los que contienen altas concentraciones de fertilizantes. También se usan en lavaseco.

Para terminar esta breve sección sobre compuestos organo-fosforados cabe mencionar que la mayoría de los elementos estructurales de las membranas naturales son fosfolípidos, en los cuales un ester fosfato reemplaza uno de los esteres grasos en una estructura triglicérido. En sustancias como la lecitina el ester fosfato contiene una amina, la cual produce con la función ácida libre del grupo fosfórico un surfactante anfótero.



Si el nitrógeno no está cuaternizado, puede también existir la forma amino-ácida.

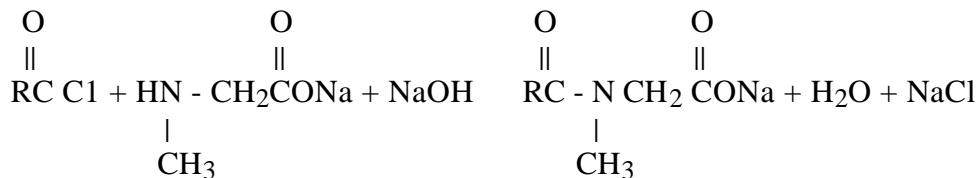
III.8.2. Acil-amino ácidos (sarcósidos)

Los ácidos n-acil-alcanos, sus sales y sus derivados poseen buenas propiedades limpiadoras y espumantes y toleran más los iones polivalentes que los jabones. Por su afinidad con las sustancias naturales que componen el cabello o la piel son extremadamente suaves y no producen irritaciones. Además tienen propiedades bactericidas comparables a las de los catiónicos.

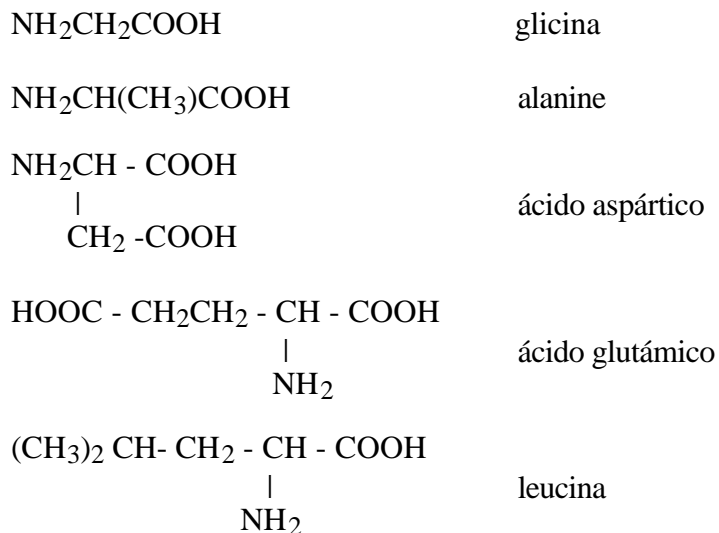
El elemento de base es la sarcosina (n-metil glicina), un amino ácido sintético fabricado a partir de materia prima poco costosa.



La acilación del amino ácido (sarcosina) se realiza por reacción con un cloruro de ácido graso según un mecanismo típico de desplazamiento SN2 (a pH 10), para dar un sarcocinato.



Tal reacción puede producirse con diversos amino ácidos, entre los cuales se pueden citar:



Al hidrolizar proteínas animales se obtiene una mezcla de polipéptidos y de amino-ácidos que pueden condensarse con un cloruro de ácido graso (típicamente láurico) para producir sarcósidos químicamente análogos con la epidermis. Como consecuencia, son productos extremadamente suaves que se pueden usar en champúes o cosméticos. Además se absorben fácilmente y producen una acción lubricante.

El sarcosinato láurico se utiliza en muchas pastas de diente por su alto poder bactericida y su inhibición de la acción enzimática de la hexokinasa (que produce la putrefacción de la carne). Por ser aniónico, es compatible con el lauril sulfato que es uno de los ingredientes detergentes y humectantes más usados en pasta de diente.

La acción bactericida es también importante para inhibir las fermentaciones o putrefacciones y el lauril sarcosinato de sodio se usa como agente de conservación en alimentos, especialmente aceites, grasas y mantecas vegetales.

Los sarcósidos se adsorben fácilmente y son excelente inhibidores de corrosión metálica, y por la misma razón se usan en flotación de minerales y en galvanoplastia.

El lauril sarcosinato de sodio tiene la propiedad de actuar como detergente de superficie, limpiando el sucio superficial sin penetrar mucho en el interior de fibras textiles. Es un detergente de base en champú para alfombras o cremas "quita mancha", aplicaciones en las cuales se debe trabajar con un mínimo de agua para evitar largos períodos de secado después de la operación.

Título: Surfactantes Aniónicos
Autor: Jean-Louis Salager y Alvaro Fernández
Referencia: Cuaderno FIRP N° 302PP
Fecha (marzo 2004)
Editado y publicado por: Laboratorio FIRP Escuela de INGENIERIA QUIMICA, UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA

Derechos reservados

Condiciones de Reproducción

Los cuadernos FIRP están destinados a docentes y estudiantes. Pueden descargarse y reproducirse solo para uso individual.

Su venta o su reproducción como material de apoyo de cursos con pago de matrícula requiere una autorización escrita del editor (firp@ula.ve)

Laboratorio FIRP, telef: (0274) 2402954 Fax: (0274) 2402947
e-mail : firp@ula.ve
Escuela de INGENIERIA QUIMICA,
UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA
http://www.firp.ula.ve

