

CUADERNO FIRP S303-PP

MODULO DE ENSEÑANZA EN FENOMENOS INTERFACIALES

SURFACTANTES

IV. Surfactantes noiónicos

*Alvaro FERNANDEZ, Jean-Louis SALAGER
y César SCORZZA*

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)

IV. SURFACTANTES NOIONICOS

Contenido

IV.1. PRINCIPALES TIPOS Y CADENA POLI-EO	2
IV.2. ALCOHOLES Y FENOLES ETOXILADOS	3
IV.2.1. Alcoholes lineales etoxilados	3
IV.2.2. Alquil fenoles etoxilados	5
IV.2.3. Tioles o mercaptanos etoxilados	6
IV.3 ESTERES DE ACIDOS GRASOS	7
IV.3.1 Acidos grasos etoxilados: polietoxi-esteres	7
IV.3.2 Etilen-glicol y glicerol esterres	9
IV. 4 SURFACTANTES NO-IONICOS NITROGENADOS	11
IV. 4.1 Amidas y Alcanol-Amidas	11
IV. 4.2 Aminas Etoxiladas	12
IV. 4.3 Amidas Etoxiladas	13
IV. 4.4. Oxidos de Aminas Terciarias	14
IV. 5. SURFACTANTES NATURALES	15
IV.5.1. Materias primas de origen natural	16
IV.5.2. Surfactantes derivados de carbohidratos	16
IV.5.2.1. Alquil (poli)glicósidos	17
IV.5.2.2. Colesteril glicosidos	19
IV.5.2.3. Derivados de RO-D piranosa	20
IV.5.2.4. Derivados de glucido alquil ester	21
IV.5.2.5. Esteres de hexitoles y anhidrohexitoles cíclicos	21
IV.5.3. Lipopéptidos	24
IV.5.4. Fosfolipidos	25
IV. 6. SURFACTANTES NOIONICOS CON BLOQUES PPO-PEO	26

Capítulo IV: SURFACTANTES NOIONICOS

IV.1. PRINCIPALES TIPOS Y CADENA POLI-EO

En los últimos 40 años los surfactantes noiónicos han tenido cada vez mas importancia, hasta llegar al 35% del mercado mundial que les corresponde hoy en día. Estos surfactantes no producen iones en solución acuosa y por lo tanto son compatibles con los demás tipos de surfactantes y pueden integrarse en formulaciones complejas.

Por otra parte son muchos menos sensibles que los surfactantes iónicos a la presencia de electrolitos, especialmente cationes divalentes.

Los surfactantes noiónicos son en general buenos detergentes humectantes y emulsionantes. Algunos de ellos tienen excelentes propiedades espumantes. Por todas estas propiedades, se encuentran hoy en día en todos los tipos de formulaciones detergentes líquidos o en polvo, y en otras aplicaciones.

Existen diferentes tipos de surfactantes noiónicos (véase tabla IV.1), pero el mercado está dominado (70%) por los derivados conteniendo una cadena polióxido de etileno fijada sobre un grupo hidróxilo o amina.

Tabla IV.1 Principales surfactantes noiónicos

Tipo de surfactante noiónico	% del total
Alcoholes lineales etoxilados	40
Alquil fenoles etoxilados	20
Esteres de ácidos grasos	20
Derivados de aminas y amidas	10
Copolímeros óxidos de etileno-óxido de propileno	-
Polialcoholes de polialcoholes etoxilados	-
Tiols (mercaptanos) etoxilados	-

En la sección II-4.1 se ha discutido que el óxido de etileno (abreviado EO) puede condensarse sobre una gran variedad de moléculas de fórmula general RXH, susceptibles de ionizarse en forma RX. Según la acidez relativa del grupo RXH y del producto de la condensación $RXCH_2CH_2OH$, ocurre primero una condensación de un mol de óxido de etileno sobre todas las moléculas RXH o puede producirse una policondensación para formar una cadena polióxido de etileno. Es la razón por la cual los productos comerciales presentan una distribución de número de grupos óxido de etileno (abreviado *ethylene oxide number* EON), lo que puede ser una ventaja o una desventaja según las aplicaciones.

Típicamente se requiere por lo menos 5 a 7 grupos óxidos de etileno para obtener una buena solubilidad en agua, dependiendo del lipofílico. Sin embargo para ciertas aplicaciones se usan surfactantes con 40 o mas grupos EO, en los cuales la parte hidrofílica, a saber la cadena polióxido de etileno (PEO) es mucho mas voluminosa que la parte lipofílica.

Las cadenas polióxido de etileno poseen dos grupos metileno por cada óxigeno, y por lo tanto presentan una doble afinidad hidrofílica-lipofílica con dominante hidrofílica. Si se añade un

grupo metileno adicional, como en las cadenas polióxido de propileno (PPO), se obtiene una dominante lipofílica. Eso significa que la cadena polióxido de etileno puede considerarse solo como levemente hidrofílica.

Ambos tipos de cadenas (PEO/PPO) tienen una tendencia a doblarse sobre si misma para formar "pelotas", los cuales optimizan las interacciones con el solvente. La solubilidad en agua de las cadenas PEO está asegurada por un mecanismo de solvatación de los átomos de oxígeno; cuando la temperatura aumenta las interacciones de solvatación disminuyen y el surfactante se torna menos hidrosoluble, hasta llegar a una cierta temperatura llamada "punto de turbidez" (*cloud point*) a la cual el surfactante forma una fase separada, en forma de pequeñas gotitas que producen una turbidez antes de separarse por gravedad.

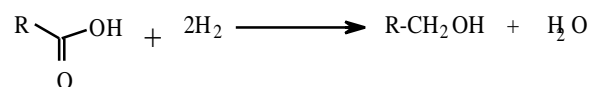
Al contrario de los surfactantes iónicos, los surfactantes no iónicos polietoxilados se vuelven menos hidrosolubles o menos hidrofílicos cuando la temperatura aumenta. Esta propiedad puede ser de cierta utilidad, pero también puede producir problemas en ciertas aplicaciones.

IV.2. ALCOHOLES Y FENOLES ETOXILADOS

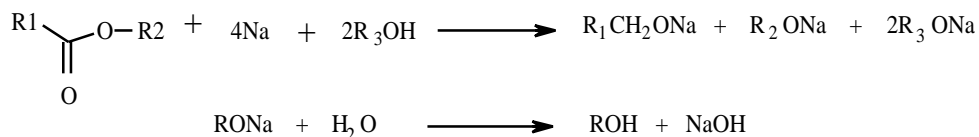
Los surfactantes que poseen una cadena PEO amarrada a un grupo OH representan la gran mayoría de la producción (70%) de no iónicos, particularmente para uso detergente.

IV.2.1. Alcoholes lineales etoxilados

Los alcoholes lineales utilizados provienen de varias fuentes (veáse Cap.II), pero en general se trata de utilizar alcoholes suficientemente lineales para asegurar una biodegradación rápida. Tienden a desplazar la segunda categoría (alquil fenoles basados sobre alquilatos ramificados) por esta razón. Los alcoholes primarios pueden obtenerse por hidrogenólisis de ácidos grasos o derivados a temperatura y presión variables (50-300°C, 10-200atm) en presencia de un catalizador, generalmente cromito de cobre.

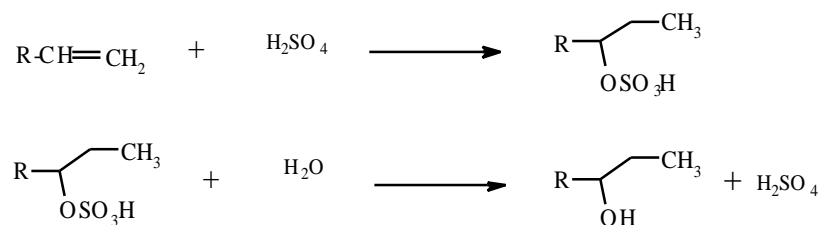


También se puede realizar una reducción con sodio metálico de los ester de ácidos grasos en medio alcohólico anhidro en condiciones ambientales, seguido de una hidrólisis del alcoholato.



Desde 1960 se producen alcoholes primarios por vía sintética (veáse sección II.4.2) por oligomerización de Ziegler, hidroformulación de olefinas (proceso oxo), u oxidación de parafinas.

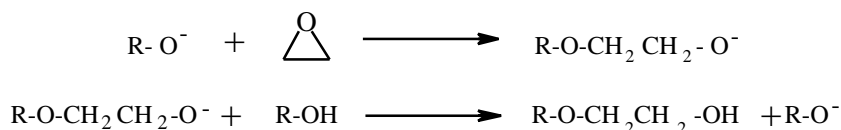
Los alcoholes secundarios con el grupo grupo hidroxilo en posición beta se obtienen por hidratación de alfa-olefinas en medio sulfúrico, en dos etapas: sulfación e hidrólisis del ester sulfónico



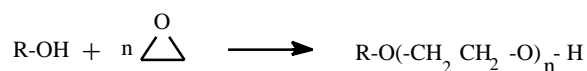
Los alcoholes utilizados para productos surfactantes poseen entre 10 y 18 átomos de carbono, típicamente 12-15.

La reacción de policondensación de grupos EO (etoxilación) se realiza en presencia de un catalizador alcalino (KOH, NaOH, NaOCH₃, Na). La velocidad de reacción aumenta con la temperatura y la presión. Típicamente se trabaja a 120-200°C y 1,5-7 atmósferas.

La primera etapa consiste en la condensación de un mol de óxido de etileno sobre el alcohol el cual está en forma de alcoholato. La reacción ocurre por ataque nucleofílico (lento) seguido por intercambio de protón (rápido).



Una vez formadas las primeras moléculas de etoxilato, el óxido de etileno se condensa o bien sobre el remanente de alcohol, o bien sobre el etoxilato ya formado. Como el alcoholato y el etoxilato tienen acideces comparables, ambas reacciones ocurren con velocidad similar, lo que produce una amplia distribución de EON en el producto. La reacción global es la siguiente:



El óxido de etileno es una sustancia explosiva y se deben tomar las precauciones particulares, tales como la evacuación previa del aire y el enfriamiento controlado para remover el calor de reacción. Sin embargo también se debe evitar un sobreenfriamiento que pararía la reacción y produciría una absorción excesiva de óxido de etileno, el cual acumularía en la fase alcohol y podría reaccionar más tarde en forma incontrolable.

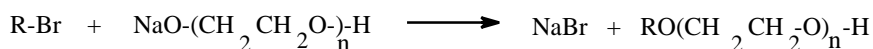
En general se prefiere una operación por cochada, la cual se puede controlar más fácilmente. Primero se introduce el alcohol anhidro con 0,5-2% de catalizador. Se purga el reactor con nitrógeno y se calienta el alcohol a 120-180°C. Luego se introduce lentamente el óxido de etileno hasta llegar a la presión de trabajo.

Se mantiene la temperatura al valor prefijado (180-200°C) y se interrumpe el alimento de óxido de etileno cuando se ha llegado a la relación EO/alcohol deseada.

Los productos comerciales poseen en general una cierta distribución de peso molecular del lipofílico R (C₁₂-C₁₅) y una amplia distribución de tipo poisson del EON. El EON promedio es del orden de 6-10 para detergentes, 5-7 para tensoactivos, y mas de 10 para dispersantes de jabones de calcio, detergentes muy hidrofílicos y humectantes.

En cuanto al poder espumante, para cada grupo lipofílico del alcohol (R) existe un cierto EON para el cual se presenta un máximo de estabilización de espuma (R=C12, EON=10; R=C18, EON=30). Los alcoholes etoxilados de bajo peso molecular (R = C10-14) poseen menor poder espumante que los alcoholes en C16-20, y por eso se usan en detergentes para máquina de lavar ropa o platos (baja espuma).

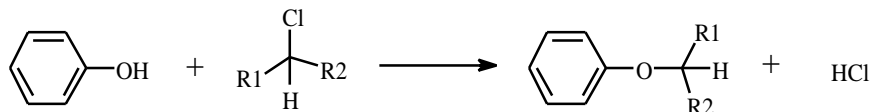
Se han realizado numerosos estudios para relacionar la estructura molecular (R/EON) con las propiedades. Para tales estudios se sintetizaron surfactantes puros por el método de Williamson de esterificación de un alquil bromuro por la sal de sodio de un polietilen-glicol.



Tal reacción tiene sólo interés para estudios de laboratorios, ya que es una via netamente mas costosa que la etoxilación alcalina de los alcoholes; además los productos puros no presentan mejores propiedades que las mezclas obtenidas por la síntesis comercial.

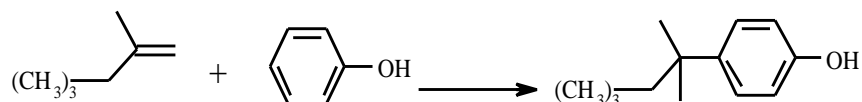
IV.2.2 Alquil fenoles etoxilados

Los alquil-fenoles se producen por dos métodos, dependiendo del tipo de materia prima disponible (Véase sección II.3.3). La primera via consiste en producir cloroparafinas en las cuales el átomo de cloro está distribuido aleatoriamente. Luego se hace reaccionar la cloroparafina con el fenol en presencia de un catalizador de tipo Friedel-Crafts.



Con n-parafinas se obtienen así alquil fenoles con cadena alquilo lineal y por lo tanto fácilmente biodegradable.

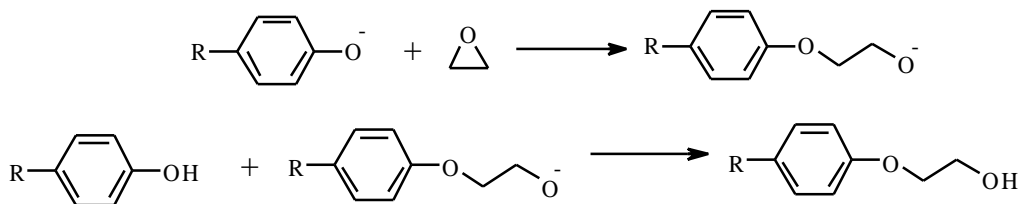
Se utiliza todavía la segunda via de adición de olefina, generalmente trímero o tetrámero de propileno, o dimero del isobutileno, los cuales producen alquil fenoles altamente ramificados de tipo nonil, dodecil y octil respectivamente. La siguiente reacción del dímero del isobutileno con fenol produce un ter-octil fenol, base de los surfactantes TRITON X.



En presencia del catalizador trifloruro de boro, se obtiene más de 90% de alquilación en posición para. Con exceso de olefina se obtiene una cierta cantidad de dialquil (orto/para) fenoles, que en general no tienen mucho interés.

La etoxilación del alquilfenol se realiza a 150-200°C con una presión de óxido de etileno de 1,5 a 5 atmósferas y en presencia de 0,5-1% de catalizador alcalino (KOH). El proceso es similar al caso de la etoxilación de los alcoholes. Sin embargo la reacción ocurre en dos etapas distintas.

Ya que ión fenolato es más ácido que el etoxilato, se produce primero la condensación de un mol de óxido de etileno sobre todos los radicales fenol. (Veáse sección II4.1).



Luego se produce la policondensación de óxido de etileno sobre el etoxilado formado, con la velocidad independiente del número de grupos de óxido que puede expresarse por

$$\text{Mol \% con EON} = e^{-\text{EONM}+1} \text{EONM}^{\text{EON}-1} / (\text{EON}-1)$$

donde EONM es el valor promedio de EON en la distribución.

Los productos comerciales más corrientes son los octil, nonil, dodecil fenoles etoxilados con 4 a 40 grupos EO. Para uso de detergentes se prefieren los octil o nonil fenoles con EON entre 8 y 12. Con EON inferior a 5, se usan como agentes antiespumantes y tensoactivos liposolubles. Con EON entre 6 y 8, son excelentes tensoactivos. Para EON superiores a 10 son agentes humectantes, detergentes o dispersantes liposolubles. Cuando el EON supera 20, ya son buenos detergentes a alta temperatura y en presencia de electrolito, y se usan como dispersantes de jabones de calcio. El mayor uso de los alquil fenoles etoxilados es la preparación de detergentes domésticos e industriales. Los detergentes líquidos contienen típicamente 20% de materia activa noiónica de este tipo. Se usan en productos de limpieza para piso, y en detergentes industriales para metales (en medio ácido), en emulsiones herbicidas y pesticidas, en los procesos de polimerización en emulsión de acetato de vinilo y acrilatos, en emulsiones de ceras etc....

Con el aumento del uso de los noiónicos, se está presentando el mismo problema de biodegradabilidad que con los alquil benceno sulfonatos, los alquilfenoles etoxilados con cadena alquil ramificada son poco biodegradables y además poseen una cierta toxicidad biológica, por lo cual tenderán en el futuro a desaparecer para ser reemplazados por los alcoholes alquilfenoles lineales.

IV.2.3 Tioles o mercaptanos etoxilados

De forma semejante a los alcanoles y a los alquilfenoles, los alquil y los alquil-aril mercaptanos producen sustancias tensoactivas al policondensar óxido de etileno sobre un grupo de tiol.

Los productos comerciales son esencialmente alquil mercaptanos etoxilados con dos tipos de cadena alquil lineal o ramificada.

Los alquil-mercaptanos lineales se obtienen por reacción de un bromo-alcano con hidrógeno sulfurado. Este método es sin embargo costoso y se utiliza actualmente mercaptanos terciarios provenientes de la adición de hidrógeno sulfurado sobre una olefina ramificada de tipo copolímero de propileno-butileno, a 80°C – 70 atmósferas y con catalizador de sílico-alúmina.



Además de su uso como base de surfactantes, los alquil-mercaptanos terciarios se utilizan para favorecer la copolimerización del butadieno y del estireno en la fabricación del caucho sintético BSR.

La etoxilación se realiza como para los alcoholes y los fenoles, en presencia de un catalizador alcalino, hidróxido de potasio u otro.

Los ter-alquil mercaptanos etoxilados son excelentes agentes humectantes, mejores que los productos correspondientes con cadena lineal.

El ter-dodecil mercaptano con 8-9 moles de óxido de etileno presenta una buena solubilidad tanto en agua como en la mayoría de los solventes orgánicos. Estos surfactantes tienen un poder detergente comparable y aún mejor que otros noiónicos y alquil-sulfatos.

Han sido poco utilizados en productos de uso doméstico por el riesgo que presentan de contener o producir tioéteres de olor desagradable. Sin embargo se usan en ciertas formulaciones de champu, y como dispersantes de jabones de calcio. Se encuentran en varias aplicaciones industriales donde el color eventual no es un problema: limpieza de lana, aplicación de colorantes, emulsión de pesticidas clorados donde el poder humectante mejora la expansión, como inhibidor de corrosión en baño de ácidos de limpieza de metales....

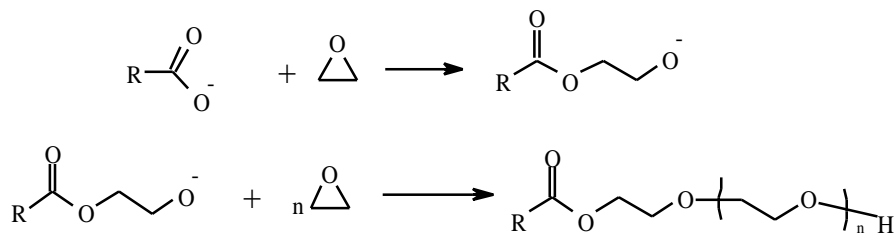
IV.3 ESTERES DE ACIDOS GRASOS

La esterificación de un ácido graso por un grupo hidrofílico conteniendo un radical hidróxilo (polietilén-glicol o polioles naturales) produce una clase de surfactantes noiónicos muy importante, no solo por su volumen de producción (20% de los noiónicos), sino también porque muchos de estos surfactantes pueden usarse en las industrias alimenticias, farmacéuticas o cosméticas en las cuales una muy baja toxicidad es de primera importancia.

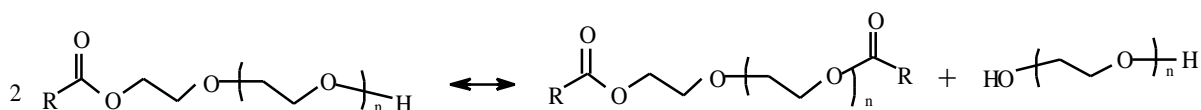
IV.3.1 Ácidos grasos etoxilados: polietoxi-esteres

La condensación de óxido de etileno sobre un grupo ácido se realiza en presencia de un catalizador alcalino, para generar la especie activa, a saber el ión carboxilato.

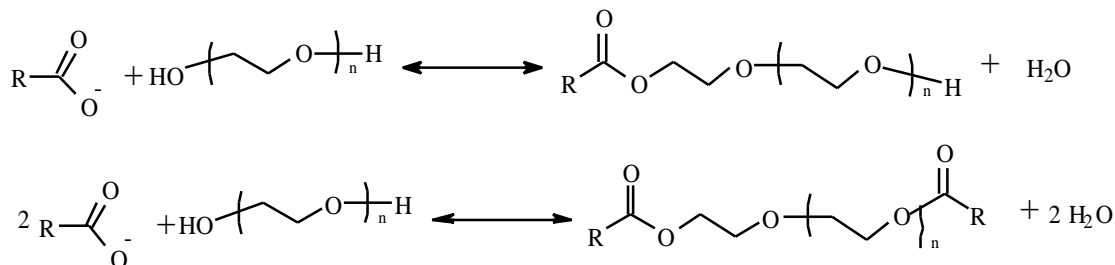
Como el ión carboxilato es más ácido que el etoxilato resultando de la condensación, se produce primero la adición de un mol de óxido de etileno sobre las moléculas de ácido, y después la policondensación del óxido de etileno (véase sección II.4.1)



Esta reacción se acompaña de una reacción parásita de transesterificación (intercambio de ester), que produce una mezcla de polietilen-glicol y de sus mono y di-esteres.



Tal mezcla se obtiene también al esterificar un ácido graso con un polietilen-glicol.



Para favorecer la producción de monoéster, se usa un exceso de polietilenglicol respecto al ácido y se remueve el agua por un método físico (destilación azeotrópica, esterificación bajo vacío). La reacción de esterificación se produce entre 100 y 200°C en presencia de un catalizador ácido, generalmente un ácido sulfónico liviano (benceno, tuoleno) que no posee la acción carbonizante del ácido sulfúrico.

Los polietoxi-esteres de ácidos grasos y de otros ácidos naturales (tall oil, rosin) son los surfactantes no iónicos con menor costo de fabricación. No son en general buenos humectantes, y producen detergentes de baja espuma. Sin embargo permiten realizar, con agentes mejoradores, excelentes formulaciones detergentes de uso tanto doméstico como industrial. Son bien adaptados a las máquinas de lavar ropa o platos (baja espuma), limpieza de textiles, limpieza de metales, emulsionantes para pesticidas y herbicidas. Debido a su bajo costo son ampliamente utilizados cuando no hay posibilidad de un pH alcalino, el cual puede hidrolizarlos.

IV.3.2 Etilen-glicol y glicerol esteres

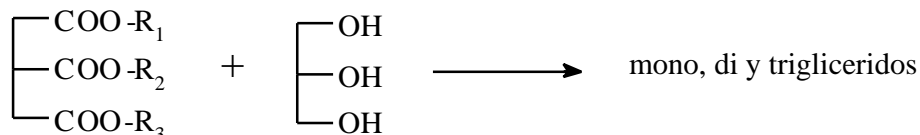
El etilenglicol es el diol mas simple; reacciona con un ácido graso para producir un mono o un diester según los casos. Con excepción de los ácidos grasos muy cortos (C8-C10), los etilenglicol esteres no son suficientemente hidrosolubles y tienen pocas aplicaciones.

Al contrario los mono y diesteres de glicerol (propano triol), glicerol sustituido o poliglicerol tienen numerosas aplicaciones, y su balance anfifilo puede variarse practicamente a voluntad. La química de los glicéridos es particularmente extensa y se mencionarán a continuación solo algunas de las reacciones y productos obtenidos (véase secciones II.1 y III.1).

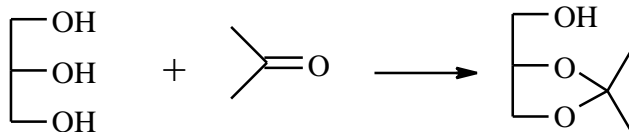
La esterificación directa del glicerol con ácidos grasos produce una mezcla de mono, di y triglicéridos que no es satisfactoria.

Al mantener la concentración de glicerol netamente en exceso, se obtiene hasta un 80% de mono y diglicéridos. El exceso de glicerol se separa de los ácidos grasos y de los glicéridos.

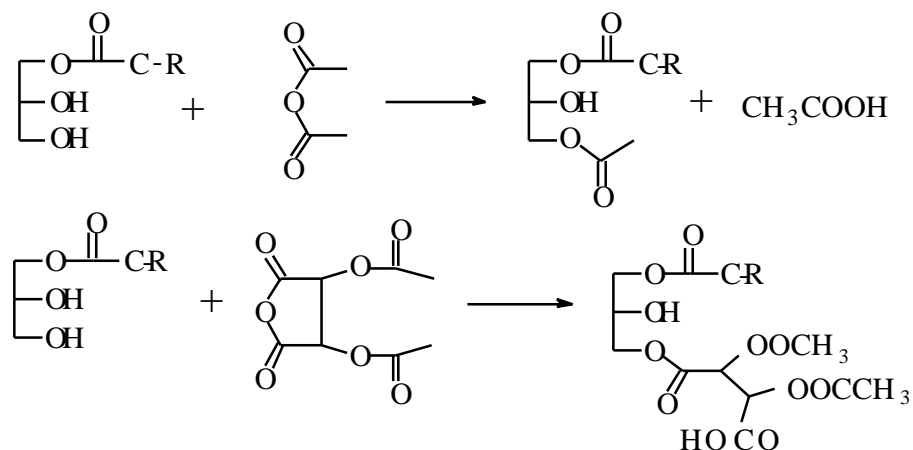
El método industrial mas importante es el llamado de alcoholización de grasas triglicéridas con glicerol. En esta reacción, los grupos ácidos grasos se redistribuyen entre las diferentes moléculas disponibles de glicerol. Se calientan las grasas y el glicerol a 180-250°C en presencia de un catalizador alcalino como hidróxido de sodio u óxidos básicos. Se separan luego los productos por destilación, y se puede alcanzar hasta un 90% de monoglicéridos.



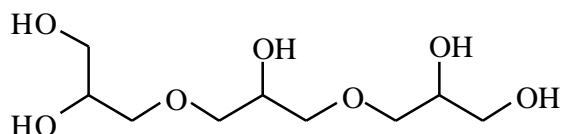
Se puede producir un monoglicérido puro a condición de bloquear dos de los grupos hidróxilos del glicerol, lo que obviamente es un método más costoso que el anterior. Para eso se usa el 1,2 isopropilidene glicerol (acetal cíclico 1,2), el cual se obtiene al condensar acetona sobre el glicerol en presencia de ácido tolueno sulfónico.



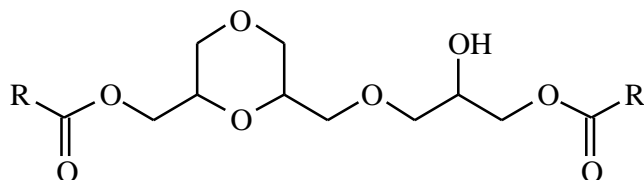
El grupo hidróxilo libre del acetal reacciona con un cloruro de ácido para formar un monoéster. El monoglicérido se obtiene luego por hidrólisis ácida (a 0 °C) del acetal. Los diglicéridos pueden obtenerse a partir del mismo principio, pero esta vez bloqueando unos de los grupos hidróxilos. En varios productos comerciales, y para evitar fenómenos de transesterificación, se esterifican los grupos hidróxilos libres con anhídrido acético o anhídrido diacetil tártrico, lo que resulta un grupo hidrofílico más grande.



Se puede también aumentar el tamaño de la parte hidrofílica al utilizar un poliglicerol, el cual se forma por deshidratación del glicerol a 250°C con un catalizador alcalino. La figura siguiente indica la estructura de un trimero del glicerol.



Durante la esterificación con ácidos grasos (190-220°C), se puede producir una deshidratación adicional resultando en un ciclo dioxano en el ester, como por ejemplo en el diester del trímero de glicerol anterior.



Al variar la polimerización del glicerol y el grado de esterificación se puede ajustar el carácter anfílico del surfactante. En productos comerciales se realiza a menudo una alcoholólisis de los triglicéridos con un poliglicerol, para producir una mezcla de esteres de anfifilicidad ajustable.

Estos esteres de glicerol o derivados se usan a gran escala en acondicionamiento de alimentos, pan, emulsiones y espumas lácteas (helados, sorbetes, bebidas), estabilizador para margarinas, mantequillas, etc... Se usan también en productos farmacéuticos y cosméticos como agentes emulsionantes, dispersantes o solubilizantes.

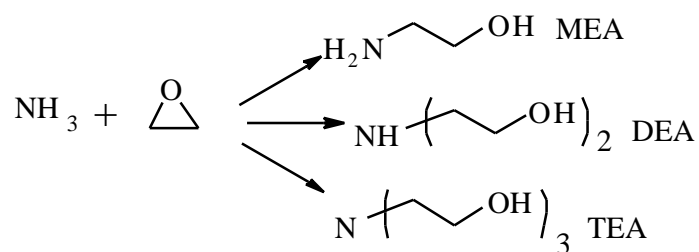
Todas estas aplicaciones provienen de la inocuidad de la gran mayoría de estos productos, la cual proviene esencialmente de su origen natural. Además se usan en algunas aplicaciones particulares como demulsionantes o antiespumantes.

IV. 4. SURFACTANTES NO-IONICOS NITROGENADOS

Los compuestos más importantes de esta clase son las alcanolamidas de ácidos grasos. Estas y los óxidos de aminos tienen mucho más mercado que las aminos o las amidas polietoxiladas.

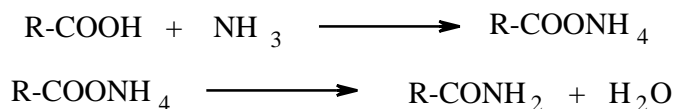
IV. 4.1. Amidas y Alcanol-Amidas

La casi totalidad de las alcanol-amidas son mono o di-etanol amidas de ácidos grasos. Las etanol-aminas se preparan industrialmente por reacción del amoníaco con óxido de etileno. Según la relación entre reactantes y las condiciones (P, T), domina uno de las tres etanol-aminas.

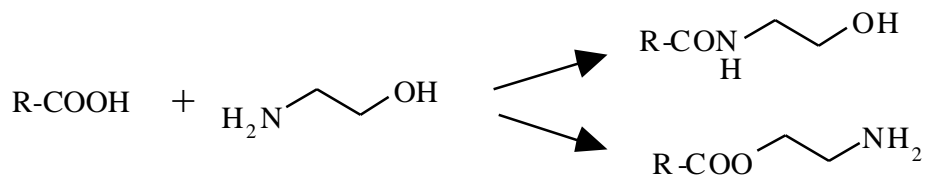


Se separan las etanol-aminas por destilación fraccionada (temperatura de ebullición respectiva 170, 259, 360°C).

Las aquil-amidas se preparan industrialmente por reacción del ácido graso con amoníaco, seguido de una deshidratación (véase Cap. V).



Las alquil-etanol amidas se preparan a partir del ácido graso o de ésteres. Al reaccionar el 2-amino-etanol (MEA) con un ácido graso, se producen varios productos ya que el amino-alcohol puede reaccionar de ambos lados:



El amino-éster se descompone si se mantiene una temperatura de reacción del orden de 150°C, con un exceso de MEA.

Se puede también preparar la amida a partir de un éster, removiendo el alcohol etílico por destilación.



Reacciones semejantes se producen con la dietanol-amina, también con numerosos subproductos. Las alquil-etanol amidas obtenidas son más o menos solubles en agua, dependiendo de la relación etanol-amina/ácido.

Se utilizan los derivados laúrico, oléico y esteárico. La lauril-dietanol amida es netamente soluble en agua, la oleil-dietanol amida es dispersible en agua, mientras que los derivados de la MEA son insolubles.

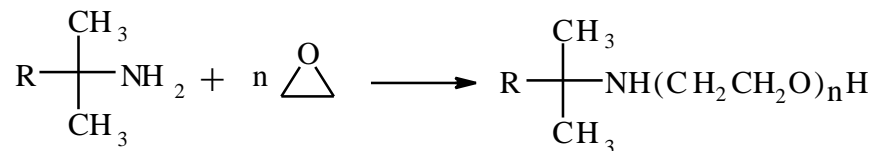
Las alqui-dietanol amidas son excelentes detergentes en si mismo, pero se usan más que todo combinados con alquil aril sulfonatos para mejorar el poder detergente de estos por efecto sinérgico. Se usan en formulaciones líquidas, detergentes en barra, champús y jabones de tocador. Son poco sensibles al agua pura y actúan como agentes espumantes, emulsionantes y dispersantes en una gran variedad de productos de uso doméstico, farmacéutico y cosmético. Aumentan la viscosidad de las formulaciones y como tal se usan en champús o en detergentes líquidos.

IV. 4.2 Aminas Etoxiladas

El óxido de etileno puede reaccionar sobre un grupo amina para producir sustancias de interés comercial, especialmente las aminas primarias derivadas de ácidos grasos.



Como para los alquil fenoles, la utilización de una cadena alquil terciaria resulta en productos de interés (ter-alquil aminas etoxilados).

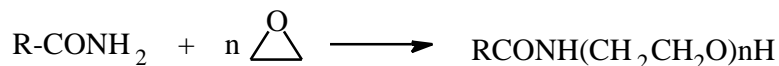


El ácido abiético y sus derivados (véase II 2.2) son sustancias poco costosas extraídas de aceites de madera. Por reacción con amoníaco y luego hidrogenación del nitrilo (véase Cap. V) se obtiene la abietil-amina sobre la cual se puede condensar una o dos cadenas óxido de etileno.

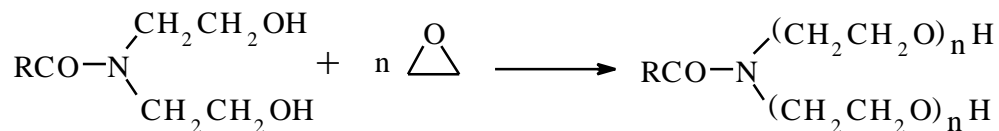
Las aminas etoxiladas, particularmente las que poseen pocos grupos óxido de etileno, exhiben una carácter catiónico a pH ácido. Al añadir más grupos óxido de etileno, las aminas etoxiladas pierden poco a poco su carácter catiónico para transformarse en surfactantes predominantemente noiónicos. Por este carácter levemente cationico, se adsorben sobre superficies metálicas (cargadas negativamente) y resultan ser excelentes inhibidores de corrosión. Son también excelentes agentes emulsionantes y dispersantes, y los productos con 2-4 grupos EO pueden esencialmente considerarse como catiónicos más hidrosolubles (por la cadena poli-EO) y tienen aplicaciones semejantes.

IV. 4.3 Amidas Etoxiladas

Se preparan por reacción del óxido de etileno sobre una amida grasa. Ya que el etoxilato es más ácido que la amina, la adición se hace preferencialmente sobre el grupo etoxilato, y por lo tanto se puede obtener una amida primaria con una sola cadena polióxido de etileno.

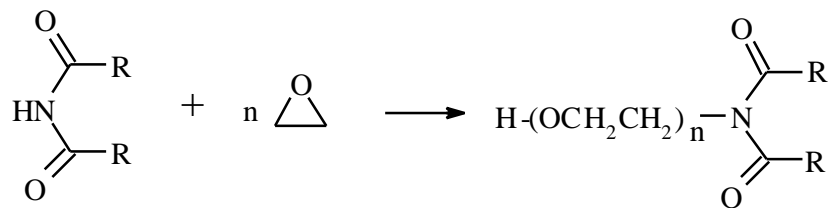


Si se quiere obtener dos cadenas polióxido de etileno, conviene primero producir la dietanol amida y condensar óxido de etileno sobre los dos grupos etanoles.

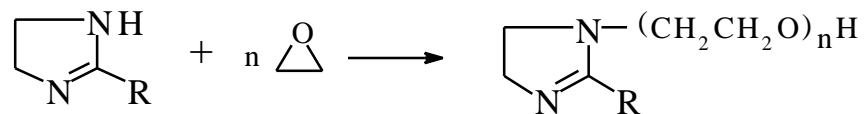


La úrea reacciona con óxido de etileno, probablemente sobre ambos nitrógenos para formar productos que pueden luego acilarse con un cloruro de ácido graso.

Las imidas se encuentra ionizadas en solución y por lo tanto pueden reaccionar fácilmente con óxido de etileno.



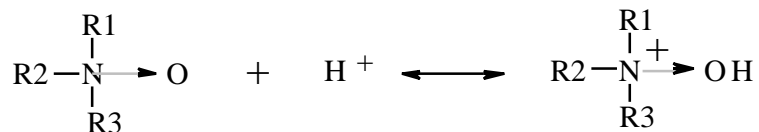
Las imidazolas, utilizados como suavizadores pueden también etoxilarse:



Los alquil aminas etoxiladas se usan como agentes espumantes y para mejorar el poder limpiador en formulaciones detergentes (líquidos, polvos, champus). Se usan como emulsionantes y dispersantes, y por sus propiedades parcialmente catiónicas, se usan como antiestáticos e inhibidores de corrosión.

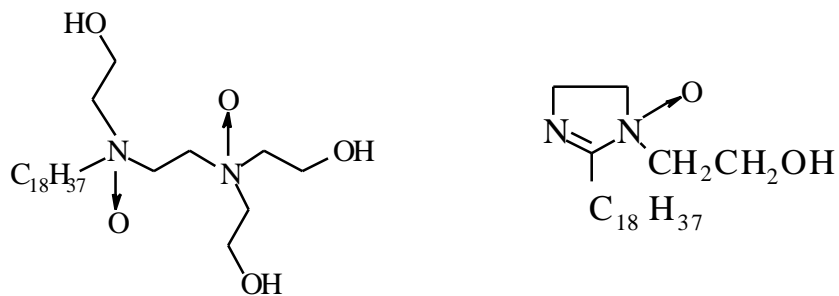
IV. 4.4. Oxidos de Aminas Terciarias

Los óxidos de aminas terciarias se obtienen por reacción de agua oxigenada o de un perácido con la amina. El enlace semi polar N—O es de tipo dador-aceptor con una alta densidad electrónica sobre el oxígeno. El carácter polar muy marcado resulta en una tendencia en protonarse en medio ácido para dar la forma catiónica.



La forma catiónica no es compatible con surfactantes aniónicos con los cuales produce una sal insoluble.

Los productos comerciales de interés son aquellos que contienen una cadena alquil larga (lauril-estearil) y dos cadena cortas (metil, etil, hidroxil-etil). Algunos de estos productos poseen dos nitrógenos y a veces dos grupos óxido de amina.



Los óxidos de aminas son excelentes agentes espumantes para formulaciones de lavaplatos o de champús. En estas formulaciones producen resultados semejantes a las alcanolamidas pero a concentración netamente más baja. Se debe sin embargo evitar la posibilidad de un pH ácido (por ejemplo debido a la hidrólisis de un ester sulfato).

Se usan también como agente de enjuague para textiles o para cabello (R=C16-18), por sus propiedades suavizantes.

IV. 5. SURFACTANTES DE ORIGEN NATURAL

Los surfactantes naturales en el sentido estricto de la palabra se refieren a aquellos que provienen de fuentes naturales animales o vegetales que siguiendo un proceso de extracción y purificación son obtenidos, sin sufrir modificaciones químicas que alteran estructural y biológicamente su condición natural.

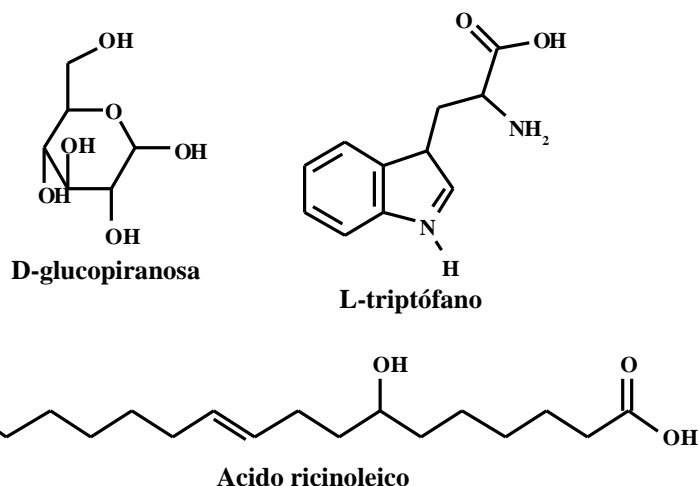
Hoy en día no existen muchos surfactantes naturales que cumplan exactamente con esta definición, de hecho se encuentran casi exclusivamente representados por las lecitinas extraídas de la soya y la yema de huevo; esta carencia no está asociada a la disponibilidad natural que bien sabemos es amplia y diversa, sino a los elevados costos de extracción/producción que algunas veces superan los costos de fabricación de sus homólogos sintéticos.

Debido a estas limitaciones usaremos el término « surfactante de origen natural » para incluir a aquellos que han sido obtenidos por vía de síntesis orgánica que utilizan en su preparación materias primas de origen natural. Esta materia prima conforma a menudo una sección estructuralmente bien definida dentro de la molécula sintetizada. Por ejemplo un surfactante constituido por una cabeza polar del tipo carbohidrato o péptido y una cola lipofílica del tipo alcohol o ácido de alto peso molecular se considera un surfactante no natural sino de origen natural ya que todas las partes que entran en su síntesis tienen un origen natural. Por extensión se puede también considerar un surfactante constituido por una cabeza polar del tipo polióxido de etileno y una cola lipofílica del tipo ácido o alcohol graso de origen natural aunque estos sean químicamente tratados para su obtención.

IV. 5. 1. Materias primas de origen natural

Las materias primas de origen natural utilizados en la síntesis de surfactantes naturales comprende :

- Carbohidratos:
 - ✓ monosacáridos : formas d,l e isómeros , xilosa, glucosa, ramnosa así como sus especies reducidas: xilitol, glucitol, ramnitol.
 - ✓ disacáridos y trisacáridos: lactosa, sacarosa y rafinosa.
 - ✓ polisacáridos derivados del almidón
- Péptidos y polipéptidos : Arginina, triptofano, ácido glutámico, lisina, hidrolizados proteicos.
- Aceites y grasas triglicéridas que por procesos de hidrólisis rindan alcoholes y ácidos grasos : Aceite de ricín, soya, coco, etc.
- Colesterol y sus derivados.



Materias primas de origen natural

El uso de las materias primas de origen natural prevee la obtención de productos biodegradables y biocompatibles que reducen el impacto al medio ambiente y tienen aplicaciones farmacéuticas y biomédicas potenciales además de ser creados de fuentes renovables que los convierte en fuertes candidatos para reemplazar los surfactantes petroquímicos existentes.

IV.5.2. Surfactantes derivados de carbohidratos

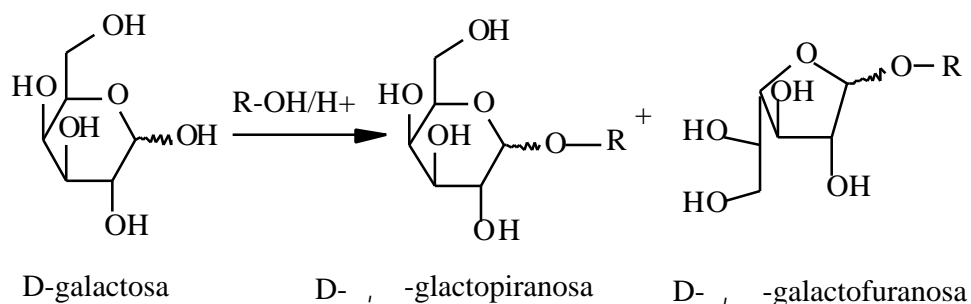
Los carbohidratos son las materias primas más utilizadas en la síntesis de surfactantes de origen natural por su disponibilidad y bajo costo, aunado esto a un sin número de investigaciones que ha permitido crear y conocer múltiples combinaciones estructurales con actividad superficial. Los surfactantes derivados de azúcares se pueden clasificar según la posición y el tipo de enlace entre la cabeza (carbohidrato) y la cola del surfactante. En los **Alquil glicósidos** el enlace se hac

sobre el hidroxilo anomérico (C-1), mientras que en los **derivados R-O-D-piranosas** los enlaces son sobre los hidroxilos no anoméricos (C2-6).

IV.5.2.1. Alquil (poli) Glicósidos

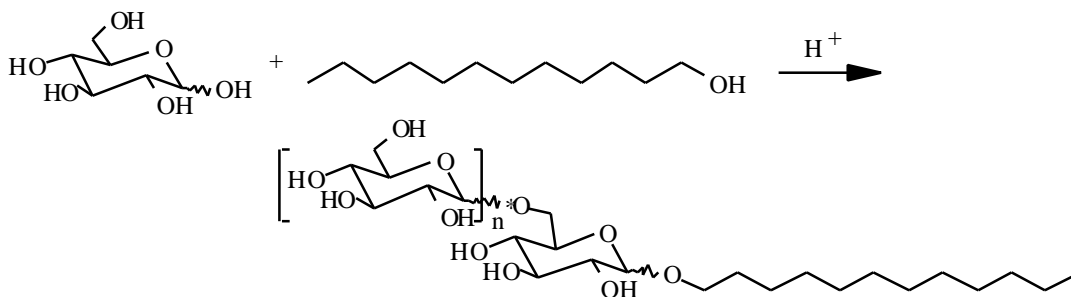
Son surfactantes no iónicos preparados por la condensación en medio ácido de un alcohol de alto peso molecular sobre un azúcar que contenga un hidroxilo sobre el carbono anomero como las aldosas. Los primeros alquil glicósidos fueron sintetizados por **Emil Fischer** hace mas de 100 años y la primera patente de aplicación fue como detergente y se produjo en los años 60.

Los trabajos pioneros de Fischer consagraron el principal y aun mas aplicado método de obtención de glicósidos conocido como **glicosidación de Fischer**; los productos de este tipo de reacción carecen de pureza estérica debido a que las reacciones no son estereoespecíficas lo que origina una mezcla, que despues del equilibrio anomérico muestra los anómeros y así como las formas furánicas y piranósicas de los carbohidratos alquilados.



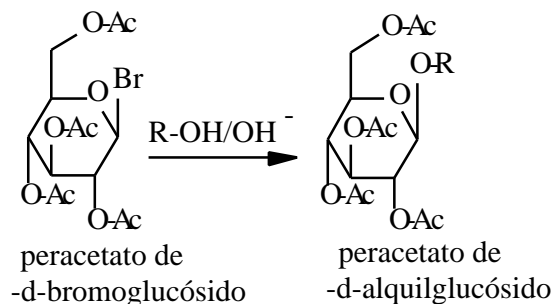
Glicosidación de Fischer

Ademas de esto, el caracter polifuncional de los carbohidratos conlleva a la formación de di y tri oligoglicósidos aun mas notables en los procesos industriales, de alli la denominación de alquil poliglicósidos.



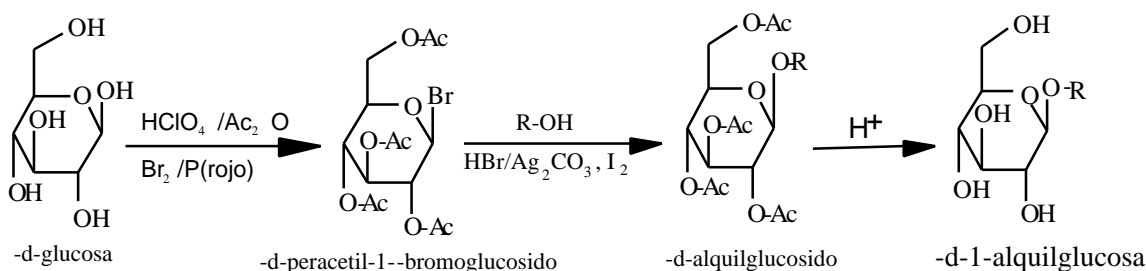
Síntesis de alquil poliglicósidos

La falta de especificidad estérica de las estructuras sintetizadas condujo a la implementación de rutas sintéticas más selectivas para obtener estructuras ópticamente puras incluyendo reacciones de protección selectiva, reacciones catalíticas y enzimáticas. El método de **Koenigs-Knorr** para la alquilación de haluros glicosídicos es lo más aplicado a nivel industrial y académico en la obtención de glicósidos ópticamente puros.



Reacción de Koenigs-Knorr

Estas condiciones son aplicadas en la obtención de surfactantes naturales derivados de alcoholes grasos extraídos de *mangifera indica* que contiene una mezcla de ácidos hexadecanóico, octadecanóico, octadec-9,12-dienóico, y 1- -bromo-peracetil-d-glucosa como se representa en la figura siguiente:



Obtención de alquilglicósidos estereoespecíficos

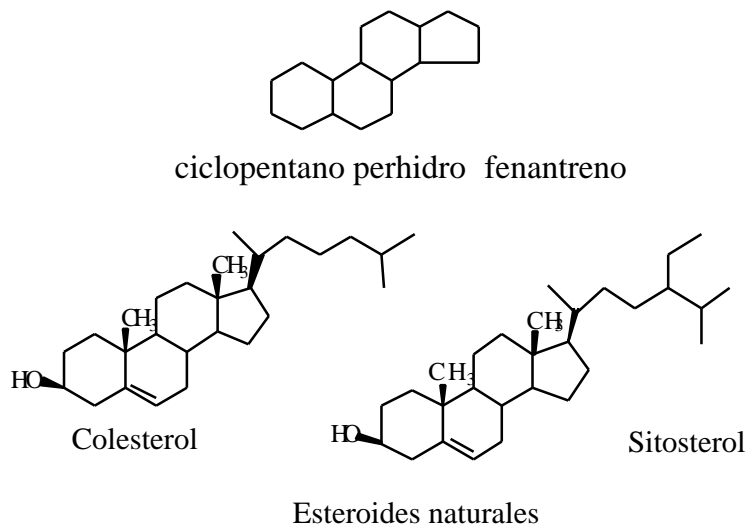
Los alquil glicósidos y poliglicósidos son estables a pH alto, pero no a pH bajo ya que se hidroliza la estructura liberando el azúcar y el alcohol graso. Sus soluciones acuosas no presentan una reducción de hidrofiliicidad al aumentar la temperatura, lo que los diferencia notablemente de los surfactantes etoxilado. Estas y otras características hacen que estas sustancias sean usadas en la formulación de detergentes para todo uso gracias al efecto sinérgico

que se produce al asociarlos con surfactantes aniónicos, que es mas pronunciado que el observado con surfactantes noiónicos clásicos. Esta sinergia ha facilitado la formulación de productos con la misma concentración de materia activa pero mas efectivos o productos con sustancias activas reducidas sin influir en su calidad.

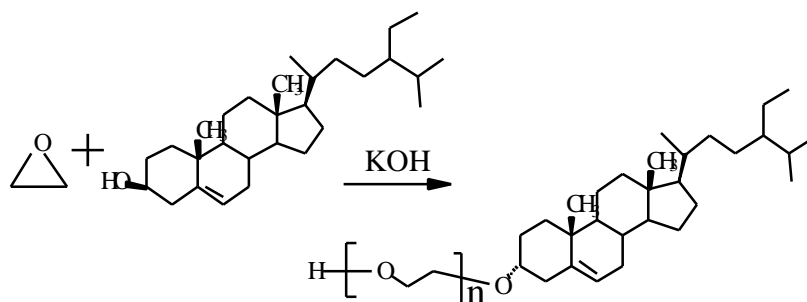
Han sido usados igualmente en la formulación de productos de cuidado personal valiéndose de su escasa agresividad contra la piel y el cabello, ademas de su compatibilidad ecológica. Estos compuestos son capaces de estabilizar espumas dando aspectos aun mas cremosos que los obtenidos con alquil eter sulfatos

IV.5.2.2. Colesterol Glicósidos :

Recientemente los esteroides han creado cierto interes en la posibilidad de producción de surfactantes naturales debido a sus particulares características estructurales, reflejadas en un gran grupo hidrofóbico de origen completamente natural que muestra un comportamiento interfacial interesante gracias a su singular molécula conformada por 4 anillos casi planos. De paso ciertas sustancias naturales de esta familia, llamadas saponinas, estabilizan las emulsiones que apecen en la "leche" de ciertas plantas. Los esteroides pueden ser de origen vegetal como el sitosterol y animal como el colesterol, y se representan estructuralmente como derivados del ciclopentano perhidro fenantreno:



Los esteroides presentan un grupo hidroxilo secundario libre que aunque se encuentra estericamente inpedido es suceptible de reaccionar como nucleófilo con grupos activos de diversas moléculas. Dado esto los esteroides son capaces de formar compuestos anfifílicos al condensarse sobre óxido de etileno y/o bromoglucosa. El sitosterol etoxilado se obtiene al polimerizar óxido de etileno sobre el hidroxilo libre utilizando hidróxido de potasio como iniciador :



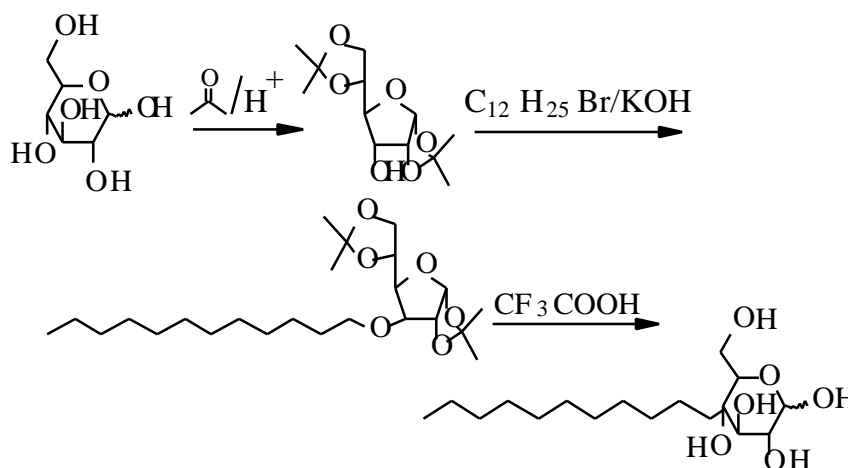
Sitosterol etoxilado

De la reacción entre el peracetato de 1- β -D-bromoglucosa y colesterol y en presencia de cianuro de mercurio se obtiene el respectivo glicósido en muy buen rendimiento.

IV.5.2.3. Derivados R-O-D-piranasas

La funcionalización y posterior alquilación de cualquier otro grupo hidróxilo de un carbohidrato diferente del anomérico resulta en los glucido alquil éteres, siguiendo rutas sintéticas complicadas que incluyen principalmente reacciones de protección/desprotección de grupos funcionales lo que garantiza productos química y ópticamente puros y estables a pH extremos ácidos y alcalinos. Algunos autores han llamado a estos compuestos « **surfactantes especiales** » y sus aplicaciones son más específicas dirigidas al estudio de cristales líquidos, obtención de microemulsiones, solubilización de aceites triglicéridos, etc.

En tal sentido carbohidratos como la xilosa, glucosa y galactosa han sido funcionalizados bloqueando hidroxilos contiguos aumentando la vulnerabilidad de determinada posición para un ataque nucleofílico.

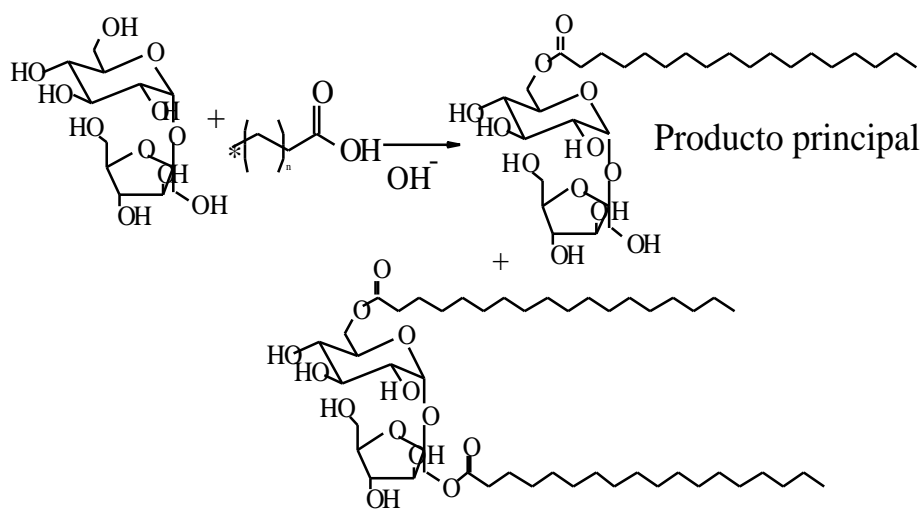


Funcionalización no anomérica

Este tipo de funcionalización se puede encontrar igualmente incorporando otros heteroátomos puente como el azufre y el nitrógeno, e itoles, especies reducidas de los diferentes carbohidratos (eritritol, treitol, xilitol, ribitol, etc.).

IV.5.2.4. Derivados Glucido-alkil-ester :

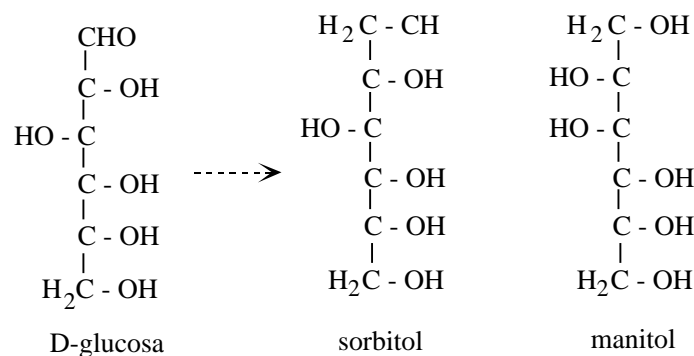
Estos derivados se obtienen principalmente por la combinación del grupo hidróxilo primario de un azúcar no reductor con un ester metílico de un ácido graso por un proceso de interesterificación en dos fases conocido como método **Nebraska-Snell**. Este proceso requiere un hidrocarburo, un solvente orgánico polar y un catalizador alcalino. La gran disponibilidad y bajo costo de la sacarosa la convierte en el sustrato preferido para la obtención de este tipo de derivados.



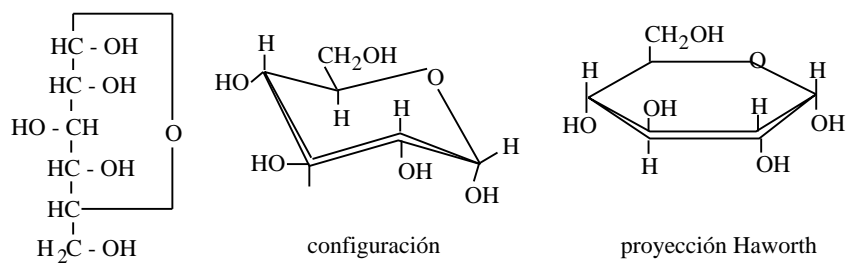
Obtención de sucroésteres

IV.5.2.5. Esteres de Hexitoles y Anhidrohexitoles Cíclicos

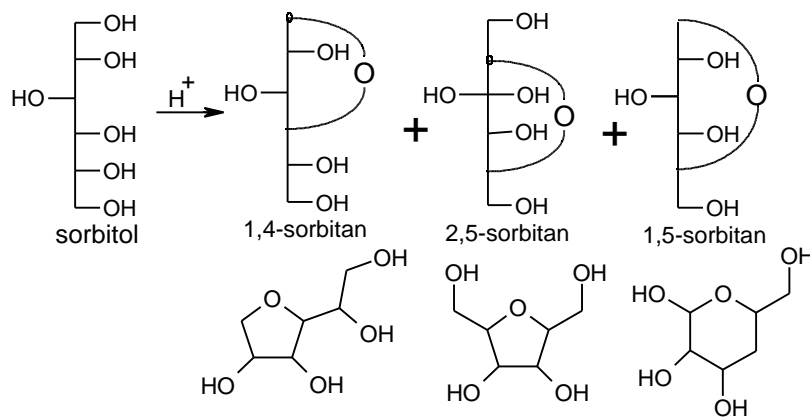
Los hexitoles son los hexa-hidroxil-n-hexanos obtenidos por reducción (Na-Hg) de los hexosas o monosacaridas. El sorbitol proviene de la reducción del D-glucosa y el manitol de la reducción del D-manosa.



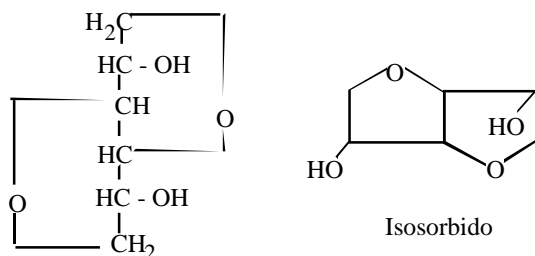
Por sus propiedades se sabe que los monosacáridos tienen la estructura cíclica de hemiacetal que se puede representar como a continuación (hemiacetal-alfa-D-glucosa).



Al calentar los hexitoles o al someterlos a un pH ácido, también forman un puente éter interno resultando en un heterociclo con 5 ó 6 átomos. Con el sorbitol se forman esencialmente tres tipos de anhidro-hexitoles llamados sorbitanos.



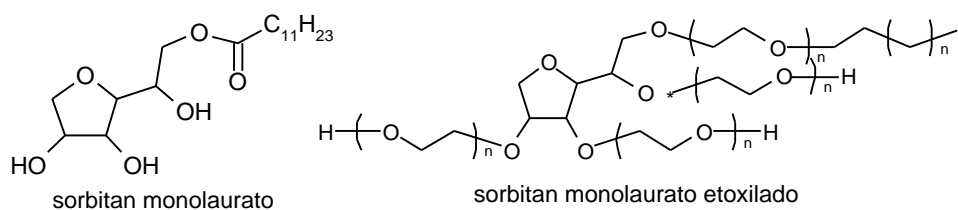
En ciertas condiciones, se pueden formar dos puentes eter internos, resultando en un doble ciclo llamado isosorbido.



Los ésteres de anhídrido-hexitoles se fabrican por reacción directa de los hexitoles con ácidos grasos, durante la cual se produce la ciclización debido a las condiciones ácidas y a la temperatura (220-250°C).

Los anillos sorbitanes poseen cuatro grupos hidróxilos susceptibles de esterificarse. Según el grado de esterificación y el tipo de ácido graso utilizado, se obtiene todo un rango de anfifilicidad con dominante lipofílica. La serie de surfactantes SPAN® son ésteres de sorbitan del monolaurato hasta el trioleato.

Para aumentar la hidrofílica de tales surfactantes, se puede condensar un cierto número de grupos óxido de etileno sobre los grupos hidróxilos y luego esterificar los correspondientes poli-etoxi-alcoholes. Los surfactantes TWEEN® son anillos sorbitanes que poseen entre 4 y 20 grupos EO (en total sobre diversos hidróxilos) y están esterificados con ácidos grasos para dar ésteres desde monolaurato hasta trioleato. Por ejemplo una de las sustancias presentes en el TWEEN 20® (sorbitan monolaurato con 20 EO) es la siguiente (anillo 1,4 sorbitan):

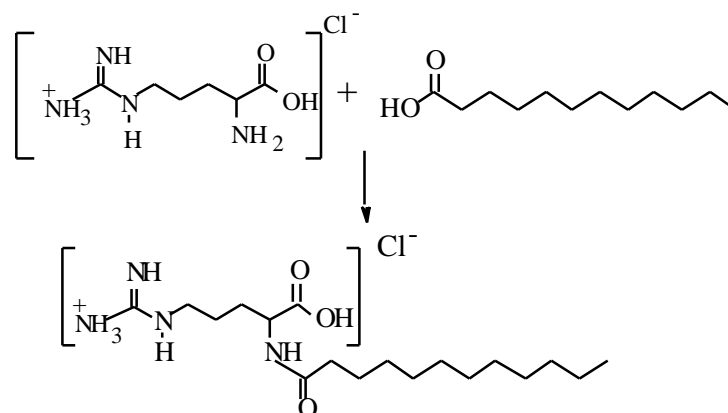


Este tipo de surfactantes es, a pesar del aspecto complejo de su fórmula, fácil de producir a partir de una materia prima muy corriente (glucosa). Al mezclar diferentes tipos de surfactantes con ácidos grasos diversos (tanto en tipo como en números de grupo ester) y con cadenas polioxietilenadas de longitud apropiada, se obtiene todo el espectro de anfifilicidad deseable.

Estos surfactantes se usan en el acondicionamiento de alimentos como emulsionantes o dispersantes en cremas, margarinas, mantequillas, helados, etc... También son los surfactantes más utilizados para dispersar o solubilizar medicamentos liposolubles en productos farmacéuticos, para emulsionar todos tipos de aceites o esencias en productos cosméticos, etc... Tienen además usos particulares innumerables, ya que permiten producir emulsiones y suspensiones muy estables con una gran variedad de sustancias, especialmente pigmentos, polímeros, etc...

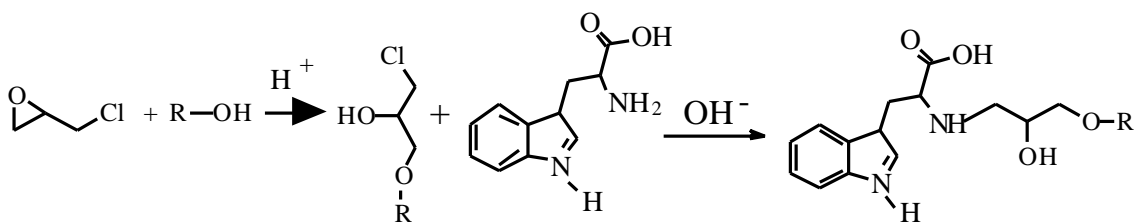
IV.5.3. Lipopéptidos

Los amino ácidos y péptidos de cadena corta constituyen una alternativa como grupo polar en la preparación de surfactantes naturales, la mayoría de las investigaciones estan dirigidas a la obtención de derivados con aminoácidos básicos como la arginina y la lisina a partir de los cuales se obtienen con facilidad surfactantes catiónicos.



N-dodecanoil arginina

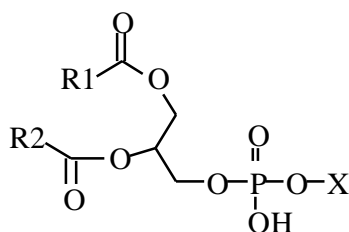
Una familia de derivados anfifílicos con cabeza polar triptófano se a preparado por reacción de este aminoácido con un intermediario epiclorhidrina-alcohol graso de 9 a 16 átomos de carbono.



N-alkil triptófano

IV.5.4. Fosfolípidos

Son surfactantes naturales componentes principales de las membranas celulares, son triésteres del glicerol que consisten de una unidad glicerol-3-fosfato esterificado con un alcohol y en los C1 y C2 por ácidos grasos, respondiendo a la estructura siguiente :

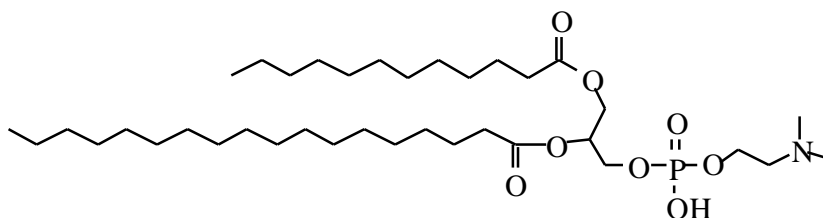


R1 y R2: ácidos grasos

X: etanol amina, colina, serina, inositol, glicerol

Fosfolípidos

Las lecitinas se obtienen al introducir en X una molécula de colina o determinados ácidos grasos, así tenemos que la lauril-estearil- -lecitina presenta la siguiente estructura:



-lecitina

Una de las principales aplicaciones de este tipo de estructuras es la formación de membranas (bicapas) bidimensionales que se cierran sobre si-mismas para producir vesículas o liposomas que son vesículas con varias capas.

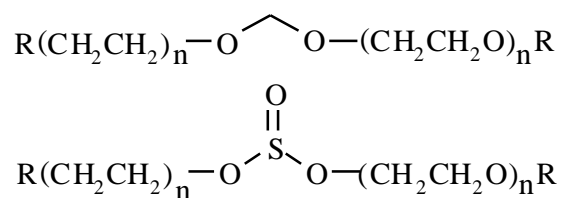
Recientemente se ha desarrollado ampliamente esta tecnología permitiendo diseñar liposomas a la medida de las necesidades y se ha aplicado en el desarrollo de los sistemas de transporte de medicamentos y en el aumento de la efectividad de ciertos cosméticos.

IV. 6. SURFACTANTES NOIONICOS CON BLOQUES PPO-PEO

Se puede condensar óxido de etileno sobre una cadena de polióxido de propileno, obteniéndose surfactantes poliméricos usados como humectantes, detergentes y desmulsionantes (véase sección VI 4.4).

Se puede “bloquear” el grupo OH terminal de la cadena polióxido de etileno de cualquier surfactante etoxilado por esterificación con un cloruro parafínico o aromático, o por esterificación con un ácido carboxílico.

También se pueden reunir dos moléculas terminando por un grupo OH mediante un mol de formol o de cloruro de tionilo.



Título: Surfactantes Noiónicos
Autor: Alvaro Fernández, Jean-Louis Salager y Cesar Scorzza
Referencia: Cuaderno FIRP N° 303PP
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>