

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

“LOS ALFA-SULFO METIL ESTERES
PROPIEDADES Y APLICACIONES”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

PRESENTA

LUIS URIEL PLATA LEON

MEXICO D.F.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente: Prof. TERESA GUADALUPE UNDA CARBOTT
Vocal: Prof. NATALIA ELVIRA DE LA TORRE ACEVES
Secretario: Prof. CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA
1er Suplente: Prof. BERTHA LILIA AMENEIRO FLOR
2do. Suplente: Prof. NORMA ANGÉLICA ORTEGA VILLAR

Sitio donde se desarrollo el tema:

Facultad de Química, Stepan México S.A. de C.V.

Asesor del Tema

Dr. Carlos Mauricio Castro Acuña

Dr. Carlos Mauricio Castro Acuña

Sustentante:

Sustentante:

Luis Uriel Plata León

Dedico este trabajo especialmente a mi mamá y a mis hermanos

A ti mamá (Martha), por tu amor, apoyo incondicional, y por tu incansable lucha por el bienestar de la familia. Eres una mujer valiente y admirable

Me has enseñado mucho con tu ejemplo. Gracias por todo

A ti hermana (Evelyn), por tu valentía, tenacidad y alegría ante la vida, de lo cual he aprendido. Por tu amistad y cariño

A ti hermano (Israel), por tu fortaleza y por las ganas de seguir adelante
También de ti he aprendido mucho. No sabes cuanto aprecio tu apoyo y
cariño

Los amo

Uriel

Piensa en todo el tiempo antes de nuestro nacimiento, y todo el tiempo futuro después de nuestra muerte; somos nada comparados con todo el tiempo, y aun dentro del mundo de ese simple grano de arena, podemos conquistar todo el tiempo.

Anónimo

AGRADECIMIENTOS

A mi papá por su alegría, esfuerzo y apoyo.

A mi abuelito José y a mis tíos Miguel, Martín, José Luis, Joaquín y Vicky.
Gracias por su amor y entusiasmo, eso me ha impulsado siempre hacia
delante.

A Abigail por su amor, valentía, y por sus ganas de ser siempre una mejor
persona.

A Bárbara y Nohemi con quienes viví momentos divertidos y especiales
Gracias por su amistad y ejemplo, son dos grandes mujeres

A Cesar por esa energía y buena vibra. Eres un gran amigo

A mis amigos Eric, Melissa, Daniela, Elizabeth, Alfredo, Itzé, Gaby, Raúl,
Israel y Luis por su agradable compañía durante este largo camino

A mi asesor, Dr. Carlos Castro, por sus valiosos comentarios

A la UNAM y a sus grandes profesores

Índice

Introducción		1
Objetivos		4
Capítulo 1	Generalidades de los Tensoactivos	6
	1.1 Tensoactivos	7
	1.2 Clasificación	8
	1.2.1 Tensoactivos Aniónicos	9
	1.2.2 Tensoactivos Catiónicos	14
	1.2.3 Tensoactivos No Iónicos	15
	1.2.4 Tensoactivos Anfotéricos	17
	1.3 Comportamiento y Características Estructurales Generales	19
	1.3.1 Tensión Superficial y Formación de Micelas	19
	1.3.2 Concentración Micelar Crítica (CMC)	21
	1.3.3 Estructura de las Micelas	23
	1.3.4 Temperatura Krafft	26
	1.3.5 Punto de Enturbiamiento o Nubosidad	27
	1.4 Propiedades Generales de los Tensoactivos	28
	1.4.1 Solubilización	28
	1.4.2 Emulsificación	29
	1.4.3 El Balance Hidrofílico-Lipofílico (HLB)	31

	1.4.4 Humectación		32
	1.4.5 Espumado		36
	1.4.5 Detergencia		37
Capítulo 2	Los Alfa Sulfo Metil Ésteres		
	40		
2.1	Introducción		41
2.2	Preparación		45
	2.2.1 Tendencia de Materias Primas para Tensoactivos a Nivel Mundial		45
	2.2.2 Materias Primas y Preparación		49
	2.2.3 Mecanismo de Reacción		52
	2.2.4 Proceso de Manufactura		54
	A) Proceso de Sulfonación		55
	B) Procesos Comerciales Disponibles		57
2.3	Propiedades Fisicoquímicas		66
	2.3.1 Solubilidad, Temperatura Krafft y Concentración Micelar Crítica		66
	2.3.2 Tensión Superficial		73
	2.3.3 Características Micelares		75
	2.3.4 Comportamiento de Fase y Reología		76
	2.3.5 Tolerancia y Estabilidad en Aguas Duras		79
	2.3.6 Poder Dispersantes del Limo de Jabón		84
	2.3.7 Estabilidad Hidrolítica		86
	2.3.8 Humectación		88
	2.3.9 Propiedades Hidrotrópicas		91
	2.3.10 Espumado		93
	2.3.11 Detergencia		97
	A) Estabilidad Enzimática		107
2.4	Propiedades Ambientales y Toxicológicas		108
	2.4.1 Biodegradabilidad		108
	2.4.2 Toxicidad e Irritabilidad		113
Capítulo 3	Aplicaciones		116
3.1	Detergentes de Lavandería		117
	3.1.1 Detergentes en Polvo		120
	3.1.2 Detergentes en Barra		122
	3.1.3 Detergentes Líquidos		125
3.2	Detergentes Lavatrastes Líquidos		131

3.3	Limpiadores de Superficies Duras	136
3.4	Jabones de Tocado en Barra	
138		
3.5	Productos Líquidos de Cuidado Personal	145
3.6	Aditivos para Materiales Sintéticos	149
3.7	Aditivos para Agroquímicos	150
	Conclusiones	151
	Nomenclatura	155
	Bibliografía	157

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Los tensoactivos representan una de las clases más diversas dentro de los compuestos químicos disponibles, siendo derivados de un amplio espectro de compuestos orgánicos, y con cada uno de ellos exhibiendo una o más propiedades superficiales, lo que permite que sus aplicaciones sean múltiples. Aunque el área de la química de superficies representa una tecnología perfectamente establecida con productos bien definidos, la capacidad para obtener nuevos productos y generar nuevas aplicaciones mantiene gran importancia. La mayoría de las

innovaciones en desarrollo de tensoactivos tiende a estar dirigida hacia aplicaciones industriales, con los sectores de cuidado para el hogar, cuidado personal y productos de consumo representando aproximadamente el 60% del mercado total de tensoactivos. Esto es entendible tomando en cuenta que los tensoactivos utilizados en estas aplicaciones requieren frecuentemente aprobar rigurosas evaluaciones de toxicidad. También se requiere que sean más compatibles con el ambiente, lo que ha conducido a una evaluación crítica de los tensoactivos ya establecidos y a la búsqueda de alternativas con un mejor costo/beneficio y más amigables con el ambiente.

Los alfa-sulfo metil ésteres (α -SME), o simplemente, sulfo metil ésteres (SME), podrían representar sin duda alguna, una de las alternativas más prometedoras como tensoactivos de acuerdo con las necesidades actuales requeridas por el mercado mundial. El conocimiento de todas sus propiedades y posibles aplicaciones se vuelve entonces necesario para demostrarlo.

Los α -SME son tensoactivos aniónicos provenientes de fuentes óleo-químicas. Estos compuestos, son una clase interesante de tensoactivos que recientemente han generado un gran interés a nivel mundial por diversas razones. Son altamente atractivos debido a la alta disponibilidad y bajo costo de las materias primas para su producción, los metil ésteres (ME). Son entonces, derivados de fuentes naturales renovables, además, son altamente biodegradables, tienen una buena detergencia y su toxicidad es baja. Adicionalmente, presentan una excelente tolerancia, así como un buen desempeño en aguas duras.

Este trabajo proporciona un enfoque general de lo que son los tensoactivos, profundizando sobre los α -SME, remarcando tanto sus propiedades como sus principales aplicaciones, y comparando el uso de estos con respecto a otros tensoactivos, mostrando así las posibles ventajas que pueden obtenerse a partir su empleo.

OBJETIVOS

OBJETIVOS

Este trabajo tiene como propósito demostrar que los α -SME representan una alternativa viable y con múltiples ventajas, respecto a los diversos tensoactivos aniónicos más utilizados a nivel mundial en la industria. Dentro de dichos tensoactivos se pueden mencionar los jabones, los alquil bencen sulfonatos lineales (LAS), los alquil sulfatos (AS) y los alquil éter sulfatos (AES), los cuales juntos representan aproximadamente el 70-75% del consumo mundial de tensoactivos. Así, los SME son propuestos como posibles sustitutos, que podrían reemplazar total o parcialmente dichos tensoactivos aniónicos ofreciendo un mayor beneficio.

Así mismo, se tiene el objetivo de mostrar las diversas propiedades de los α -SME y sus ventajas en desempeño con respecto a otros tensoactivos. Igualmente, se busca ampliar la visión existente sobre los α -SME y sobre las grandes posibilidades de aplicación que pueden tener en la industria a nivel mundial.

CAPÍTULO 1. GENERALIDADES DE LOS TENSOACTIVOS

1.1 TENSOACTIVOS

Los tensoactivos se encuentran entre los materiales más versátiles de la industria química, apareciendo en productos tan diversos como los aceites para motor utilizados en los automóviles, los productos farmacéuticos (medicinas) que se toman cuando se está enfermo, los productos de limpieza utilizados en el hogar, los cosméticos empleados para el cuidado personal, alimentos y bebidas, materiales para la construcción, y en una diversidad tan grande de productos con aplicación tanto industrial como para el consumo general de la gente. Incluso, últimamente la aplicación de los tensoactivos se ha extendido hacia áreas de alta tecnología tales como la electrónica, biotecnología y la investigación viral.

Un tensoactivo es un compuesto químico que tiene la característica de modificar las interacciones interfaciales entre dos o más fases inmiscibles a través de una fuerte adsorción en la(s) interfase(s)¹. De manera más particular, podría decirse que un tensoactivo es un material que al agregarse a un líquido, cambia las propiedades de superficie del mismo². El término *interfase* indica una frontera entre dos fases inmiscibles, y el término *superficie* denota una interfase donde una de las fases es gas, normalmente aire.

Estos compuestos constan de una estructura química característica que consiste de dos regiones, una polar y otra no polar (anfífilos). Ya que cada una de estas partes tiene propiedades de solubilidad muy diferentes, los tensoactivos tienen una solubilidad limitada en cualquier disolvente. La parte molecular de un tensoactivo que tiene poca atracción por un disolvente se denomina grupo *líofoóbico* y la parte con una fuerte atracción por el disolvente se nombra como grupo *líofofílico*. Aunque en principio, la química de superficies y los conceptos relacionados son aplicables a cualquier sistema compuesto de al menos una fase condensada, la mayoría de la literatura científica y tecnológica se refiere a disolventes acuosos y su interacción con una segunda fase. Como resultado de esto, el término *hidrofoóbico* se emplea normalmente en lugar del término más general *líofoóbico*, y análogamente, *hidrofofílico* se emplea normalmente en vez de *líofofílico* (Fig. 1-1).



Figura 1-1. Representación de una molécula de tensoactivo. La cabeza representa el grupo polar (parte hidrofílica) y el tallo el grupo no polar (parte hidrofóbica).

En agua (compuesto polar), el grupo hidrofóbico puede ser, por ejemplo, una cadena ya sea de hidrocarburo (lo que sucede generalmente), fluorocarbono, o siloxano de suficiente longitud. El grupo hidrofílico por su parte, será iónico o altamente polar para que pueda tener una función solubilizante. En un disolvente no polar tal como el hexano, los mismos grupos funcionarán en el sentido opuesto.

El mejor ejemplo conocido de un tensoactivo son los jabones, los cuales normalmente son sales de sodio o de potasio de ácidos orgánicos (ácidos grasos), siendo el grupo carboxilo la parte hidrofílica y la cadena de hidrocarburo la parte hidrofóbica.

1.2 CLASIFICACIÓN

Los tensoactivos pueden ser clasificados de diferentes maneras. Uno de los esquemas más comunes es la clasificación de acuerdo a su aplicación, de tal manera que los tensoactivos pueden clasificarse como emulsificantes, agentes espumantes, agentes humectantes, dispersantes, etc. Para aquellos cuyo trabajo está confinado a un solo tipo de aplicación, tal esquema de clasificación tiene ventajas ciertamente obvias. Sin embargo, este tipo de clasificación no dice mucho acerca de la naturaleza química específica del tensoactivo, ni ofrece una guía adecuada de los otros posibles usos que pueda tener el material. Tal vez el esquema más útil desde un punto de vista general es aquel basado en la estructura química general de estos materiales. En tal sistema de clasificación, es posible correlacionar más fácilmente las estructuras químicas con la actividad interfacial, y por lo tanto desarrollar algunas reglas generales de las relaciones entre la estructura y desempeño del tensoactivo.

Los sistemas acuosos constituyen hasta ahora, aquellos con el número más grande de aplicaciones de tensoactivos. Es por ello, que la clasificación más útil de los tensoactivos se basa en la naturaleza del grupo hidrofílico del tensoactivo, siendo el criterio, la carga

eléctrica que porta este grupo en una solución acuosa. De acuerdo con esto los tensoactivos se clasifican como:

1. *Aniónicos*. El grupo hidrofílico posee una carga negativa, tal como el grupo carboxilo (RCOO^-M^+), sulfonato (RSO_3^-M^+), o sulfato ($\text{ROSO}_3^-\text{M}^+$).
2. *Catiónicos*. El hidrófilo lleva una carga positiva, como por ejemplo, los haluros cuaternarios de amonio ($\text{R}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$).
3. *No iónicos*. El hidrófilo no tiene carga, pero su solubilidad en agua se deriva de sus grupos altamente polares como por ejemplo, el polioxietileno ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$).
4. *Anfotéricos*. La molécula contiene, o puede contener potencialmente tanto una carga negativa como una positiva, tales como las sulfobetainas $\text{RN}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$.

En lo que se refiere a la terminología empleada cuando se trata sobre tensoactivos, se debe tomar en cuenta que a todo tensoactivo que no sea un jabón se le denomina comúnmente tensoactivo sintético.

La naturaleza de los grupos hidrofóbicos puede ser significativamente más variada que la de los hidrófilos. Por mucho, el grupo hidrofóbico más utilizado en los tensoactivos es el radical hidrocarburo de cadena larga con un total de 8 a 20 átomos de carbono. Estas cadenas largas de hidrocarburos pueden incluir estructuras diferentes tales como:

1. Cadenas largas lineales de grupos alquilo ($\text{C}_8 - \text{C}_{20}$).
2. Cadenas ramificadas de grupos alquilo ($\text{C}_8 - \text{C}_{20}$).
3. Alquil bencenos de cadena larga ($\text{C}_8 - \text{C}_{15} \text{C}_6\text{H}_4$).
4. Alquil naftalenos (grupo alquilo de C_3 y de cadena más larga).
5. Grupos fluoro alquilos (parcial o totalmente fluorinados).
6. Polidimetil siloxanos ($-\text{OSi}[\text{CH}_3]_2\text{O}-$).
7. Derivados de alto peso molecular del polioxipropilén glicol.

1.2.1 Tensoactivos Aniónicos

Los tensoactivos aniónicos constituyen por mucho aquellos que más uso tienen en nuestros días y por lo tanto, representan la clase de mayor importancia económica,

constituyendo aproximadamente el 75% del consumo total de tensoactivos mundialmente. Los subgrupos mayoritarios de esta clase son las sales de grupos carboxilos (jabones), los sulfatos (alquil sulfatos y alquil éter sulfatos), sulfonatos (alquil bencen sulfonatos lineales), y en un menor grado los fosfatos.

Este tipo de tensoactivos está presente casi en cualquier sistema tensoactivo debido a las diferentes propiedades que presentan tales como detergencia, agentes espumantes, dispersantes, solubilizantes, emulsionantes y humectantes, por lo que sus aplicaciones son muy diversas. Estas aplicaciones incluyen, productos de limpieza, productos de cuidado personal y cosméticos tales como shampoo, cremas, jabones de tocador, y todo tipo de detergentes. Estas son las aplicaciones generales que tienen esta clase de tensoactivos, pero es muy importante tomar en cuenta que cada tipo de tensoactivo aniónico presenta propiedades diferentes con respecto a los demás y que son estas propiedades las que finalmente determinan el tipo de aplicación específica del tensoactivo.

Los *jabones*, que se derivan de aceites y grasas naturales vegetales y animales, han dominado el campo de la aplicación de la actividad superficial a las necesidades del ser humano por miles de años. En nuestros días, el consumo de jabones representa aproximadamente el 50% del consumo total de tensoactivos en el mundo, siendo por mucho el tensoactivo aniónico de mayor consumo a nivel mundial.

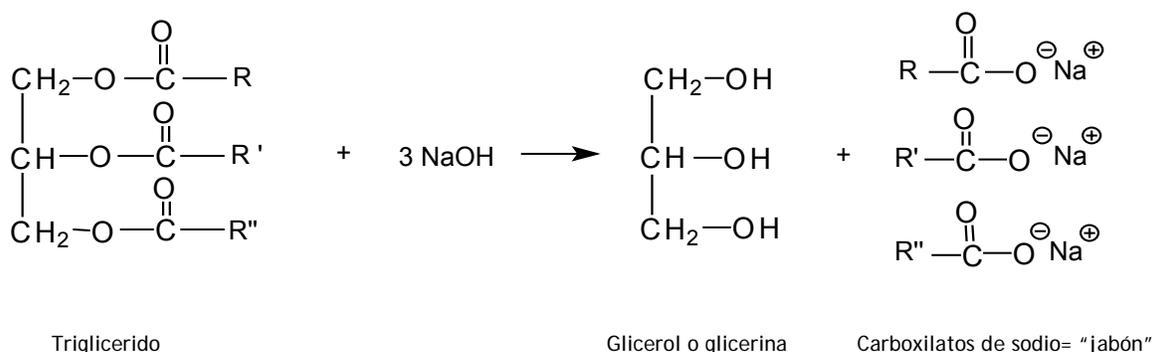


Figura 1-2. Saponificación de una grasa con una base fuerte para producir carboxilatos de sodio (jabón). La reacción produce también la glicerina o glicerol.

Los jabones son sales generalmente de sodio o potasio de ácidos carboxílicos (ácidos grasos) de cadena larga, y son producidos por la saponificación (hidrólisis alcalina) de grasas con una base fuerte (Fig.1-2). La mayor ventaja histórica y económica de los

jabones siempre ha sido la gran disponibilidad de las fuentes naturales y renovables a partir de las que se produce. Las propiedades exactas de un jabón dado dependerán del origen de la materia prima, ya que las grasas a partir de las cuales se obtiene el jabón contienen cadenas diferentes que generalmente van desde 12 a 18 átomos de carbono.

La mayor desventaja de los jabones es que son muy sensibles a la presencia de cationes trivalentes y divalentes (produciendo sales insolubles en agua); así como también son sensibles a la presencia de altas concentraciones de sal, aunque sean monovalentes, como el cloruro de sodio (NaCl); igualmente son sensibles a los bajos pH, lo que produce ácidos grasos libres insolubles en agua.

Otro tipo de tensoactivos aniónicos de gran importancia son los *alquil bencen sulfonatos lineales (LAS)*, que aunque no se consumen en las mismas cantidades que los jabones, son probablemente el tipo de tensoactivos más importante del mundo, tomando en cuenta sus amplias aplicaciones, su baja relación costo/desempeño, su buena estabilidad en un amplio intervalo de pH, y su consumo total mundial (aproximadamente 16%). La mayoría de los materiales comerciales disponibles de este tipo contienen una cadena alquílica de 12 carbonos y normalmente se venden como sales de sodio, siendo el *dodecil bencen sulfonato de sodio* el más popular (Fig.1-3). En este punto es importante tomar en cuenta que cualquier tensoactivo producido de manera industrial nunca será un simple material homogéneo, de tal manera que el producto final siempre tendrá una enorme variedad de isómeros y homólogos. En este caso particular, un material tal como el dodecil bencen sulfonato de sodio, implica que será un material cuyo peso molecular promedio y estructura corresponde a la del compuesto representado por la Figura 1-3.

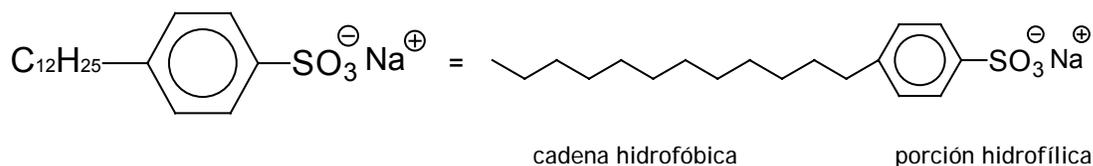


Figura 1-3. Estructura del dodecilbencen sulfonato de sodio lineal.

Al igual que con los jabones, las propiedades de estos materiales dependerá del número de carbonos que presente la cadena alquílica. En general para todos los tensoactivos, entre más

larga sea la cadena alquílica, la solubilidad en agua disminuye, y la actividad del tensoactivo alcanza un máximo, para después comenzar a disminuir. Es decir, que entre más corta es la cadena el tensoactivo tendrá mayores propiedades humectantes y menos detergentes, y entre más larga tendrá mayores propiedades detergentes y menos humectantes. En cuanto al LAS, se ha encontrado que el dodecil bencen sulfonato de sodio (cadena hidrofóbica con 12 carbonos) muestra el mejor balance de las características deseables en este tipo de tensoactivos con respecto a otros largos de cadena posibles.

Una desventaja de los LAS es que son resistentes a ser biodegradados bajo condiciones anaeróbicas, aunque no poseen ningún problema en cuanto a su biodegradabilidad bajo condiciones aeróbicas.

Otro tipo de tensoactivos aniónicos de gran importancia son los *sulfatos de alcohol, o alcoholes sulfatados o alquil sulfatos (AS)* dentro de los cuales se encuentra el *dodecil sulfato de sodio o lauril sulfato de sodio (LSS)*, siendo este tensoactivo el más estudiado mundialmente (Fig.1-4).

También son de gran importancia los *sulfatos de alcohol etoxilados, o alcoholes etoxilados sulfatados, o también conocidos como aquill éter sulfatos (AES)*, siendo el más conocido el *lauril éter sulfato de sodio (LESS)*, (Fig.1-4).

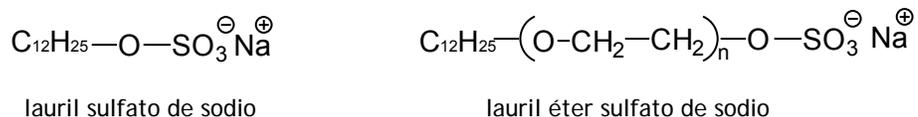


Figura 1-4. Estructura del lauril sulfato de sodio y del lauril éter sulfato de sodio, donde n= 1-3.

Estos dos tipos de tensoactivos, AS y AES, son utilizados principalmente en productos de cuidado personal y para el hogar tales como champús, jabones de baño, limpiadores y pastas dentales. El lauril sulfato de sodio es un excelente espumante y agente de limpieza en productos para el baño; aunque es irritante, dejando la piel con una ligera sensación seca, a menos que también estén presentes agentes emolientes y acondicionadores. Por otra parte, el lauril éter sulfato de sodio es el agente espumante y de limpieza mas ampliamente utilizado en productos para el baño, es barato, sin color,

casi sin olor, muy estable en amplios intervalos de pH, y con un grado de irritabilidad mucho menor que el LSS.

Comúnmente se utilizan también las sales de amonio en ambos tipos de tensoactivos (AS y AES), como son, el lauril éter sulfato de amonio y lauril sulfato de amonio, que tienen propiedades prácticamente similares a las sales de sodio, pero son un poco menos irritantes que estas últimas.

Los *alfa olefin sulfonatos (AOS)* son otro tipo de tensoactivos aniónicos de importancia. Se caracterizan por la siguiente fórmula química:

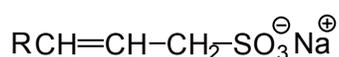


Figura 1-5. Estructura química general de los alfa olefin sulfonatos (AOS) donde R representa una cadena C₁₁-C₁₃. Aunque también se encuentran presentes otras sustancias.

Los AOS se caracterizan por tener una “espuma rápida” (“flash foam”) abundante. Presentan buena estabilidad de pH y generalmente se utilizan en combinación con los AS y AES. Sin embargo, al combinarse con blanqueadores como el cloro, pueden formar sultonas, conocidas como compuestos altamente sensibilizantes de la piel.

También dentro de los tensoactivos aniónicos se encuentran precisamente los *alfa sulfo metil ésteres (α-SME)* que se preparan a partir de aceites y grasa vegetales naturales tales como el aceite de coco o de palma. Estos tensoactivos pertenecen al grupo de los *alfa sulfo ésteres de ácidos grasos o alfa sulfo ésteres (α-SE)*.

Los alfa-sulfo metil ésteres presentan buenas propiedades tensoactivas y un excelente desempeño como detergentes, además de ser resistentes a la presencia de sales divalentes o trivalentes (resistentes a aguas duras), y también se ha encontrado que son buenos dispersantes del limo de jabón. Además, los sulfo metil ésteres ofrecen una variedad de propiedades muy interesantes, las cuales se tratarán con detalle posteriormente.

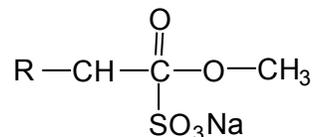


Figura 1-6. Estructura química de los α -SME donde R = C₁₀ - C₁₆

1.2.2 Tensoactivos Catiónicos

Los tensoactivos catiónicos llegaron a ser importantes a partir de que fue reconocido el potencial comercial de sus propiedades bacteriostáticas en 1938. Desde ese momento, estos materiales han sido introducidos en gran número dentro de productos comerciales, aunque no alcanzan la importancia de los materiales aniónicos en cantidad y beneficios económicos. Actualmente, los tensoactivos catiónicos juegan un papel importante como agentes suavizantes, antisépticos en cosméticos, y como fungicidas y germicidas en general.

La importancia económica de los tensoactivos catiónicos ha incrementado considerablemente en años recientes debido a algunas de sus propiedades únicas. Aquellos de cadenas cortas (C₈-C₁₄) son biológicamente activos ya que matan o inhiben el crecimiento de muchos microorganismos. Los catiónicos de cadenas hidrofóbicas más largas (C₁₆-C₁₈), han llegado a ser extremadamente importantes para la industria textil como suavizantes, agentes impermeables, y agentes fijadores de colorantes; y en cuidado personal, son los principales componentes de los acondicionadores. Debido a que minerales y metales importantes adoptan una carga neta negativa, los tensoactivos catiónicos son también útiles en procesos de flotación, lubricación, e inhibición de corrosión.

En la actualidad, el principal uso de este tipo de tensoactivos es como suavizantes de telas. Los productos para cuidado personal son el siguiente gran uso, seguido de auxiliares textiles, limpiadores para el hogar, biocidas, y limpiadores industriales. En un menor grado se emplean también como emulsificantes de asfalto, inhibidores de corrosión, aditivos en aceites y aditivos para plásticos.

En lo que se refiere a los tensoactivos catiónicos utilizados como suavizantes de tela, el tensoactivo más utilizado durante mucho tiempo fue el *di-sebo cloruro de di metil amonio* (DHTDMAC, por sus siglas en inglés). Aunque, recientemente se ha incrementado el uso de los *ésterquats*, que han sustituido de manera gradual al DHTDMAC debido a su alta biodegradabilidad, y hoy en día, en Europa es el único tensoactivo permitido en suavizantes de tela.

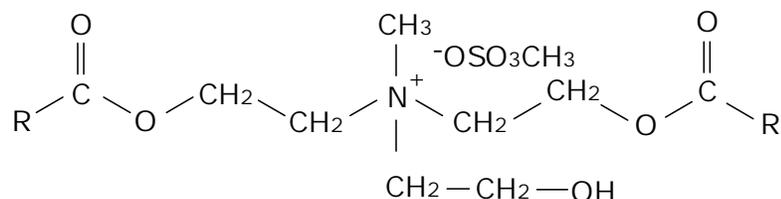


Figura 1-7. Estructura química general de un ésterquat, donde R= C₁₈ (sebo) o C₁₆ (palma)

Dentro de los tensoactivos catiónicos que son utilizados como agentes antibacteriales, los *cloruros de benzalconio* o *sales de alquil dimetil amonio* son algunos de los tensoactivos más utilizados, siendo materiales que proporcionan una buena actividad o desempeño antibacterial.

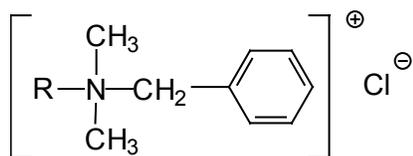


Figura 1-8. Estructura del cloruro de n-alquil dimetil benzil amonio. Donde R = C₁₀-C₁₆.

1.2.3 Tensoactivos No iónicos

Aunque tanto los tensoactivos aniónicos como catiónicos pueden ser caracterizados por la existencia de una carga eléctrica neta en la molécula que imparte un grado de solubilidad requerido, tal situación no es un requisito fundamental para la existencia de actividad superficial en agua. De hecho, pueden existir diversas buenas razones para tener agentes tensoactivos que sean eléctricamente neutros. Algunas de las más

importantes ventajas pueden incluir una baja sensibilidad a la presencia de electrolitos en el sistema, y un menor efecto al pH de la solución.

De todas las clases de tensoactivos no iónicos disponibles, los polioxietilenos (POE) son los más numerosos y los más importantes técnicamente, estos materiales tienen la fórmula general



Donde R es normalmente un grupo hidrofóbico típico de los tensoactivos (hidrocarburo), pero puede ser también un poliéter tal como el polioxipropileno, y X es oxígeno, nitrógeno, o alguna otra funcionalidad que sea capaz de ligar la cadena del polioxietileno con el hidrófobo. En la mayoría de los casos, n, el número promedio de unidades de óxido de etileno en el grupo hidrofílico, debe ser mayor que 5 o 6, para impartir suficiente solubilidad en agua y lograr que estos materiales sean útiles. Dentro de este tipo de tensoactivos, los de mayor importancia a nivel mundial son los *alcoholes etoxilados* (AE)

Otro ejemplo de este tipo de tensoactivos, muy utilizado en la industria, es el *nonil fenol etoxilado* (NPE, por sus siglas en inglés) (Fig. 1-9). El número promedio de moles de óxido de etileno 'n' normalmente se encuentra en el intervalo de 1 a 100. Aunque los NPE más utilizados comúnmente tienen n= 6-10.

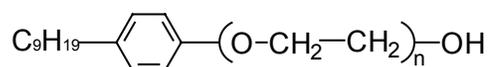


Figura 1-9. Estructura del nonil fenol etoxilado, donde n es el número promedio de moles de óxido de etileno.

Este tipo de tensoactivo puede diferir en su relación molar entre el óxido de etileno (hidrófilo) y el nonilfenol (hidrófobo) dependiendo del valor de n. Entre mayor sea este valor, más soluble en agua será el compuesto. Estos materiales son muy versátiles y tienen un gran número de aplicaciones a nivel industrial y en una multitud de productos tales como, emulsiones agrícolas, detergentes, sanitizantes, limpiadores industriales, limpiadores de metales y textiles.

Otros materiales no iónicos, como los productos derivados de los poligliceroles y otros polioles han mostrado tener buenas propiedades dispersantes y humectantes, además de ser buenos emulsificantes en muchos casos. Tienen la ventaja de que generalmente son no tóxicos y por lo tanto pueden ser empleados en un gran número de aplicaciones relacionadas con los alimentos. Estas incluyen emulsiones, tales como la margarina y aditivos que proporcionan humedad en panes y otros productos horneados. En general, las principales áreas de impacto de las tensoactivos no iónicos derivados de los polioles incluyen alimentos y emulsiones alimenticias, productos farmacéuticos, cosméticos, y aplicaciones agrícolas como pesticidas. Usos adicionales incluyen lubricantes, detergentes, y diversas aplicaciones especializadas.

Las *alcanolamidas* son otro tipo de tensoactivos no iónicos que son utilizados en una gran variedad de productos, especialmente en aquellos donde se requiere un alto espumado así como estabilidad en la espuma ya sea para colaborar con el desempeño de la formulación o simplemente por razones estéticas. Algunos ejemplos de estas aplicaciones serían los champús y los detergentes lavatrastes. Un ejemplo de alcanolamida es la *lauramida DEA* o *dietanolamida laúrica* (Figura 1-10).

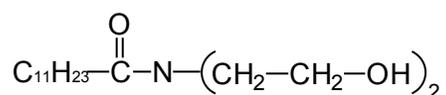


Figura 1-10. Fórmula química de la Lauramida DEA como ejemplo de alcanolamida.

1.2.4 Tensoactivos Anfotéricos

La familia de tensoactivos que se refiere a los anfotéricos son moléculas que contienen, o tienen el potencial de formar tanto grupos funcionales positivos como negativos bajo condiciones específicas. Los tensoactivos son clasificados como anfotéricos si, y solo si la(s) carga(s) de la parte hidrofílica cambia como función del pH. Tales tensoactivos llevan normalmente una carga positiva en pH bajo, y una carga negativa a pH alto, y pueden formar internamente especies iónicas neutras en un pH intermedio.

Aunque los materiales anfotéricos representan solamente una pequeña porción del consumo total de tensoactivos (0.5-1.0%), su posición en el mercado está incrementando significativamente debido a las propiedades únicas que estos materiales pueden impartir a una formulación. Es de particular importancia que los tensoactivos anfotéricos frecuentemente muestran un considerable sinergismo cuando son empleados con otro tipo de tensoactivos. Su naturaleza anfotérica puede hacerlos especialmente útiles en aplicaciones que requieren un contacto biológico como, por ejemplo, en champús suaves para bebés (champús "sin lagrimas"). Además, para usos que puedan involucrar la presencia de especies poliméricas eléctricamente cargadas, la naturaleza dual de los tensoactivos anfotéricos reduce o elimina la posibilidad de interacciones indeseables entre polímero y tensoactivo.

Aunque existen un extenso grupo de compuestos con diferentes funcionalidades orgánicas (o grupos funcionales) que tienen el potencial de producir tensoactivos anfotéricos, existen en general cuatro clases de materiales que son los más frecuentemente encontrados, y son: los derivados de la imidazolina, betainas y sulfobetainas, derivados de aminoácidos, y lecitinas y fosfátidos relacionados.

Los derivados de la *imidazolina* representan una de las clases más importantes de tensoactivos anfotéricos debido a que poseen un gran número de propiedades potencialmente útiles, incluyendo una mejor suavidad (o menor irritación) hacia la piel y los ojos con respecto a otros tensoactivos, además de su baja toxicidad. Como resultado, las imidazolininas han ocupado un lugar significativo en el mercado de productos para el cuidado personal y cosméticos. Su naturaleza anfotérica los hace también útiles en distintos tipos de agua, desde aguas duras hasta aguas suaves y de altos a bajos pH. Tal flexibilidad los hace útiles en formulaciones para productos de limpieza destinados para distintas condiciones de uso.

Las diversas características eléctricas de los tensoactivos anfotéricos también los hace útiles en aplicaciones textiles donde sus propiedades antiestáticas y suavizantes, bajo diversas condiciones y en diferentes tipos de telas, son ventajosas. El tratamiento de varias superficies metálicas es también facilitado por la naturaleza ambivalente de estos materiales, llevándolos a su uso en tratamiento de metales y productos terminados.

Las *betainas* han encontrado una gran utilidad en productos de cuidado personal como champús, debido a su baja irritabilidad, y a que son buenos espumantes incrementando y estabilizando la espuma de los tensoactivos aniónicos. Adicionalmente ayudan a mejorar considerablemente la viscosidad en estos productos

Por otro lado, también han encontrado un gran número de otras aplicaciones comerciales incluyendo su empleo en procesamiento de textiles como agentes humectantes, detergentes, y agentes antiestáticos (Figura 1-11).

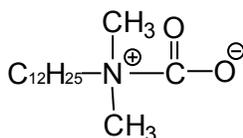


Figura 1-11. Estructura química de la *lauril dimetil betaina* como ejemplo de una betaina.

Las *sulfobetainas* parecen haber tenido una menor atención comercial, aunque han sido encontradas útiles en áreas tales como el control de la carga estática en rollos fotográficos.

1.3 COMPORTAMIENTO Y CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES GENERALES

1.3.1 Tensión Superficial y Formación de Micelas

Las propiedades físicas, químicas, y eléctricas de la materia en una interfase son a menudo profundamente diferentes de aquellas existentes en el interior del mismo material. En particular, los átomos y moléculas localizados en una interfase experimentaran campos de fuerza significativamente diferentes de aquellos existentes en el interior del material. Es bien conocido que las moléculas experimentan fuerzas de atracción entre sí. Las moléculas que se localizan en el interior de un líquido están, en promedio, sujetas a fuerzas de atracción iguales en todas direcciones, mientras que aquellas localizadas en una interfase líquido-aire, experimentan fuerzas de atracción desbalanceadas que resultan en una fuerza neta que las arrastra hacia el interior del líquido (Fig.1-12). Ya que tantas moléculas como sea posible dejaran la superficie del

líquido para dirigirse hacia el interior del mismo; la superficie, por lo tanto, tenderá a contraerse espontáneamente adoptando la menor área de superficie de posible.

Así, las moléculas en una superficie tienen una energía potencial más alta que aquellas en el interior, ya que interactúan más fuertemente con las moléculas en el interior de la sustancia de lo que lo hacen con las moléculas de gas, altamente espaciadas, que se encuentran por arriba de éstas.

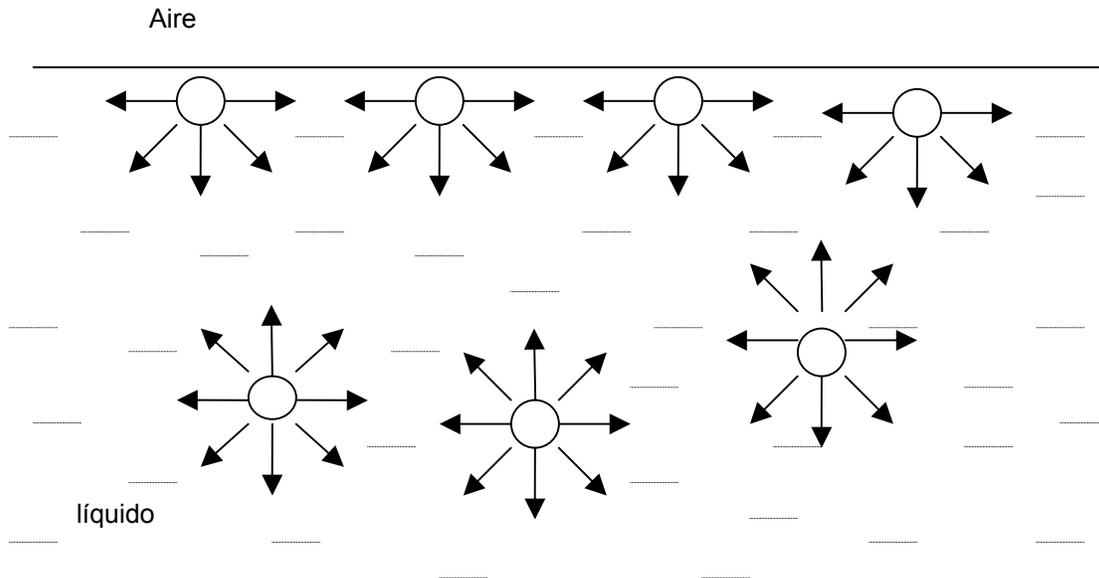


Figura 1-12. Fuerzas de atracción entre las moléculas en la superficie y en el interior de un líquido.

Cuando un material que muestra características de actividad superficial (tensoactivo) es disuelto en un disolvente (ya sea agua o un líquido orgánico), la presencia del grupo liofóbico provoca una distorsión de la estructura del disolvente líquido, incrementando la energía libre total del sistema. Por ejemplo, en una solución acuosa de tensoactivo, tal distorsión de la estructura del agua causada por el grupo hidrofóbico y el resultante incremento de la energía total del sistema cuando éste se disuelve, significa que se requiere menos trabajo para transportar una molécula de tensoactivo que una molécula de agua hacia la superficie o interfase. Por lo tanto, el tensoactivo tiende a concentrarse o a ser adsorbido preferentemente en tales zonas para disminuir la energía del sistema. Ya que se requiere menos trabajo para transportar las moléculas de tensoactivo hacia las superficies disponibles, la presencia de éste disminuye el trabajo requerido para incrementar el área superficial, es decir, disminuye la *energía libre*

superficial, o *tensión superficial*. Entonces, el trabajo por unidad de área requerido para aumentar el área de superficie de un líquido es lo que se conoce como la *tensión superficial*.

Por otro lado, la presencia del grupo hidrofílico previene al tensoactivo de ser expulsado completamente del disolvente como una fase separada. Por lo tanto, la estructura anfifílica del tensoactivo ocasiona no solo la concentración de este en la superficie y la reducción de la tensión superficial del agua, sino también la orientación de las moléculas en la superficie con su grupo hidrofílico en la fase acuosa y el grupo hidrofóbico orientado lejos de esta (Fig.1-13).

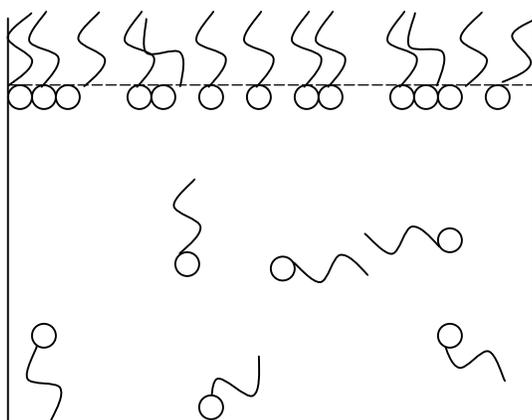


Figura 1-13. Arreglo esquemático de las moléculas de tensoactivo en una solución de baja concentración. Algunas moléculas se concentran (son adsorbidas) preferentemente en las superficies disponibles mientras que otras se encuentran en solución.

1.3.2 Concentración Micelar Crítica (CMC)

A bajas concentraciones los tensoactivos forman soluciones verdaderas pero algunas de las moléculas se empiezan a adsorber en la superficie (o interfase) debido a que de esta manera se encuentran en una situación energética más favorable, como ya se ha explicado (Fig.1-13). Es decir, a bajas concentraciones el sistema contiene especies simples de tensoactivos o *monómeros*. Conforme la concentración se incrementa, la adsorción aumenta y se alcanza un punto en el cual dicha adsorción se vuelve aún más favorable porque las moléculas adsorbidas pueden empezar a interactuar lateralmente entre una y otra debido a la mutua atracción de sus cadenas de hidrocarburos

(hidrofóbicas), hasta que la superficie llega a ser totalmente cubierta de una monocapa de tensoactivo (completa adsorción).

A partir de éste punto, una mayor disolución del tensoactivo no ocurre de manera común. Al ya no existir espacio disponible en la superficie, las moléculas en solución empiezan a agregarse en lo que se conoce como *micelas*, estructuras en donde los grupos hidrofóbicos del tensoactivo se dirigen hacia el interior de las mismas y sus grupos hidrofílicos dirigidos hacia el agua. En otras palabras, la solubilidad de los monómeros de tensoactivo incrementa hasta un punto en el cual comienza la formación de micelas, y estas llegan a ser la forma termodinámicamente favorable en solución.

Este proceso de formación de micelas ocurre a una concentración bastante bien definida, llamada la *concentración micelar crítica (CMC)*, y la cual puede ser identificada ya que a partir de este punto ocurren cambios abruptos en distintas propiedades físicas de la solución, tales como la tensión interfacial o superficial, la presión osmótica y la conductividad eléctrica. Es decir, la medición de estas propiedades como función de la concentración de tensoactivo produce curvas que muestran normalmente discontinuidades relativamente agudas a una concentración baja y bien definida que corresponde a la CMC. El cambio repentino en la propiedad medida es interpretado como un cambio significativo en la naturaleza de las especies de soluto que afecta la cantidad medida. Estas, y otros tipos de mediciones sirven como evidencia de la formación de agregados o micelas en las soluciones de tensoactivos (Fig.1-14).

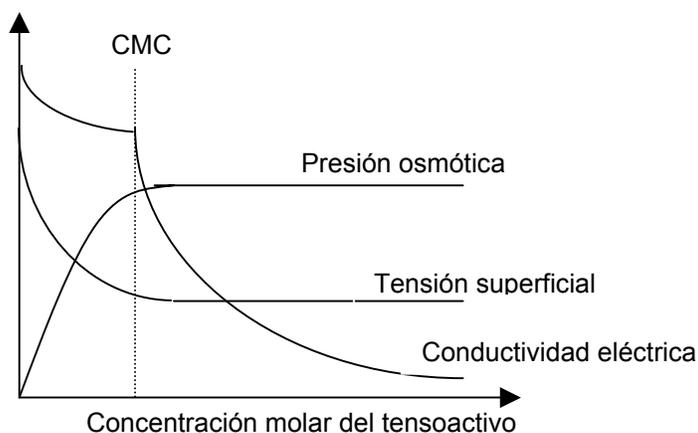


Figura 1-14. Algunas manifestaciones importantes de la formación de micelas.

Termodinámicamente, la formación de micelas favorece un incremento en la solubilidad total del tensoactivo. A concentraciones por arriba de la CMC, la concentración del monómero de tensoactivo incrementará o disminuirá de manera no significativa, mientras que las micelas serán la forma predominante del tensoactivo. La solubilidad total del tensoactivo dependerá entonces no solo de la solubilidad del monómero, sino también de la solubilidad de las micelas.

En resumen, cuando los tensoactivos se disuelven en agua, se genera una distorsión en la estructura de ésta, incrementándose así la energía libre del sistema. Por lo que entonces los tensoactivos se concentran en la superficie, donde se orientan de tal manera que los grupos hidrofóbicos tienden a alejarse del disolvente y así, la energía libre de la solución es minimizada. La energía libre es también reducida por la agregación de las moléculas de tensoactivo en micelas. Por lo tanto, la formación de estos agregados es un mecanismo alternativo a la adsorción en las interfases para remover los grupos hidrofóbicos del contacto con el agua. Cuando hay poca distorsión de la estructura del disolvente por causa del grupo hidrofóbico (por ejemplo, cuando el grupo hidrofóbico del tensoactivo es corto), entonces existe una baja tendencia a que ocurra la formación de micelas. Este es el caso frecuente en disolventes no acuosos, y por lo tanto micelas de tamaño comparable con las que se encuentran en medios acuosos son raramente encontradas en otros disolventes.

1.3.3 Estructura de las micelas

La forma de las micelas que se producen en medios acuosos es de importancia en la determinación de varias propiedades de una solución de tensoactivo, tales como su viscosidad y su capacidad de solubilizar materiales insolubles en agua.

De acuerdo con la teoría de la estructura micelar propuesta por Israelachvili¹⁵ y colaboradores, la forma de las micelas depende directamente de las características estructurales del tensoactivo, y éstas pueden ser:

1. Estructuras esféricas o elipsoidales, relativamente pequeñas, generalmente formadas por menos de 100 monómeros (número de agregación menor a 100)(Fig.15a).
2. Cilíndricas y alargadas, en forma de rodillo (Fig.1-15b).

3. Laminares, estructuras largas y planas en bicapas. (Fig.1-15c).
4. Vesiculares o bicapas flexibles, estructuras más o menos esféricas que consisten de micelas laminares ordenadas en una o más esferas concéntricas (Fig.1-15d).
5. Micelas invertidas (Fig. 1-15e).

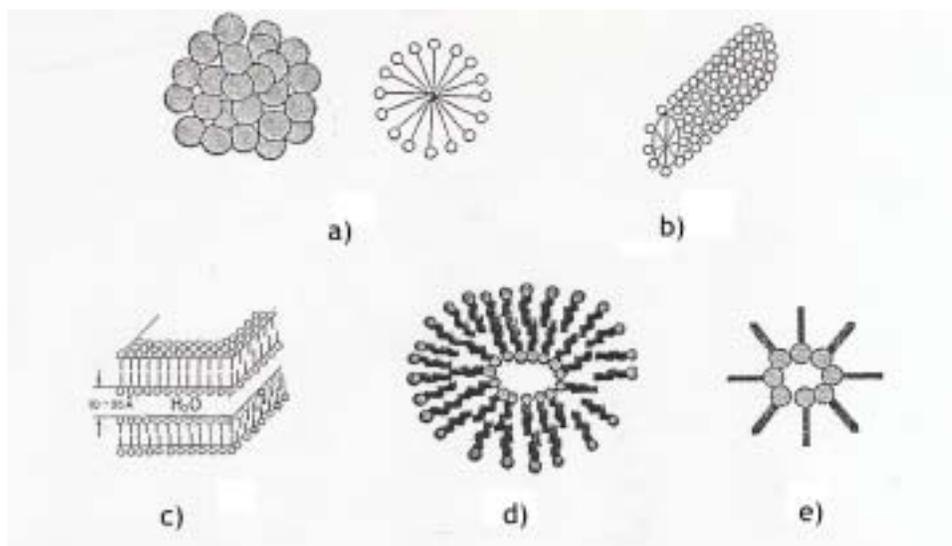


Figura 1-15. Los tipos de micelas más encontrados de acuerdo con las características estructurales del tensoactivo: a) esféricas; b) cilíndricas; c) laminares; d) vesiculares; e) invertidas

La estructura de las micelas depende también de parámetros tales como la temperatura, la concentración del tensoactivo, el pH, la presencia de aditivos en la fase líquida y el tipo de grupo estructural en el tensoactivo. Todos estos parámetros pueden ocasionar cambios en el tamaño, forma, y número de agregación en la micela, haciendo variar la estructura de ésta.

En medio acuoso, en todas estas estructuras las moléculas de tensoactivo están orientadas de tal manera que las porciones hidrofóbicas de las moléculas están asociadas y mutuamente protegidas de un contacto extenso con el agua, es decir dirigidas hacia el interior de la micela, mientras que la parte hidrofílica se encuentra orientada hacia el exterior de esta (Fig.1-15a). En un disolvente no polar, la micela tendría una configuración opuesta, es decir, con la parte hidrofóbica orientada hacia el exterior y la hidrofílica hacia el interior de la micela (Fig.1-15e). En las estructuras vesiculares y laminares, también habrá una fase acuosa en el interior de la estructura (Fig.1-15c y 1-15d).

Como ya se ha citado, el incremento en la concentración del tensoactivo en una solución altera la naturaleza de las micelas. La Fig.16 muestra esquemáticamente las diversas estructuras que se forman en una solución acuosa de tensoactivo conforme se incrementa la concentración de éste. A bajas concentraciones de tensoactivo, el sistema contiene especies simples o monómeros. Tras el incremento en la concentración de tensoactivo se formarán micelas esféricas, las cuales a su vez interactuarán con otras micelas esféricas hasta el punto de formar micelas cilíndricas. Conforme el proceso de incremento en la concentración de tensoactivo continua, se formaran arreglos hexagonales de micelas cilíndricas. La siguiente etapa en el proceso, es la coalescencia de estos arreglos hexagonales para formar estructuras laminares en bicapas separadas entre sí por una fase acuosa. El siguiente paso del proceso es la formación de una fase hexagonal inversa, la cual consiste de arreglos cilíndricos pero con la región interna de los cilindros conteniendo la fase acuosa. Finalmente, una concentración alta de tensoactivo formará una red cristalina. Todos estos arreglos serán la forma energética más favorable de la solución según sean las circunstancias del medio.

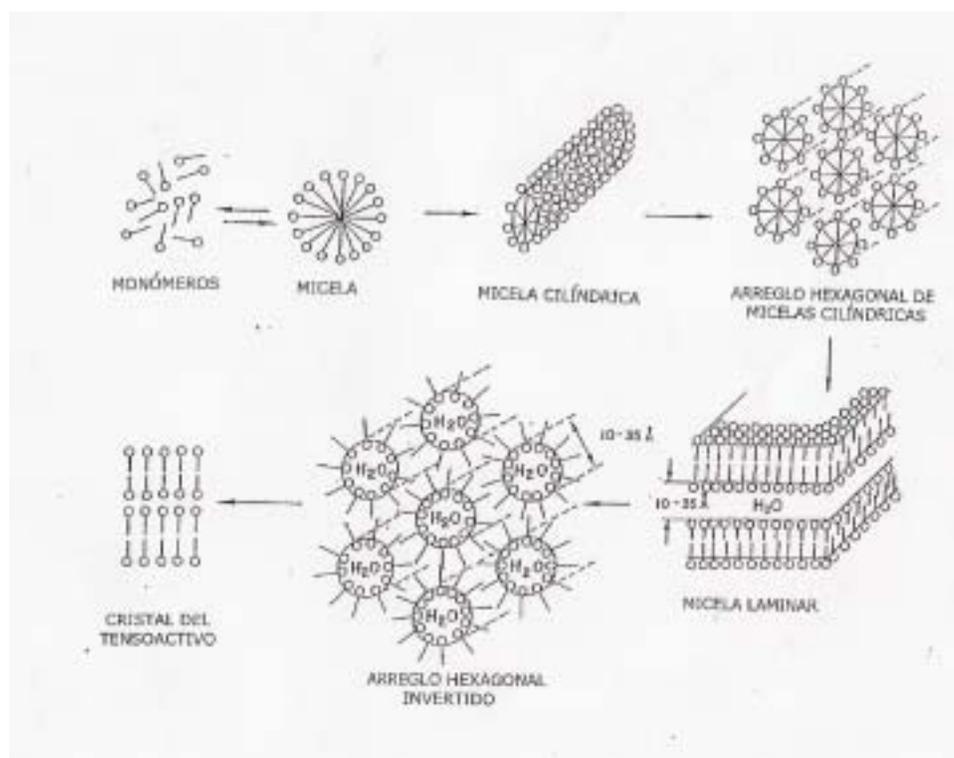


Figura 1-16. Representación esquemática de la estructura de un tensoactivo en solución acuosa conforme se incrementa la concentración de este.

1.3.3 La Temperatura Krafft

Como se ha mencionado antes, la tensión superficial de una solución de tensoactivo disminuye uniformemente conforme se incrementa la concentración de tensoactivo hasta alcanzar la CMC, por encima de la cual la tensión superficial permanece virtualmente constante. La tensión superficial en la CMC es por lo tanto muy cercana a la tensión superficial mínima que el sistema puede alcanzar.

La temperatura a la cual la solubilidad de un tensoactivo aniónico llega a ser igual a la CMC se conoce como el *punto Krafft* ó *temperatura Krafft* (T_k). Si la CMC es mayor que la solubilidad de un tensoactivo a una temperatura dada, entonces la tensión superficial mínima se alcanzara en el punto de máxima solubilidad (en vez de alcanzarse en el punto de la CMC). Para aquellos tensoactivos utilizados por debajo de su temperatura Krafft, entonces, la máxima reducción en la tensión superficial estará determinada por la concentración del tensoactivo en el punto de saturación o de máxima solubilidad. En cambio, para los tensoactivos utilizados por encima de su T_k , la reducción máxima de tensión superficial, para propósitos prácticos, se alcanza en el punto de la CMC.

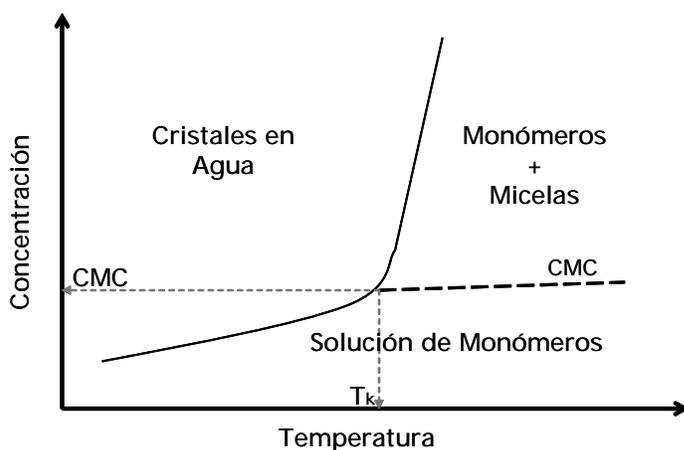


Figura 1-17. Gráfica de solubilidad de un tensoactivo con respecto a la temperatura y concentración, indicando la Temperatura Krafft y CMC

A partir de la T_k la solubilidad de los tensoactivos incrementa drásticamente debido a que comienza la formación de micelas. Por debajo de esta temperatura, la solubilidad es baja y no se pueden formar micelas. En consecuencia, los tensoactivos son menos efectivos por debajo de su T_k .

La mayoría de los tensoactivos generalmente se utilizan por encima de su T_k . La T_k es una propiedad física de los tensoactivos de gran importancia y que se relaciona de manera directa tanto con la solubilidad del tensoactivo, así como con su CMC. En general, entre menor sea la T_k , mejor será el desempeño de un tensoactivo, tendrá una mayor solubilidad, así como una mayor CMC.

1.3.4 Punto de Enturbiamiento o Nubosidad

Las soluciones acuosas de tensoactivos no iónicos con polioxietileno (varias moles de óxido de etileno) presentan un comportamiento de solubilidad característico y no común cuando son calentadas. Si el contenido de óxido de etileno en el tensoactivo es menor de aproximadamente el 80%, se vuelven turbias cuando son calentadas hasta una temperatura conocida como el *punto de enturbiamiento o nubosidad*, a partir de la cual ocurre una separación de la solución en dos fases. En este punto una solución normalmente transparente, se pondrá turbia y presentará una separación de fases. Esta separación de fases ocurre dentro de un margen estrecho de temperatura, constante para soluciones de tensoactivos de concentraciones pequeñas. Las fases parecen consistir de una solución casi libre de micelas del tensoactivo no iónico a una concentración igual a la de su CMC a esa temperatura, y de una fase rica en micelas, que aparece solamente cuando la solución se encuentra por encima de su punto de nubosidad. Esta separación de fases es reversible, y enfriando la solución a una temperatura menor que el punto de nubosidad, las dos fases se incorporan nuevamente para formar nuevamente una solución clara y homogénea.

Se cree que la separación se debe a un incremento considerable en el número de agregación de las micelas y la disminución en las repulsiones intermicelares, resultado de la disminución en la hidratación de los oxígenos correspondientes al óxido de etileno en el grupo hidrofílico de la molécula, cuando se incrementa la temperatura. Conforme la temperatura aumenta, el crecimiento micelar y un incremento en la atracción intermicelar originan la formación de partículas tan grandes que la solución se vuelve visiblemente turbia. La separación de fases ocurre debido a la diferencia de densidades entre la fase rica y la fase pobre en micelas.

1.4 PROPIEDADES GENERALES DE LOS TENSOACTIVOS

Además de ser una de las consecuencias termodinámicas fundamentales de la naturaleza de las moléculas anfífilas, la formación de micelas tiene un fuerte impacto en la aplicación de tensoactivos en diversas áreas tecnológicas. Como resultado de la formación de micelas, una gran cantidad de tensoactivo puede ser disuelto en un determinado disolvente, además, dichas micelas actúan como una reserva de tensoactivo, permitiendo proporcionar moléculas de tensoactivo a cualquier superficie nueva que llegue a estar disponible. Es por esto último que los tensoactivos son tan útiles como agentes de limpieza y estabilizadores, y por lo cual sus soluciones pueden producir una espuma muy estable si son agitadas.

Otra consecuencia interesante de la formación de micelas es el fenómeno de *solubilización*, por ejemplo, un compuesto orgánico que normalmente sería insoluble en agua puede ser disuelto en una solución de tensoactivo debido a que puede desplazarse hacia el interior oleoso de la micela. Este es además uno de los mecanismos por el cual un jabón puede actuar como un agente limpiador o *detergente*. Además, el fenómeno de la solubilización permite la preparación de *emulsiones* que tienen una gran importancia tecnológica.

La habilidad de incorporar materiales inherentemente insolubles (o levemente solubles) en un sistema de cualquier disolvente, tiene muchas implicaciones y aplicaciones tecnológicas significativas. Algunos ejemplos que tienen una gran importancia social y económica incluyen nuevos sistemas de fabricación de fármacos y métodos de recuperación de petróleo. Otras áreas de aplicación tales como los productos de cuidado personal, agricultura, medicina, alimentos, biotecnología, etc. pueden ser concebidas gracias las diversas propiedades de los tensoactivos.

1.4.1 Solubilización

El aumento de la solubilidad de los materiales orgánicos en soluciones acuosas de tensoactivos es un fenómeno que ha encontrado aplicaciones en muchas áreas tecnológicas y científicas.

La solubilización micelar puede ser definida como la preparación de una solución termodinámicamente estable, de una sustancia (soluto o aditivo) normalmente insoluble o levemente soluble en un determinado disolvente, por la adición de uno o más compuestos anfifílicos en o por encima de la CMC.

La habilidad de un tensoactivo para solubilizar un aditivo está íntimamente relacionada con las características de la micela, como son su tamaño, forma, naturaleza iónica, etc.

Para un sistema específico de disolvente, por ejemplo soluciones acuosas, existen dos variables que deben ser consideradas en el proceso de solubilización. Una es la naturaleza molecular, pureza, y homogeneidad del tensoactivo, y la otra es la naturaleza química del soluto o aditivo. Se sabe que pequeñas cantidades de impurezas y variaciones isoméricas en la estructura del tensoactivo puede tener un impacto significativo en el proceso de formación de micelas y, consecuentemente, en el fenómeno de solubilización. De la misma manera, el soluto juega un papel importante en este fenómeno, ya que puede afectar de maneras muy distintas, dependiendo del soluto que se trate, la naturaleza y formación de las micelas. La relación entre la estructura química del soluto y su habilidad para ser incorporado en una solución de tensoactivo es compleja y requiere de un análisis profundo para su completo entendimiento.

1.4.2 Emulsificación

Una emulsión es la dispersión de un líquido en otro en el cual es esencialmente insoluble. De acuerdo con Becher¹⁶ una emulsión es considerada como “un sistema heterogéneo, que consiste de al menos un líquido inmiscible disperso en otro bajo la forma de gotas, cuyos diámetros, en general, exceden el tamaño de 0.1 μm . Tales sistemas poseen una estabilidad mínima, que puede ser acentuada por aditivos tales como los tensoactivos, sólidos finamente divididos, etc.”

La preparación, estabilización, y utilidad de sistemas de un fluido disperso en una segunda fase inmiscible, es de gran impacto para casi todos los aspectos de nuestras vidas, desde la comida que comemos hasta las formulaciones farmacéuticas que hacen nuestras vidas más duraderas y cómodas.

Ya que en la mayoría de los casos, cuando se trata sobre emulsiones, al menos uno de los líquidos será agua o una solución acuosa, es una práctica común describir una emulsión ya sea como aceite en agua (O/W) o agua en aceite (W/O), (debido a la terminología del idioma inglés : *water*=agua, *oil*= aceite), donde la primera fase representa la fase dispersa y la segunda la fase continua.

Cuando se hace referencia a la estabilidad de un sistema emulsificado es importante tener una idea clara de la terminología empleada. Existen cuatro términos comúnmente encontrados en la ciencia y tecnología de las emulsiones relacionados con la estabilidad de estas: coalescencia, rompimiento, floculación y sedimentación. *Coalescencia* se refiere a la unión de dos o más gotas o partículas de la fase dispersa para formar una sola partícula de mayor tamaño, lo que conlleva a una disminución del área interfacial. Tal proceso es energéticamente favorable en casi todos los casos. Los cambios microscópicos son significativos aunque la alteración del sistema puede no ser detectada macroscópicamente. El *rompimiento* de una emulsión se refiere al proceso en el cual ocurre una total separación de las dos fases. El proceso es macroscópicamente aparente y se pierde la identidad de las partículas dispersas por completo junto con las propiedades físicas y químicas de la emulsión. Tal proceso representa obviamente una pérdida verdadera de la estabilidad de la emulsión.

La *floculación* se refiere a la adhesión mutua de las partículas dispersas para formar flóculos en los cuales la identidad de cada partícula se mantiene, una condición que la diferencia claramente de la coalescencia. La floculación puede ser un proceso reversible. Finalmente, la *sedimentación* está relacionada con la floculación, ya que ocurre sin la pérdida de la identidad de las partículas dispersas, y es un proceso que ocurrirá con el tiempo en casi todos los sistemas de emulsiones en los cuales exista una diferencia en la densidad de las dos fases. Sin embargo, este fenómeno no representa un cambio en el estado disperso del sistema y frecuentemente puede ser revertido con la adición de una energía mínima. Obviamente la floculación y la sedimentación representan condiciones en las que las partículas dispersas se tocan pero no se combinan para formar una sola unidad, por lo tanto, la verdadera estabilidad de una emulsión depende de la línea que separa los procesos de floculación y coalescencia.

La formación de una extensa área interfacial entre dos fases, normalmente requiere del gasto de una cantidad significativa de energía (una agitación vigorosa), pero ésta puede ser dramáticamente disminuida con la presencia de un agente tensoactivo, el cual puede actuar como un agente estabilizante o dispersante. Los tensoactivos se adsorben preferentemente en la interfase O/W favoreciendo la estabilización de este tipo de emulsiones.

Debido a su fuerte adsorción en la interfase entre la fase continua y la dispersa, los tensoactivos pueden reducir la fuerza energética que favorece la coalescencia al disminuir la tensión interfacial existente entre las dos fases, formando así una barrera mecánica entre las partículas dispersas.

Los tensoactivos producen barreras mecánicas, eléctricas y estéricas contra la coalescencia de partículas dispersas, además de disminuir la energía libre interfacial entre la fase continua y la dispersa. Así, los tensoactivos pueden producir una capa interfacial tan fuerte como sea posible, consistente con su habilidad para producir el tamaño de partícula dispersa requerido bajo las condiciones de emulsificación.

1.4.3 El Balance Hidrofílico-Lipofílico (HLB)

El primer intento exitoso razonable para correlacionar cuantitativamente la estructura de los tensoactivos con su efectividad como emulsificantes es el sistema del balance hidrofílico lipofílico (HLB) desarrollado por Griffin¹⁷. Su trabajo fue un intento por establecer la elección del tensoactivo no iónico óptimo para la estabilización de una emulsión dada, en una base teórica más cuantitativa. En este sistema, Griffin propuso calcular el llamado HLB de un tensoactivo a partir de su estructura química, y que tal número correspondiera con el HLB de la fase oleosa al ser dispersada. El sistema empleó ciertas fórmulas empíricas para calcular el número HLB, obteniendo resultados dentro de un intervalo de 0 a 20 sobre una escala arbitraria. En la cima de la escala se encuentran los tensoactivos hidrofílicos, los cuales poseen una alta solubilidad en agua y generalmente actúan como buenos agentes solubilizantes, detergentes, y estabilizadores para emulsiones O/W; en la parte más baja de la escala están los tensoactivos con baja solubilidad en agua, los que actúan como solubilizantes de agua en aceites y buenos estabilizadores de emulsiones W/O. La efectividad de un tensoactivo dado para

estabilizar una emulsión en particular dependería entonces del balance entre los HLB del tensoactivo y el de la fase oleosa involucrada.

En muchas aplicaciones generales, el sistema HLB ha encontrado mayor utilidad como guía para los formuladores en la elección del agente tensoactivo más adecuado de acuerdo con las necesidades particulares. La Tabla 1-A lista los intervalos de HLB que han probado ser los más útiles para diversas aplicaciones.

Tabla 1-A. Intervalos de HLB y sus áreas generales de aplicación

HLB	Aplicación
3-6	Emulsiones W/O
7-9	Humectante
8-18	Emulsiones O/W
13-15	Detergencia
15-18	Solubilización

Debe mantenerse en mente que no hay nada particularmente mágico acerca de un HLB dado, muchos tensoactivos o mezclas de tensoactivos pueden poseer el mismo HLB, y aún así, leves diferencias en sus estructuras químicas o en su fisicoquímica, pueden resultar en diferencias significativas en su desempeño.

1.4.4 Humectación

La humectación o mojado puede considerarse de una manera muy simple como el proceso en el que un líquido cubre una superficie sólida inicialmente en contacto con un gas o algún otro líquido. En realidad, los términos *mojado* y *no mojado*, al ser empleados en situaciones prácticas, tienden a ser definidos con base en el efecto deseado. Sin embargo, normalmente, el término *mojado* significa que el ángulo de contacto entre un líquido y un sólido es cero o tan cercano a cero que el líquido se extiende sobre el sólido fácilmente, y *no mojado* significa que el ángulo de contacto es mayor a 90° , de tal manera que el líquido tiende a rodar y desplazarse en la superficie fácilmente. Normalmente se correlaciona un ángulo $\theta < 90^\circ$ con mojado y un ángulo $\theta > 90^\circ$ con no mojado para mantener una aproximación de acuerdo a las apariencias visuales, sin embargo, esto no es siempre totalmente satisfactorio.

El ángulo de contacto sólido-líquido será cero cuando las fuerzas de atracción entre el líquido y el sólido sean iguales o mayores que aquellas líquido-líquido, y un ángulo de contacto finito existirá cuando la adhesión entre el líquido y el sólido sea menor que la cohesión existente en el mismo líquido.

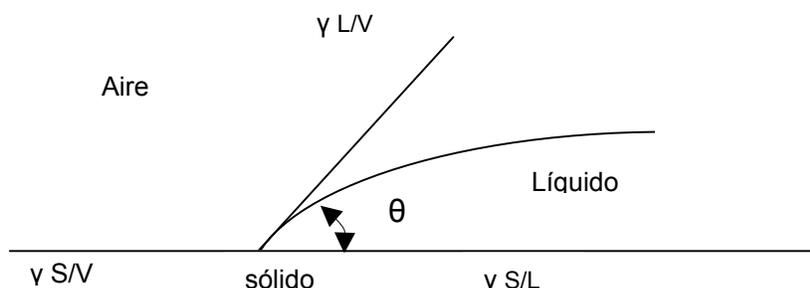


Figura 1-18. Ilustración esquemática de el equilibrio mecánico de las fuerzas de superficie que traen como consecuencia la formación de un ángulo de contacto θ , y donde $\gamma_{S/V}$: tensión superficial entre sólido y vapor; $\gamma_{L/V}$: tensión superficial líquido-vapor; y $\gamma_{S/L}$: tensión interfacial sólido-líquido.

Desde un punto de vista de química de superficies, existen clásicamente tres tipos de humectación: humectación por *adhesión*, humectación por *propagación*, y humectación por *inmersión*.

La humectación por adhesión se refiere a la situación en la cual un sólido previamente en contacto con una fase vapor, se pone en contacto con una fase líquida. Durante el proceso, un área específica de la interfase sólido-vapor, es remplazada por un área igual de una interfase sólido-líquido (Fig.1-19a).

La humectación por propagación se refiere a la situación en la cual un líquido y un sólido se encuentran ya en contacto y el líquido se propaga para desplazar a un segundo fluido (generalmente aire) (Fig.1-19b)

La humectación por inmersión comprende la situación en que un sólido sin previo contacto con un líquido (es decir, en contacto con una fase vapor), es inmerso totalmente en un líquido, desplazando completamente la interfase sólido-vapor (Fig.1-19c).

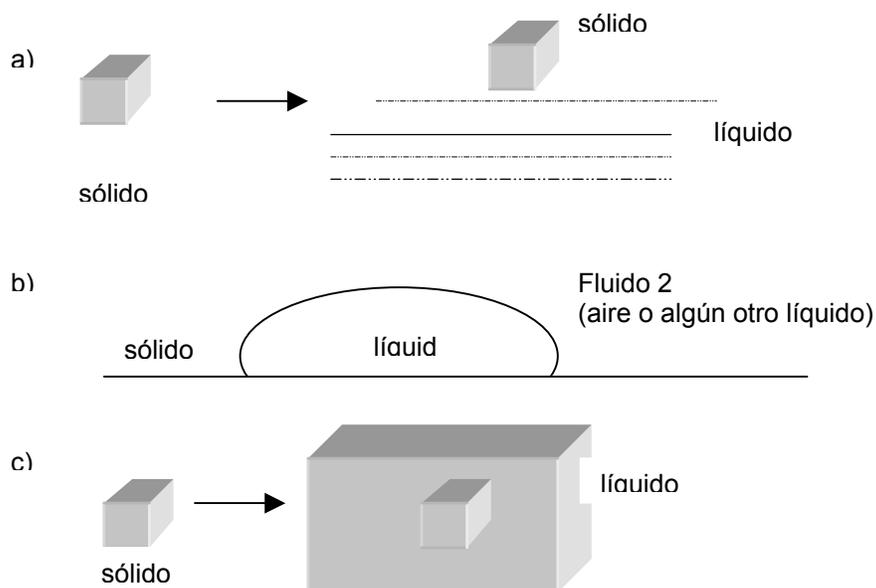


Figura 1-19. Representación esquemática de los procesos más importantes de humectación o mojado: a) humectación por adhesión b) humectación por propagación c) humectación por inmersión.

Cada uno de estos tipos de humectación presentan procesos termodinámicos diferentes y de ahí que sea de gran importancia el diferenciarlos, ya que en su aplicación los parámetros que deben ser controlados son en consecuencia diferentes.

Generalmente cuando se trata sobre humectación uno se refiere a la humectación por propagación. En este caso, un parámetro de gran importancia para determinar si la propagación de un líquido en un sólido será favorecida o no, es lo que se conoce como el coeficiente de propagación $S_{S/L}$.

$$S_{S/L} = \gamma_{S/V} - \gamma_{L/V} - \gamma_{S/L} \quad (1)$$

$$S_{S/L} = \gamma_{L/V} (\cos \theta - 1) \quad (2)$$

Si $S_{S/L}$ es negativo entonces el proceso de propagación no ocurrirá espontáneamente. Visto de otra manera, de acuerdo con la ecuación (2) si el ángulo de contacto $\theta > 0$, $S_{S/L}$ no puede ser positivo y por lo tanto no ocurrirá una propagación espontánea.

Debido a su alta tensión superficial en comparación con muchos sólidos covalentes, el agua no se propaga espontáneamente o moja la mayoría de estos materiales. Como se ha mencionado con anterioridad, para que tal propagación ocurra $S_{S/L}$ debe ser positivo, lo que significa que $\gamma_{S/V} > \gamma_{L/V} + \gamma_{S/L}$. Cualitativamente, esto significa que la tensión superficial de la fase acuosa $\gamma_{L/V}$, así como la tensión interfacial sólido-líquido $\gamma_{S/L}$ deben ser tan pequeñas como sea posible para que tal propagación ocurra. Desde un punto de vista práctico, esto puede realizarse agregando a la fase líquida un tensoactivo que es adsorbido tanto en la interfase líquido-vapor como en la interfase sólido-líquido y por lo tanto reduce estas tensiones interfaciales. La adición de un tensoactivo, por lo tanto, frecuentemente resultará en una mejor humectación, aunque este no siempre será el caso, ya que el tensoactivo puede adsorberse en una superficie sólida solamente con una de las tantas orientaciones moleculares posibles. Es decir, que la orientación de un tensoactivo en una superficie sólida dependerá de la naturaleza de la propia superficie. De las diferentes orientaciones moleculares que puede tener un tensoactivo en una superficie sólida, las más predominantes son aquellas donde el grupo polar del tensoactivo está orientado hacia la solución o donde el grupo polar se encuentre íntimamente asociado con la superficie del sólido. Si la orientación es aquella con el grupo polar expuesto hacia la solución, los valores de las tensiones interfaciales tanto líquido-vapor como sólido-líquido serán reducidas y el factor de propagación $S_{S/L}$ será más positivo, favoreciendo la humectación. Por el contrario, si el tensoactivo se orienta con el grupo hidrofóbico expuesto hacia la fase acuosa, la tensión interfacial sólido-líquido se incrementará y la humectación será menos favorable.

La humectación es un fenómeno de gran importancia para la industria. Existen varias situaciones en las que se desea una buena humectación entre un líquido, normalmente agua, y una superficie grasosa, oleosa o de cera. Los ejemplos incluirían atomizadores (*sprays*) de diversos usos, tales como los insecticidas, los cuales deben mojar la superficie cerosa de las hojas o la epidermis de los insectos; desinfección de animales, donde se desea la humectación del pelo grasoso; en tintas, las cuales deben mojar apropiadamente el papel; limpieza de fibras textiles, incluyendo la remoción de grasas naturales que no son deseadas y la subsiguiente humectación de las fibras por ciertos lubricantes.

1.4.5 Espumado

La presencia de espuma en un producto o en un proceso puede ser deseable o no. La espuma tiene una amplia importancia técnica en campos tales como el combate al fuego, el aislamiento polimérico por espumado, gomas de esponja, así como también en materiales estructurales espumados tales como el concreto. La espuma también tiene cierta utilidad estética en muchos productos detergentes y para el cuidado personal, aunque en estos casos su presencia no contribuya en mucho a la eficiencia del producto. La espuma también tiene una gran utilidad en procesos industriales tales como la separación de minerales (flotación por espuma), y se utiliza por razones ambientales en algunas operaciones de electro recubrimiento (proceso en el cual se cubre una superficie con un metal por medio de electrólisis). En este último caso, la presencia de una capa de espuma sobre la solución de recubrimiento ayuda a prevenir tanto que la solución se derrame, como la pérdida de materiales volátiles, reduciendo en consecuencia los costos por mantenimiento de un ambiente de trabajo aceptable. También es de gran importancia en los procesos de recuperación de petróleo, en estos contribuye a la extracción de tan demandado material en un principio, aunque posteriormente se requiera de la eliminación de la espuma.

La espuma es producida por la introducción de aire o algún otro gas dentro de una fase líquida, proceso durante el cual las burbujas son encapsuladas en una capa del líquido. La espuma y las emulsiones se relacionan en que ambas representan un estado físico en el cual una fase fluida está finamente dispersa en una segunda fase, el estado de la dispersión y la estabilidad a largo plazo es normalmente dependiente de la presencia de uno o más aditivos que alteran la región interfacial entre las dos fases. En las emulsiones, cada fase es un líquido, de tal manera que factores tales como la solubilización de aditivos en cada fase debe tomarse muy en cuenta. En la espuma, una fase (la fase dispersa) es un gas, de tal manera que los problemas relacionados con la transferencia de materiales de la fase continua a la fase dispersa se encuentran ausentes.

Los tensoactivos son materiales de mucha importancia en lo que se refiere a la espuma, ya que además de ser generadores de espuma, la estabilizan, de tal manera que ésta pueda persistir desde unos segundos hasta meses. La espuma es estabilizada por la

presencia de tensoactivos ya que estos se adsorben en la interfase líquido-gas retardando el drenaje o pérdida del líquido que se encuentra entre las burbujas, además de que forman una bicapa entre la fase líquida y vapor, tan fuerte mecánicamente y rígida que mantiene la estructura de la espuma.

La habilidad de un tensoactivo para actuar como un agente espumante depende principalmente de su efectividad en reducir la tensión superficial de la solución, sus características difusivas, y las propiedades elásticas que imparte a las interfases. La cantidad de espuma que puede ser producida en una solución bajo determinadas condiciones esta relacionada con la tensión superficial y la nueva área superficial generada durante el proceso de espumado. Obviamente, entre menor sea la tensión superficial, mayor será el área superficial que puede esperarse para desarrollar espuma con la entrada de una cierta cantidad de trabajo para generarla.

1.4.5 Detergencia

La detergencia es la teoría y práctica de la remoción de mugre sobre superficies sólidas por medio de la química de superficies. La mayoría de las partículas de suciedad se rodean por una capa de aceite o grasa. Las moléculas de agua por sí solas no son capaces de dispersar estos glóbulos grasos porque no pueden penetrar en la capa de aceite y separar las partículas individuales una de otra o de la superficie a la que están unidas. Sin embargo, las soluciones de tensoactivos sí son capaces de separar las partículas individuales porque sus cadenas de hidrocarburos pueden disolverse en la capa de aceite. A medida que esto sucede cada partícula individual desarrolla una capa exterior con una interfase polar presentando de esta manera un exterior mucho más compatible con la fase acuosa (Fig.1-19) Los glóbulos individuales se repelen ahora entre sí debido a una repulsión electrostática, reduciendo así las fuerzas de adhesión entre las partículas de mugre y el sólido al que están unidas. Estos glóbulos se dispersan en toda la fase líquida para posteriormente ser eliminados junto con el agua de desecho. Sin embargo, en muchas ocasiones la presencia de tensoactivos no es suficiente para una buena detergencia, por lo que normalmente se necesita de una vigorosa agitación mecánica para lograr que la cinética del proceso sea aceptable. La temperatura también es un factor de gran importancia en la detergencia, ya que facilita la solubilización del tensoactivo y de la grasa en la solución. Por lo tanto, se deben considerar estos tres

parámetros en el proceso de detergencia (químico, mecánico y térmico) ya que si alguno de ellos no es óptimo, se tiene que compensar con los restantes para obtener el nivel de detergencia deseado.

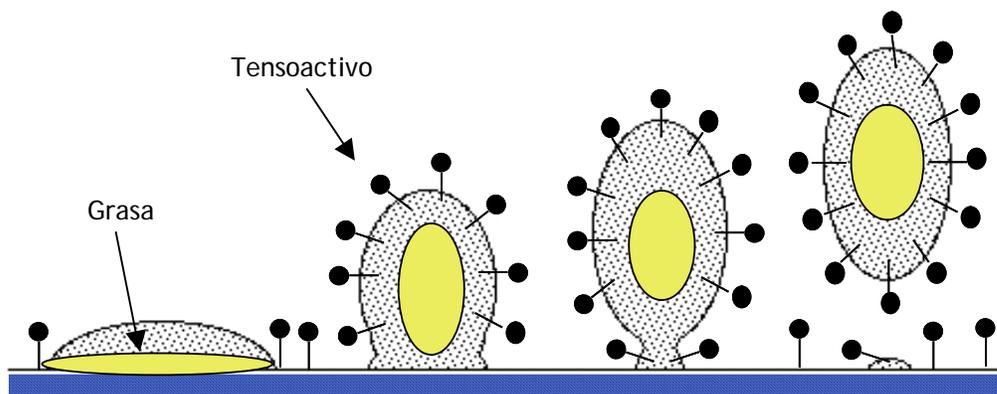


Figura 1-20. Mecanismo general de limpieza por medio de tensoactivos.

Aunque este es el mecanismo general de limpieza de la mugre, la remoción de partículas de *mugre sólida* sobre una superficie, difiere ligeramente de la remoción de la *mugre líquida*. La remoción de partículas sólidas envuelve la humectación tanto de la superficie como de la partícula, seguida de una adsorción del tensoactivo en las interfases líquido-partícula y sólido-líquido. El resultado es la reducción de la energía requerida para separar las dos fases y la formación de una barrera que retarda o previene la re-depositación de la mugre en el sólido, siendo este proceso lo que promueve principalmente la limpieza.

Por otra parte, el mecanismo por el cual los líquidos grasos adheridos a un sólido son removidos, se debe principalmente a la solubilización de estos materiales oleosos en las micelas del tensoactivo y no involucra de manera directa la adsorción de los tensoactivos en las interfases, aunque dicha adsorción también favorece el proceso de limpieza ya que la remoción de este tipo de mugre es considerada un fenómeno de ángulos de contacto. De esta manera, el tensoactivo al ser adsorbido tanto en las interfases sólido-líquido y líquido(mugre)-líquido disminuye el coeficiente de propagación de la grasa en el sólido lo que trae como consecuencia un incremento en el ángulo de contacto entre el sólido y la grasa, y por lo tanto el desplazamiento de la mugre hacia la solución, en donde es solubilizada.

El jabón es el detergente más viejo y conocido. Aunque siendo un excelente detergente, el jabón sufre de dos desventajas principales, ya que no funciona adecuadamente en soluciones ácidas debido a la formación de ácidos grasos insolubles (compuesto del que esta constituido el jabón), y forma precipitados insolubles al estar en contacto con iones de fierro (Fe^{2+} , Fe^{3+}), calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}) presentes en aguas duras, formando así lo que se conoce como *nata o limo de jabón*. Sin embargo, aditivos conocidos como *secuestrantes*, tales como el carbonato de sodio y los fosfatos, ayudan a contrarrestar el efecto de precipitación en aguas duras.

Los tensoactivos sintéticos no presentan esta desventaja debido a que sus sales tanto de magnesio, calcio y fierro son altamente solubles en agua. Aunque algunos de éstos pueden tener la desventaja de no ser biodegradables o fácilmente biodegradables en comparación con los jabones que son totalmente biodegradables.

En general un buen detergente debe de poseer las propiedades siguientes: 1) buenas propiedades humectantes para que llegue a estar en contacto íntimo con la superficie que debe ser limpiada; 2) la habilidad de remover la mugre hacia el interior del líquido; 3) habilidad para solubilizar o dispersar la mugre removida y prevenir la re-depositación de la mugre en la superficie limpiada.

Los mejores agentes humectantes no son necesariamente los mejores detergentes y viceversa. Para una serie de detergentes homólogos, la acción humectante óptima se presenta cuando el tensoactivo tienen una cadena hidrofóbica con alrededor de 8 carbonos. Sin embargo, una acción de limpieza óptima se da cuando la cadena presenta alrededor de 14 átomos de carbono. Para un mejor desempeño total tanto en su acción humectante como en su acción de limpieza, se utilizan los tensoactivos con una cadena hidrofóbica de 12 carbonos.

CAPÍTULO 2. LOS ALFA-SULFO METIL ÉSTERES

2.1 INTRODUCCIÓN

Desde el punto de vista práctico, económico, así como ecológico, los α -sulfo metil ésteres (α -SME) o sulfo metil ésteres (SME), constituyen una clase interesante de tensoactivos.

Los α -SME son tensoactivos aniónicos derivados de fuentes óleo-químicas, y por lo tanto no dependen de los materiales derivados del petróleo. Las materias primas empleadas para su preparación son los metil ésteres (ME), ésteres de ácidos grasos (EAG), que son preparados a partir de grasas y aceites naturales. Los α -SME provienen entonces de recursos naturales renovables, lo que los hace muy atractivos, pues son favorables al ambiente, mostrando entre otras cualidades, una buena biodegradación.

En la actualidad, las fuentes naturales renovables juegan un papel dominante como materias primas para tensoactivos, pero solo por la enorme contribución de los jabones en la producción de tensoactivos. Es necesario tomar en cuenta que los jabones, que provienen de recursos renovables, constituyen el tipo de tensoactivos cuya producción es la más grande a nivel mundial, con aproximadamente el 50% de la producción total. La petroquímica sostiene el 25-30% de la producción total de tensoactivos mundialmente, pero se espera que para el futuro exista un incremento considerable en el uso de materias primas renovables para la producción de tensoactivos. Las razones para este desarrollo son diversas, el petróleo es un recurso no renovable cada vez máspreciado debido a su agotamiento, que se sabe, incrementará con el paso del tiempo. Los precios del petróleo hoy en día son muy inestables e impredecibles, situación que no se espera que cambie en el futuro. Además, existe hoy una consciencia ambiental a nivel mundial que crece cada vez más y que demanda el uso de productos con un menor impacto ambiental.

Los α -SME son altamente biodegradables y pueden ser empleados como posibles sustitutos de tensoactivos basados en materiales petroquímicos, características que los vuelven ampliamente atractivos.

Otra de las razones por la cual los α -SME han generado un gran interés, es el relativo bajo costo de sus materias primas, los ME, en comparación con otras materias primas empleadas para la producción de tensoactivos. Los ME son fáciles y altamente disponibles; esta disponibilidad se ha incrementado considerablemente y seguirá en aumento durante los siguientes años gracias al importante crecimiento que ha tenido la industria de materiales óleo-químicos en Asia²⁰⁻²¹. Un gran incremento en la producción de aceite de palma en esta zona, ha proporcionado un suministro estable además de un precio razonable para los ME.

Los α -SME presentan diversas propiedades superficiales sobresalientes: tienen una excelente estabilidad y resistencia en aguas duras; excelente detergencia para cadenas de carbono C_{12} - C_{18} ; y un destacado sinergismo con diversos tensoactivos aniónicos y no iónicos. En particular, son muy tolerantes a las aguas duras, de tal manera que bajo la misma dureza de agua, muestran mucho mejor detergencia que otros tensoactivos aniónicos populares; por lo tanto, cuando son empleados en detergentes, se requiere de un nulo o menor uso de agentes secuestrantes. Además, es esta misma propiedad lo que los hace buenos dispersantes del limo de jabón.

Las propiedades de seguridad o biológicas de los α -SME son igualmente buenas, ya que muestran baja toxicidad oral, baja fito-toxicidad, toxicidad acuática menor o comparable con la de otros tensoactivos aniónicos, y poca irritación hacia ojos y piel.

Los α -SME son materiales que han sido estudiados a partir de los años 30's en que su actividad superficial fue observada²²⁻²⁴. A partir de entonces, la atención hacia estos tensoactivos ha crecido enormemente, y actualmente son producidos y utilizados mundialmente gracias a los esfuerzos de tres grandes compañías a nivel mundial, como son Henkel (compañía alemana), Lion Corporation (japonesa) y Stepan Company (estadounidense). A partir de las dos crisis petroleras en los años 70's en las que los precios del petróleo crecieron enormemente, los α -SME encontraron su mayor desarrollo debido a los esfuerzos de estas compañías y al interés de las empresas manufactureras de detergentes por utilizar tensoactivos derivados de fuentes alternas al petróleo como son los aceites y grasas minerales. Desde entonces, los α -SME han sido considerados

como posibles ingredientes en diversos productos, sobre todo en detergentes, y el interés por su utilización crece día con día.

Los SME pertenecen al grupo de los alfa sulfo ésteres de ácidos grasos, α -SE. Entonces, pudiera plantearse la pregunta de por qué se prefieren ó por qué existe tanto interés en los α -SME y no en otro tipo de SE, como podría ser un sulfo etil, un sulfo propil o un sulfo butil éster. El énfasis que presentan los α -SME con respecto a estos otros SE se debe a que son mucho más económicos y fáciles de producir. Además de que para la mayoría de las aplicaciones, los α -SME muestran una funcionalidad superior con respecto a los otros SE. Sin embargo, cabe mencionar que gran cantidad de SE, que también presentan propiedades interesantes, han sido ampliamente estudiados. De hecho, gracias a este tipo de estudios es a partir de lo cual se ha encontrado la ventaja favorable y las grandes propiedades que presentan los α -SME dentro de este grupo de tensoactivos.

Los SME tienen la estructura química mostrada en la Figura 19. Su estructura es la de un metil éster de un ácido graso con un grupo sulfato en la posición alfa (α). Los α -SME son preparados por la sulfonación directa de los ME de ácidos grasos. Los ME, a su vez son formados a través de la trans-ésterificación de los triglicéridos con el alcohol metílico (CH_3OH). Posteriormente, los ME sulfonados son neutralizados, generalmente con sosa, para obtener finalmente la sal de sodio.

Es importante resaltar que en adelante, al tratar sobre cualquier α -SME u otro tensoactivo, siempre se hace referencia a sales de sodio a menos que se especifique de otra manera.

El número de átomos de carbono en los α -SME es generalmente de 12 a 18 para su uso comercial. Normalmente la producción de estos materiales presenta la formación de un subproducto, la di-sal o sal di-sódica del alfa sulfo ácido graso (α -SAG-2Na = α -SAG = DS), por lo que el producto comercial en realidad es una mezcla de ambos componentes (Figura 2-1).

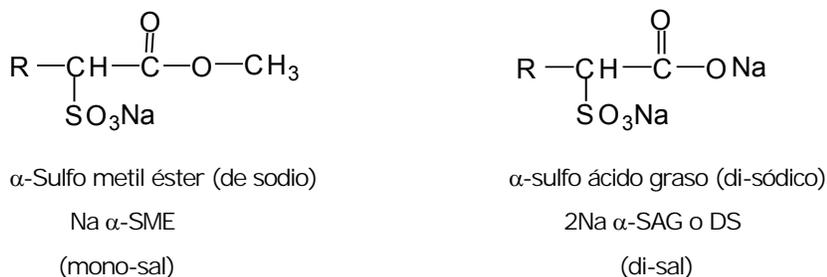


Figura 2-1. Estructura química de los SME y la sal di-sódica asociada con su producción. R=C₁₂-C₁₆

La manufactura de α -SME de buena calidad a nivel comercial presenta ciertas dificultades. Los principales factores que afectan su producción industrial son el color oscuro del producto final, que ocurre durante el proceso de sulfonación del ME, y la tendencia a la hidrólisis del éster, la cual depende del tiempo, la temperatura y el pH del proceso. La temperatura y el pH, son parámetros que también afectarán la tendencia hacia la hidrólisis del α -SME al ser utilizado en alguna formulación determinada. El producto generado por la hidrólisis es el α -sulfo ácido graso di-sódico (DS), el cual tiene una pobre actividad superficial debido a su alta temperatura Krafft, y desde luego, no presenta las características del α -SME.

A pesar de las grandes cualidades de los α -SME, el interés por producir este tipo de materiales y en consecuencia el interés por su estudio y desempeño, ha sido muy limitado a lo largo del tiempo en comparación con los principales tensoactivos utilizados mundialmente (LAS, AES, AS, y jabones). La complejidad en su producción, el pobre rendimiento en su elaboración, los altos costos de proceso y la cuestionable calidad y pureza del producto además de su color oscuro, fueron los principales factores que contribuyeron al poco interés existente sobre estos tensoactivos hasta la tercera cuarta parte del presente siglo. Fue a partir de los años 70's en que se empezaron a desarrollar nuevas tecnologías para su elaboración, y hoy en día, estas siguen desarrollándose continuamente.

Sin embargo, a pesar de las complejidades en su producción, actualmente existe una tecnología de manufactura aceptable que proporciona una solución a los problemas acarreados con la producción de estos tensoactivos, la cual lleva a la producción de α -SME de buena calidad.

Los α -SME cumplen o exceden muchos de los requerimientos de desempeño de un tensoactivo. Presentan buenas propiedades superficiales, una excelente detergencia, excelente tolerancia y en consecuencia desempeño en aguas duras, buena solubilización, buena estabilidad hidrolítica, sinergismo con otros tensoactivos, espumado aceptable, alto poder dispersante del limo de jabón, son fácilmente biodegradables, presentan baja toxicidad y provienen de fuentes naturales renovables, las cuales presentan una rápida disponibilidad como materia prima para la preparación de los α -SME, además de un costo relativamente bajo.

2.2 PREPARACIÓN TÉCNICA

2.2.1 Tendencias de Materias Primas para Tensoactivos a Nivel Mundial

La demanda mundial hacia los óleo-químicos ha crecido enormemente y se estima que siga creciendo en un 2-3% por año²¹. Son diversos los factores que han generado esta tendencia. El incremento en los precios del petróleo, así como la variación muchas veces impredecible de estos precios, al igual que el conocimiento de que el petróleo es un recurso no renovable que se está agotando y del cual no se tiene la seguridad de su disponibilidad en el futuro, son algunos de los factores que están impulsando el uso de fuentes alternativas a los petroquímicos²⁵. La conciencia mundial hacia el ambiente y la consecuente tendencia hacia el uso de productos más favorables con éste, es otro de los grandes factores que impulsan la utilización de recursos naturales renovables. Por ejemplo, el uso de los ME como *biodiésel*, tiene muchas ventajas sobre el diésel petroquímico tales como producir menos emisiones de humo y partículas dañinas al ambiente, tiene mayores valores de octano, menores emisiones de monóxido de carbono y de hidrocarburos, además de ser biodegradable y no tóxico²¹⁻²⁵. El impulso en el uso de ME como biodiésel es uno de tantos factores que favorece la disponibilidad de esta materia prima, precursora de los α -SME.

La industria de los tensoactivos no es la excepción hacia esta tendencia por fuentes alternativas al petróleo, y esta impulsando cada vez más el uso de aceites y grasas naturales renovables como materias primas en sustitución de los petroquímicos.

Todos los tensoactivos existentes pueden dividirse en dos grupos: aquellos que tienen un origen “natural” y se derivan de aceites y grasas naturales (óleo-químicos), conocidos en la industria química como tensoactivos “naturales”; y aquellos que se derivan del petróleo y que en la industria química se catalogan como “sintéticos”. Del total de tensoactivos producidos a nivel mundial aproximadamente el 70% proviene de recursos naturales y el 30% restante proviene de fuentes petroquímicas. En la Figura 2-2 se muestran las rutas de proceso para los tensoactivos más importantes. El consumo total de tensoactivos en el 2003 se estima en 18.2 millones de toneladas (Tabla 2-A)²⁶.

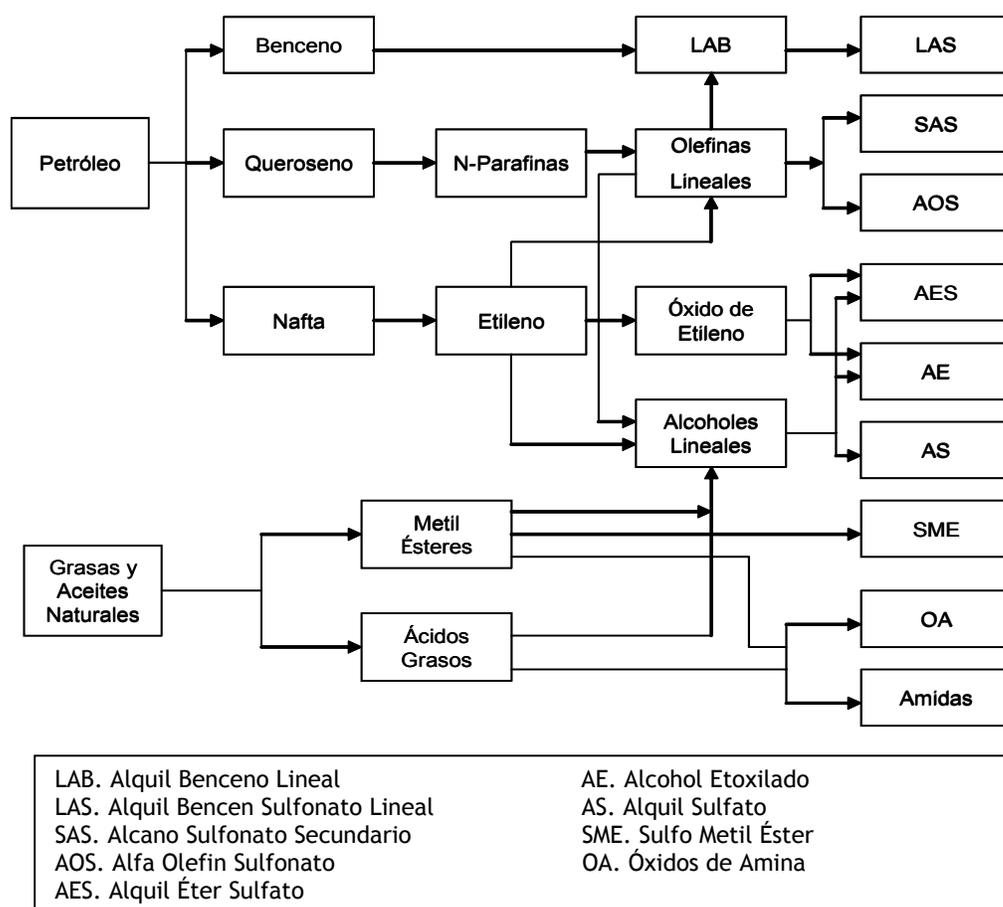


Figura 2-2. Rutas de proceso de preparación para algunos de los tensoactivos más comunes

La producción de grasas y aceites naturales en el mundo se encuentra dividida en dos sectores, las de origen vegetal y las de origen animal. La producción total de grasas y aceites naturales a nivel mundial se estimó en 120 millones de toneladas en 2002 y 124.3 millones de toneladas en 2003²⁶. En la Figura 2-3 se muestran las cantidades producidas de las principales grasas y aceites naturales. De este total aproximadamente el 80% se utiliza para alimentos, el 6% en alimentos para animales y el 14% restante en la industria

química (óleo-química). De este 14% correspondiente a la industria química, aproximadamente el 80% es utilizado para la producción de tensoactivos (Figura 2-4).

Tabla 2-A. Consumo mundial de Tensoactivos en 2003.

Tensoactivo	Millones de Toneladas
Jabón	9.0
Surfactantes Aniónicos	4.5
Alquil Bencen Sulfonato Lineal(LAS)	2.9
Alquil Bencen Sulfonato Ramificado	0.2
Alquil Eter Sulfato (AES)	0.8
Alquil Sulfato (AS)	0.6
No Iónicos	1.7
Alcoholes Etoxilados (AE)	1.1
Nonil Fenol Etoxilados (NPE)	0.6
Cuaternarios	0.5
Anfotéricos	0.1
Otos	2.4
	18.2

Como se aprecia en la Tabla 2-A la producción mundial de tensoactivos aniónicos en 2003 fue de 4.5 millones de toneladas. Siendo la producción total de óleo-químicos mucho más veces este número (aproximadamente 17.4 millones de toneladas), es obvio que los óleo-químicos tienen el potencial para abastecer la demanda mundial de tensoactivos aniónicos. Así que los únicos obstáculos para incrementar el uso de tensoactivos basados en óleo-químicos es su costo relativo con respecto a los tensoactivos basados en petroquímicos y la habilidad de producir tensoactivos óleo-químicos cuyas propiedades permitan remplazar a aquellos derivados de la petroquímica.

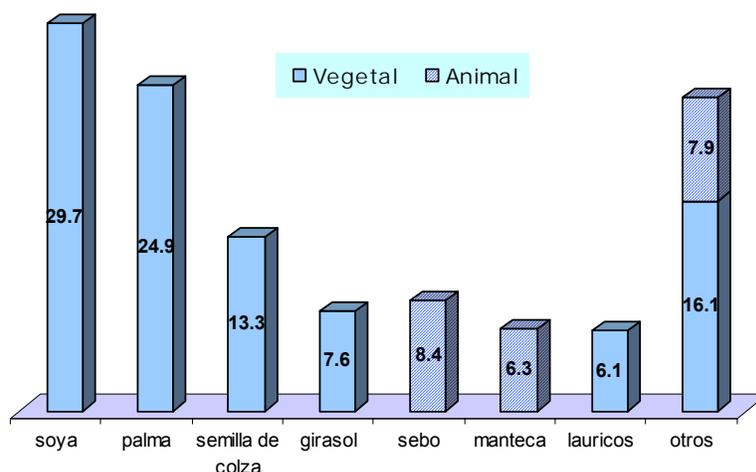


Figura 2-3. Producción mundial de grasas y aceites naturales en 2002. En millones de toneladas

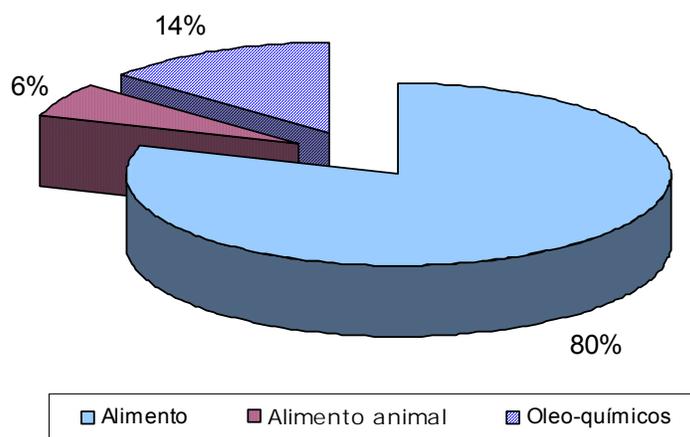


Figura 2-4. Distribución del uso de grasas y aceites naturales. 128.3 millones de Toneladas en 2003.

Entre los aceites y grasas naturales, el aceite de palma y el aceite de semilla de palma han ganado muchísima atención en los últimos años como materias primas debido al fuerte incremento en su producción en Malasia e Indonesia, lo que ha proporcionado una fuente estable así como un precio razonable para los metil ésteres²⁰. Para el año 1998, Malasia producía aproximadamente el 20% de la producción mundial de los oleo-químicos básicos tales como ácidos grasos, metil ésteres, alcoholes grasos y glicerina²¹. El aceite de palma se obtiene de la pulpa de la fruta de la palma, mientras el aceite de semilla de palma se obtiene del grano (semilla) de la palma. El hecho de que la palma sea un vegetal que puede persistir por varias temporadas, y que el aceite de palma puede generar la mayor producción por área comparado con todas las otras fuentes de aceite, además de requerir la menor cantidad de tierra, hacen que este tipo de aceite tenga una gran importancia. El aceite de palma es el aceite vegetal más importante después del aceite de soya; la producción de aceite de palma tiene una tasa de crecimiento de 3% anual y se espera que su producción supere la del aceite de soya apenas después del 2005. Entonces, la disponibilidad del aceite de palma y el aceite de semilla de palma como materias primas para la producción futura de oleo-químicos, esta asegurada. La distribución de ácidos grasos de ambos aceites se puede apreciar en la Tabla 2-B.

Debido a las preferencias del consumidor, se espera que los tensoactivos derivados de oleo-químicos incrementen su importancia. Esto no es solo porque son percibidos como más amigables con el ambiente, sino porque son derivados de fuentes naturales como ya

se ha mencionado. Además, los tensoactivos derivados de grasas y aceites naturales tienen la ventaja adicional de ser aceptados por todas las religiones.

2.2.2 Materias Primas y Preparación

De manera general, las materias primas utilizadas en el proceso de preparación de los α -SME son:

- Grasas y aceites naturales: aceite de coco, aceite de semilla de palma, aceite de palma, grasas saturadas.
- Metanol anhidro : CH_3OH
- Trióxido de azufre: SO_3
- Catalizador (Metilato de sodio) : NaOMe
- Peroxido de sodio (blanqueador) : (H_2O_2)
- Sosa cáustica : NaOH (solución al 50%)
- Agua

Las sustancias de partida para la producción de los α -SME son los triglicéridos de grasas y aceites animales y vegetales. Los triglicéridos de estos aceites y grasas naturales se componen de ácidos grasos lineales saturados o no saturados con un número par de átomos de carbono. Las diversas grasas y aceites naturales se diferencian por la longitud de cadena y grado de saturación del ácido graso. En la Tabla 2-B se muestran los largos de cadena, grado de saturación y la distribución de ácidos grasos en las grasas y aceites naturales más comunes²⁷.

En particular, el ácido láurico (C_{12}), mirístico (C_{14}), palmítico (C_{16}), y esteárico (C_{18}) son los más interesantes porque los α -SME con estas cadenas de carbón tienen las mejores propiedades para aplicaciones como tensoactivos. Como se aprecia en la Tabla 2-B, este tipo de ácidos pueden obtenerse a partir de las grasas y aceites naturales. En términos de composición de ácidos grasos, el aceite de coco y el aceite de semilla de palma son muy similares, en ambos casos la composición del ácido láurico es alta, mientras que el aceite de palma y el sebo son muy similares en ácidos grasos de mayor peso molecular.

Tabla 2-B. Distribución de ácidos grasos para grasas y aceites naturales comunes.

Largo de cadena	Nombre común del ácido graso	Número de enlaces dobles	Soya	Palma	Semilla de palma	Coco	Semilla de colza	Girasol	Sebo
C8	Caprílico	0	-	-	2-4	5-9	-	-	-
C10	Cáprico	0	-	-	3-7	4-10	-	-	-
C12	Laúrico	0	-	-	45-52	44-51	-	-	0.2
C14	Mirístico	0	-	1-6	14-19	13-18	-	-	2-4
C16	Palmitico	0	8.3	32-47	6-9	7-10	3-5	3-6	25-30
C16:1*	Palmitoléico	2	-	-	0-1	-	-	-	2-3
C18	Estearico	0	5.4	1-6	1-3	1-4	1-4	1-3	21-26
C18:1*	Oléico	1	24.9	40-52	10-18	5-8	55-60	14-43	29-42
C18:2*	Linoléico	2	52.7	2-11	1-2	1-3	20	44-75	2
C18:3*	Linolénico	3	7.9	-	-	-	9	-	-
> C18			0.9	-	1-2	0-1	4-6	0.6-4	0.3

* Isómeros del ácido graso principal. Cadena no saturada

El primer paso para la preparación de los α -SME es la obtención de los ME a partir de la *trans-ésterificación* de los triglicéridos con metanol, o *metanólisis*, que conduce directamente a la formación del ME y de glicerina o glicerol. En esta etapa generalmente se utiliza como catalizador una sal de sodio de algún óxido metálico, como el metilato de sodio²⁸.

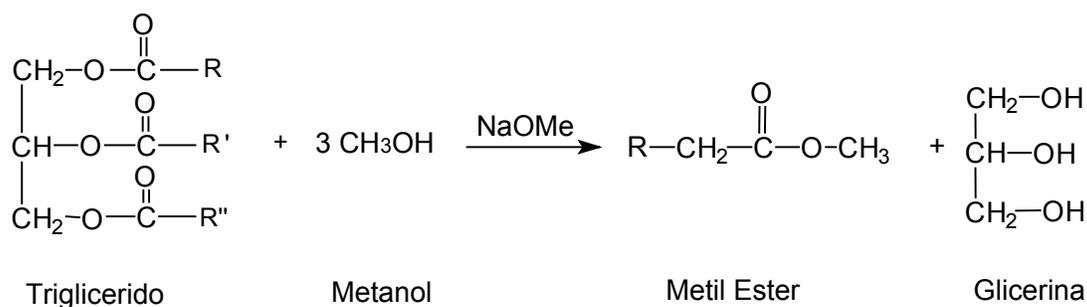


Figura 2-5. Etapa 1: Metanólisis o transésterificación de triglicéridos para obtener metil ésteres.

Posterior a la reacción, el metanol se separa de la mezcla ME-glicerina y es purificado por destilación para ser reciclado en el proceso. La glicerina y el ME son separados y el ME es purificado por destilación. Las diversas cadenas de ME son comúnmente separadas por destilación fraccionada y pueden tener un proceso adicional de hidrogenación o etapas adicionales de destilación para una mayor purificación.

La segunda etapa es la sulfonación y neutralización. La sulfonación es directa y específica, conduciendo únicamente a la monosulfonación en la posición alfa (α) del ME. La sulfonación se lleva a cabo con una mezcla gaseosa aire/SO₃ y para la neutralización se utiliza una base fuerte. Generalmente se producen sales de sodio aunque eventualmente se utilizan sales de otros metales. Para obtener las sales de sodio se utiliza una solución de sosa cáustica al 50%. El α -SME es el principal componente obtenido en esta etapa, pero también se obtiene en menor proporción la di-sal del alfa sulfo ácido graso (Fig. 2-6). Posterior a esta etapa, se lleva a cabo el blanqueado del producto con peróxido de sodio.

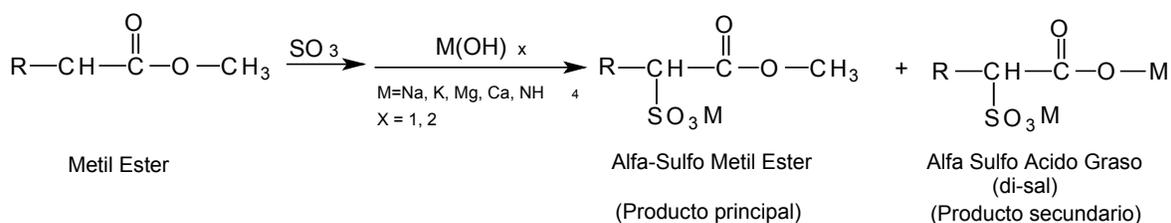


Figura 2-6. Etapa 2: Sulfonación y neutralización de metil ésteres.

Los ME no saturados, obtenidos de grasas y aceites naturales no saturadas tales como el sebo, ocasionan la formación de sulfonatos (α -SME) con una mala coloración, es decir, se obtienen α -SME muy oscuros al momento de la sulfonación. Por lo tanto, este tipo de ME normalmente requieren ser destilados o hidrogenados antes del proceso de sulfonación hasta que su *número o valor de yodo* sea menor a 0.5. El número de yodo es un parámetro que define la calidad de un material orgánico ya que representa el nivel de compuestos no saturados o con grupos hidroxilos presentes en tal material²⁹. Estos compuestos provocan el oscurecimiento de los α -SME al momento de la sulfonación. En general, es requerido que todos los ME utilizados como material de partida para la elaboración de α -SME tengan un valor de yodo menor a 0.5.

2.2.3 Mecanismo de Reacción

El principio de investigaciones sistemáticas relacionadas con los α -SME, fue marcado por las publicaciones de F. Gunther en los años 30's sobre la sulfonación de ácidos grasos y la ésterificación de los sulfo ácidos grasos y sus sales²²⁻²⁴. En los 1950's y 1960's los α -

sulfo ácidos grasos (α -SAG) y sus derivados, incluyendo los α -SE, fueron investigados en detalle dentro del Laboratorio de Investigación Regional del Este del Departamento de Agricultura de los E.U.³⁰⁻⁴⁴.

Para poder discutir sobre el proceso de manufactura de los α -SME, se mostrará la química relacionada con la sulfonación y neutralización. El mecanismo de reacción simplificado se muestra en la Figura 2-7. Este mecanismo de reacción esta basado en los estudios de Stein et al.^{45,46}, Stirton et al.⁴⁴, Nagayama et al.⁴⁷, y Fabry et al.⁴⁸.

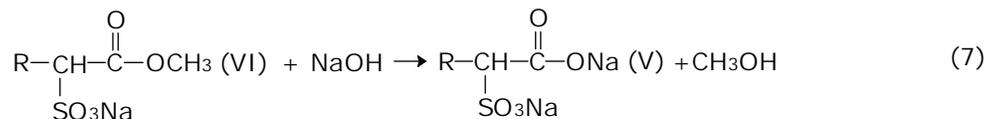
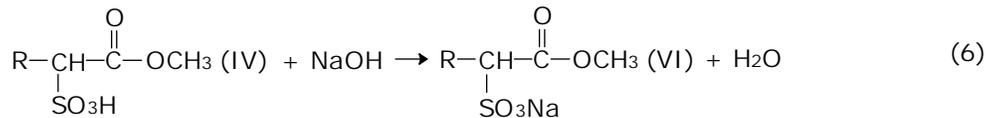
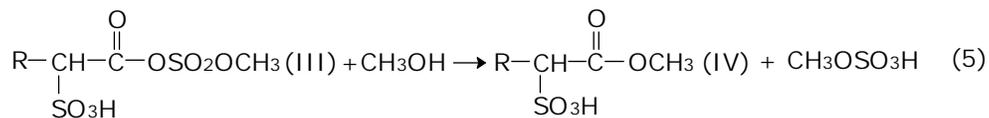
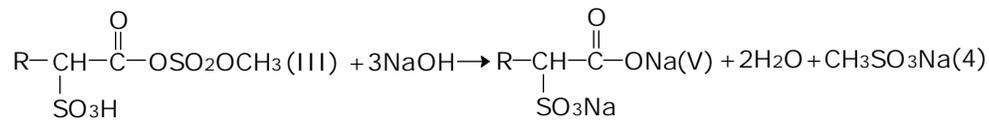
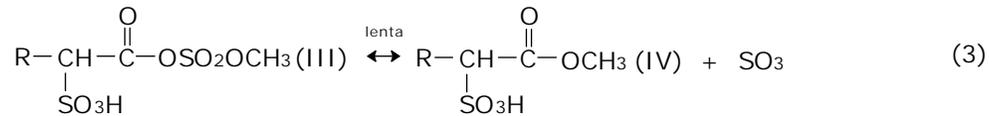
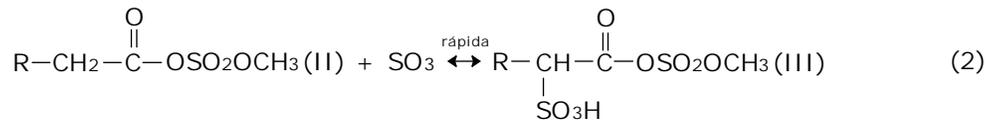
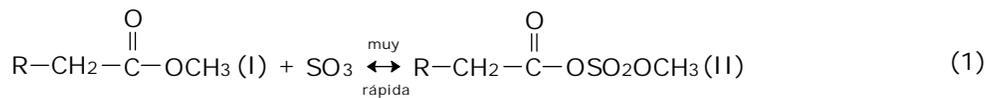


Figura 2-7. Mecanismo de reacción de la síntesis de α -SME.

El primer paso de la reacción es la absorción del SO_3 por el metil éster (I) para formar un intermediario (II) comúnmente descrito como un anhídrido (reacción 1). Esta reacción es rápida y se lleva a cabo en un reactor “*falling-film*”. Este intermediario (II) está en

equilibrio con una forma que activa el carbono alfa para ser sulfonado (reacción 2), y formar un nuevo intermediario (III). Esta reacción (2) es también rápida. El intermediario (III) lleva a cabo un re-arreglo (reacción 3) para liberar el SO_3 y formar el ácido sulfónico del metil éster (MESA) (IV). Esta reacción (3) es lenta y sucede en la etapa de digestión, etapa posterior al reactor falling-film, en la que el MESA se mantiene a ciertas condiciones para llevar a buen término la reacción de formación del α -SME. El SO_3 liberado convertirá el intermediario (II) remanente en intermediario (III). Si el intermediario (III) no se convierte a MESA (IV) antes de la neutralización, ocurre una hidrólisis del éster y se forma la di-sal (V) como se muestra en la reacción (4).

El término de la reacción (3) depende de la reacción del SO_3 con el intermediario (II) como se muestra en la reacción (2). Una vez que el intermediario (II) se consume, la reacción (3) disminuye apreciablemente. Para reacciones con relaciones típicas SO_3 / ME, la cantidad obtenida de intermediario (III) varía entre un 10% - 20%. Ya que el producto principal que se quiere obtener es el α -SME, la formación del intermediario (III) se puede reducir a través de tiempos de digestión muy largos y a temperaturas altas del MESA (IV), lo que genera productos con colores muy oscuros; o a través de la adición extra de metanol (reacción 5) para que reaccione con el intermediario (III) restante y así formar el MESA (IV) deseado.

La neutralización del MESA (IV) para formar el α -SME (VI) se muestra en la reacción (6). Sin embargo, si el pH de la neutralización no se controla adecuadamente, el α -SME (VI) puede ser hidrolizado para formar la di-sal (V) como se muestra en la reacción (7), la cual produce tanto la di-sal (V) como metanol. Entonces, para minimizar la producción de la di-sal (V) se requiere que se complete la reacción del intermediario (III) hacia MESA (IV) (reacción 3) previo a la neutralización, así como también un control preciso de las condiciones de blanqueado y neutralización para prevenir la conversión de α -SME (VI) a di-sal (V) y metanol.

Los problemas técnicos para la manufactura de α -SME de alta calidad se centran principalmente en cómo reducir el color del producto y en cómo controlar la hidrólisis para reducir la formación de di-sal la cual presenta una baja solubilidad y una menor actividad superficial comparada con el α -SME.

2.2.4 Proceso de manufactura

Como ya se mencionó, las principales complejidades del proceso de manufactura de los α -SME se enfocan en la reducción de color y la reducción de la di-sal durante la reacción. La di-sal es un sulfo ácido graso (jabón sulfonado) formado por la hidrólisis del α -SME. Aunque la di-sal es un tensoactivo, esta presenta ciertas desventajas en comparación con el α -SME. Sus temperaturas Krafft son más altas, lo que en general representa una baja solubilidad a las condiciones normales de uso de los tensoactivos (temperatura ambiente) y una baja actividad superficial. Por ejemplo, la temperatura Krafft de la C16-DS es de 65°C comparada contra 17°C para el C16-SME. Además, el α -SME tiene excelentes propiedades tensoactivas en aguas duras y la di-sal presenta una gran sensibilidad a la dureza del agua. Por tanto, la di-sal presenta una pobre solubilidad en agua fría y en agua con baja dureza. En general, la formación de di-sal representa una degradación de las propiedades tensoactivas de los α -SME.

Por otro lado, un aspecto que requieren los α -SME para ser tensoactivos competitivos, es su apariencia estética. El producto final debe tener un bajo color y un bajo olor. Una dificultad clave en el proceso de los α -SME es la generación de color muy alto durante la etapa de sulfonación y la etapa de post-digestión. La estructura general de los compuestos causantes de la alta coloración ha sido identificada por Yamada y Matsutani⁴⁹. Ellos encontraron que los ME no eran los precursores primarios del color oscuro. La no saturación de los ME así como los grupos hidroxilos en la materia prima eran los responsables de la formación de compuestos polisulfonados con dobles enlaces conjugados, causantes del color oscuro. Esto sugiere dos alternativas para eliminar el color de los α -SME. Uno es eliminar los precursores de color desde la materia prima. La segunda es eliminar los dobles enlaces conjugados a través de un blanqueado. Como se verá a continuación, ambos procesos han sido empleados en la manufactura de α -SME.

A) Proceso de sulfonación

Todos los procesos de manufactura de los α -SME comparten el uso común de sistemas de sulfonación *falling-film* para la reacción inicial del ME con una mezcla aire/SO₃. Los procesos difieren en el tratamiento del ácido sulfónico del metil éster (MESA) posterior a

la sulfonación. Los reactores falling-film son los más comunes pues se utilizan normalmente para la sulfonación y/o sulfatación de alquil bencenos (obtención de LAS), alcoholes, alcoholes etoxilados (obtención de AS y AES) y alfa olefinas (obtención de AOS).

La mayoría de las plantas comerciales de sulfonación se basan en el quemado de azufre. La planta de sulfonación consiste básicamente de un sistema de suministro de azufre, un sistema de suministro de aire, planta de formación de SO_3 , sulfonador, un sistema de limpieza de gas efluente, un sistema de control y un centro motor de control (Fig. 2-8). En ocasiones se incluye un sistema absorbedor de SO_3 .

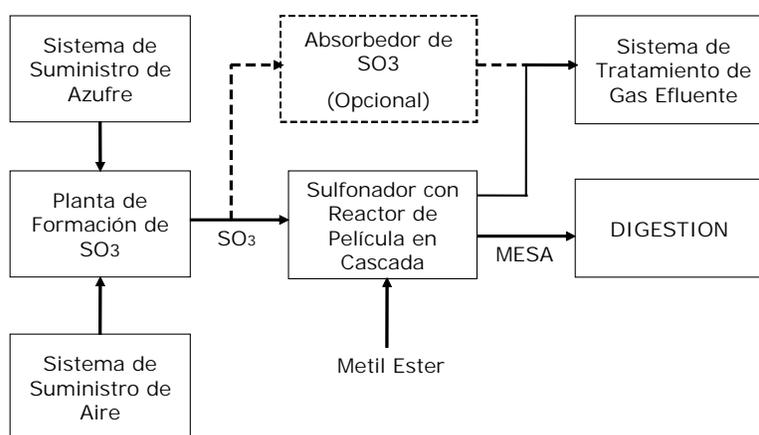


Figura 2-8. Diagrama de Planta de Sulfonación

El sistema de azufre está diseñado para suministrar un flujo constante, medido y conocido de azufre hacia la planta de SO_3 . El propósito del sistema de suministro de aire es proporcionar un flujo constante de aire seco y de baja presión a la planta de SO_3 . En la planta de SO_3 el azufre se quema en el aire seco para formar SO_2 gas el cual es subsecuentemente enfriado y convertido a SO_3 gaseoso. Este SO_3 gas es enfriado, filtrado y enviado ya sea al sistema absorbedor o al sulfonador. El proceso completo de generación de SO_3 está diseñado para suministrar al sulfonador con un flujo de SO_3 gas conocido, enfriado y diluido en aire a una presión elevada. La mezcla aire/ SO_3 es introducida al reactor a una temperatura de 40-45°C.

En el sulfonador el ME es introducido en el reactor falling-film, donde reacciona con el SO_3 para formar el ácido sulfónico (MESA). El ME se introduce a una temperatura de 40-

56 °C, temperatura por encima del punto de congelación (comúnmente menor a 35 °C y que depende del tipo de metil éster). La reacción de sulfonación es exotérmica y un intercambiador de calor con agua fría es necesario para remover el calor de la reacción y controlar la temperatura del MESA. El reactor se mantiene entonces a una temperatura entre 50 y 60 °C. La mezcla MESA-aire generada por la reacción es conducida a un separador donde el MESA (líquido) se separa del aire por medio de un ciclón, el aire se envía al sistema de limpieza de gas efluente donde se remueven los contaminantes antes de ser descargado a la atmósfera. El MESA procede a la etapa de digestión y continúa su proceso como se describirá posteriormente.

En la Figura 2-9 se muestra el diagrama esquemático del proceso de sulfonación de Lion Corporation, en donde la difusión del SO_3 es controlada introduciendo una corriente de aire seco entre la corriente SO_3 /aire y la película de ME, a diferencia de otros sulfonadores falling-film, donde la corriente SO_3 /aire reacciona directamente con la película de ME^{50,51}.

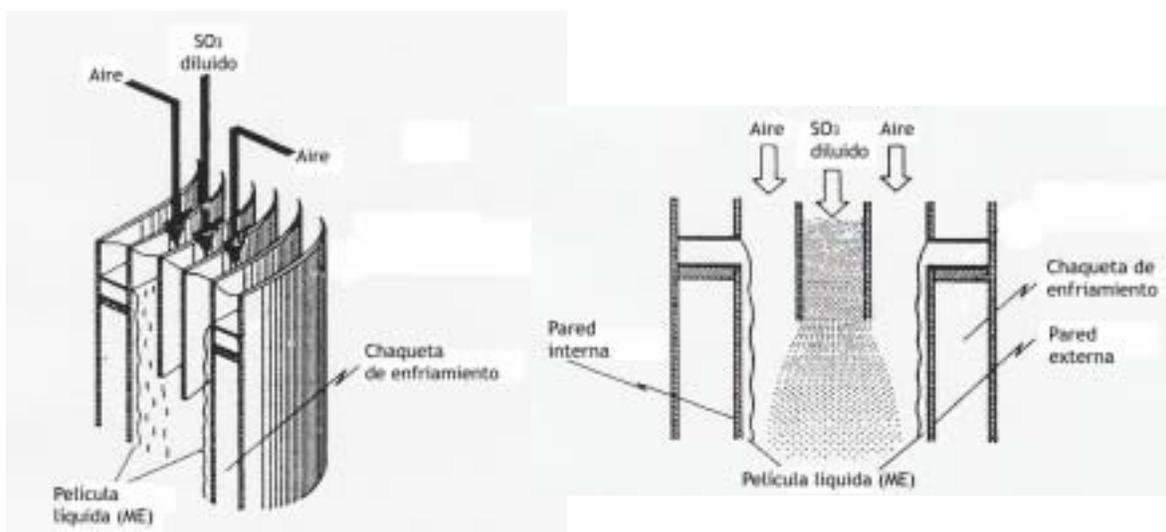


Figura 2-9. Diagrama esquemático del reactor de sulfonación ("falling film") de Lion Corporation.

El proceso de manufactura de los α -SME es complejo, principalmente porque la reacción de sulfonación requiere de un exceso estequiométrico de SO_3 . El exceso de SO_3 es necesario porque la reacción de sulfonación, como ya se explicó, se realiza vía un intermediario que requiere de una molécula extra de SO_3 . A nivel industrial el proceso de manufactura de los α -SME se realiza con una relación de 1.1-1.5 moles de SO_3 por 1

mol de ME. El control del contacto entre el SO_3 y el ME es entonces la parte más crítica del proceso. Es esencial que este sea controlado al nivel deseado ya sea en escala micro o macro. Los proveedores de equipos de sulfonación han dedicado numerosos años de esfuerzo para perfeccionar el diseño de los reactores falling-film con el objetivo de controlar la relación entre el ME y el SO_3 gas, así como la temperatura de reacción.

Aún con una relación molar alta de SO_3/ME , la reacción necesita una etapa de añejamiento para permitir que la reacción se complete. Esta etapa es una etapa de “digestión” que se lleva a cabo en un post-reactor en donde el MESA se mantiene por aproximadamente una hora a temperaturas de 80-90°C. Durante esta etapa de digestión se generan colores muy altos del MESA.

B) Procesos de manufactura disponibles comercialmente

Existen básicamente cuatro procesos de manufactura comercialmente disponibles para la preparación de α -SME. El proceso de sulfonación es muy similar en los cuatro casos y las diferencias entre ellos se encuentran en las etapas posteriores. Los cuatro procesos son:

- Procesos que utilizan dos etapas de blanqueado (peróxido de hidrógeno y blanqueador halógeno)
- Procesos que utilizan ME ultra purificados junto con una etapa simultánea donde se combina un blanqueado con peróxido de hidrógeno y la neutralización.
- Procesos de re-ésterificación, donde se combina esta etapa de esterificación simultáneamente con un blanqueado con peróxido de hidrógeno, y se utilizan fuentes de ME comunes.
- Procesos que utilizan una etapa de re-ésterificación, seguido de una etapa de neutralización y una etapa final de blanqueado, y donde también se utilizan fuentes comunes de ME.

Se ha realizado un esfuerzo considerable en los últimos cuarenta años sobre técnicas de proceso para producir α -SME de calidad aceptable. La tecnología de blanqueado controlado ha probado ser efectiva en la reducción de color de los α -SME, mientras la

tecnología de re-ésterificación en combinación con el blanqueado ha ayudado a disminuir la cantidad de di-sal en el producto final, así como a la obtención de un producto con bajo color.

1 - Proceso de blanqueado en dos etapas

En este proceso, el MESA proveniente de la digestión reacciona con metanol para completar la reacción, y subsecuentemente se neutraliza parcialmente el MESA con NaOH. Posteriormente, como primera etapa de blanqueado, se adiciona peróxido de hidrógeno bajo condiciones ligeramente ácidas al MESA parcialmente neutralizado. Cuando esta etapa se completa, se incrementa el pH para completar la neutralización y se adiciona un blanqueador de halógeno, comúnmente hipoclorito de sodio, para completar el blanqueado. Esta etapa final de blanqueado se completa entre 24 y 48 horas (Figura 2-10).

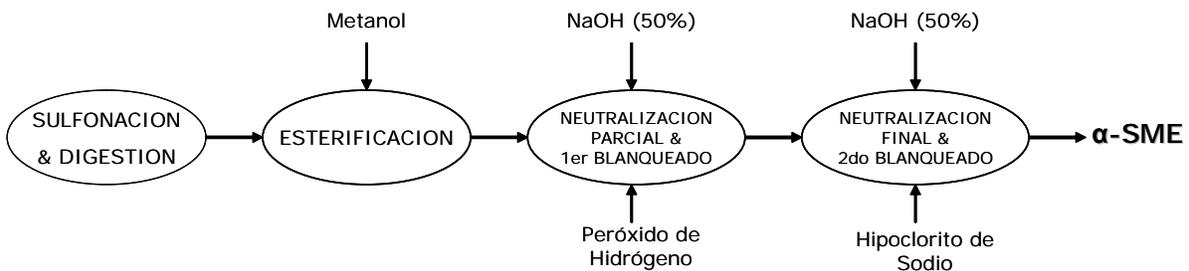


Figura 2-10. Diagrama de proceso de blanqueado en dos etapas

Existen variaciones de este proceso donde el orden de las etapas de blanqueado es cambiado, pero las características generales del proceso son las mismas. La adición de metanol, < 5% (base activos), es requerida para disminuir la formación de di-sal. El producto es físicamente una pasta durante el proceso y la viscosidad del producto final es muy alta. Además, existe una formación de di-sal durante las etapas de neutralización debido a los altos pHs generados por el pobre mezclado de la pasta. Como se ha mencionado previamente durante el mecanismo de reacción, la formación de una molécula de di-sal también genera la liberación de una molécula de metanol, lo que genera que el producto final pueda tener una cantidad considerable de este alcohol. Aún con la adición de metanol posterior a la digestión, la formación final de di-sal es comúnmente de 20% (base activos) debido a la hidrólisis durante la neutralización.

La forma del producto será una pasta de bajos activos (35%) o posiblemente una pasta de altos activos (65%) con una viscosidad muy alta. Ya que la formación de di-sal durante la neutralización producirá metanol adicional, la pasta podrá contener entre 1% y 3% de metanol (base activos) lo cual no sería apropiado para muchas aplicaciones. Si el α -SME se utiliza en detergentes en polvo o en barra, este debe ser secado para poderse formular adecuadamente. Para la mayoría de otras aplicaciones, el metanol tendría que ser reducido a menos del 2 % (base activos). Debido a la viscosidad del producto, este tipo de procesos con manejo de la pasta de α -SME no son comunes.

2 - Metil ésteres ultra purificados

El uso de ME altamente purificados como materia prima, el cual ha sido patentado por Henkel^{52,53}, produce un color de MESA mucho más bajo antes de la neutralización. El proceso que requiere de ME ultra purificados se muestra en la Figura 2-11. La pureza de los metil ésteres comunes producen colores de MESA de alrededor de 10,000 Klett (5% en peso, filtro de 420 mm) equivalente a una absorbancia de 20. Los ME altamente purificados pueden reducir el color del MESA hasta 1,000 Klett, equivalente a una absorbancia de 2. Este color es todavía bastante oscuro, alrededor de 20 a 100 veces más oscuro que otros tipos de tensoactivos aniónicos con usos similares, así que aún se requiere de un blanqueado. El blanqueado comienza en el neutralizador donde se agrega peróxido de hidrógeno junto con un activador y la base. La reacción de blanqueado es muy lenta y requiere de 24 a 28 horas para ser completada. El proceso de ME ultra purificados es ofrecido comercialmente por Ballestra SpA bajo licencia de Henkel. La utilización de este proceso requiere del ME patentado.

El proceso de ME ultra purificados tiene limitaciones similares a las del proceso de blanqueado en dos etapas. Una vez más, una pequeña cantidad de metanol, < 5 % (base activos), tiene que ser adicionada antes de la neutralización para limitar la formación de di-sal. Una cantidad adicional de metanol será liberada durante la neutralización cuando se forma la di-sal, resultando un producto que tiene una cantidad residual de alcohol de 1% a 2% con aproximadamente el 20% de di-sal. La forma del producto será otra vez una pasta de bajos activos (35%) o una pasta de muy alta viscosidad con 60% de activos. Como en el proceso anterior, las formulaciones de detergente en polvo o en barra

requieren de una etapa adicional de secado, y las aplicaciones donde el metanol residual no es aceptable requerirán de una etapa de remoción de este alcohol.

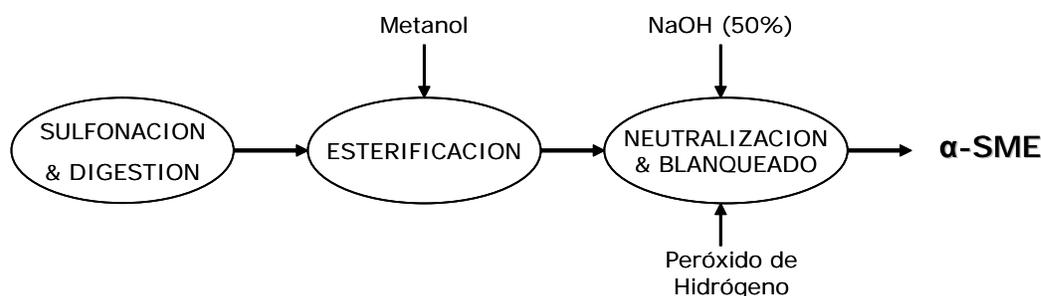


Figura 2-11. Diagrama de proceso de metil ésteres ultra-purificados

3 - Proceso de re-esterificación

El proceso de re-esterificación se muestra en la Figura 2-12. En este proceso, el MESA proveniente de la digestión, se mezcla con metanol y peróxido de hidrógeno en una etapa simultánea de re-esterificación y blanqueado que genera una reacción exotérmica que se controla entre 80 y 100°C. En esta etapa, comúnmente se agrega de 30 a 40% en peso de metanol (con base en los activos de MESA) y de 1 a 4 % en peso de H₂O₂ (base activos de MESA). Esta etapa requiere de 1.5 a 2 horas. La presencia de este exceso de metanol permite un efecto óptimo de blanqueado y que la re-esterificación se lleve a cabo efectivamente, limitando la producción de di-sal además de reducir significativamente la viscosidad de la mezcla, lo que mejora el mezclado y transferencia de calor durante esta etapa y las posteriores. Por lo tanto, esta etapa combinada representa una mejora e innovación desde el punto de vista de calidad.

El MESA blanqueado es posteriormente dirigido hacia el neutralizador, donde se neutraliza con NaOH (50% en agua) en un circuito de neutralización que se mantiene a 50-55°C. La presencia de un exceso de metanol durante la etapa de neutralización reduce la viscosidad del producto neutralizado de una pasta muy viscosa a un líquido bajo en viscosidad. Esta reducción en la viscosidad mejora el mezclado lo que elimina puntos de altos pHs locales que ocasionarían la formación de la di-sal. Además, la presencia de alcohol inhibe la hidrólisis así que el nivel de di-sal es reducido considerablemente. Esto permite la obtención de altas concentraciones de producto

neutralizado (α -SME). El producto neutralizado continúa hacia una etapa donde el metanol es vaporizado y reutilizado.

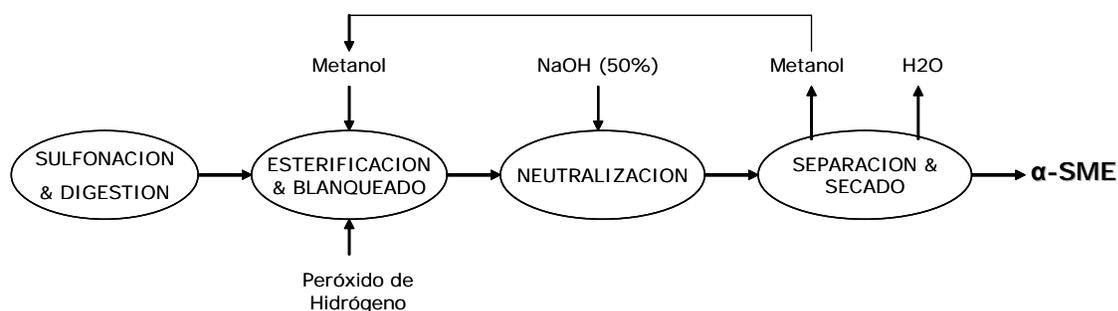


Figura 2-12. Diagrama de proceso de re-esterificación

El α -SME obtenido es un producto de alta concentración, 60-80% en activos, y con un nivel muy bajo de di-sal (menor al 6%)

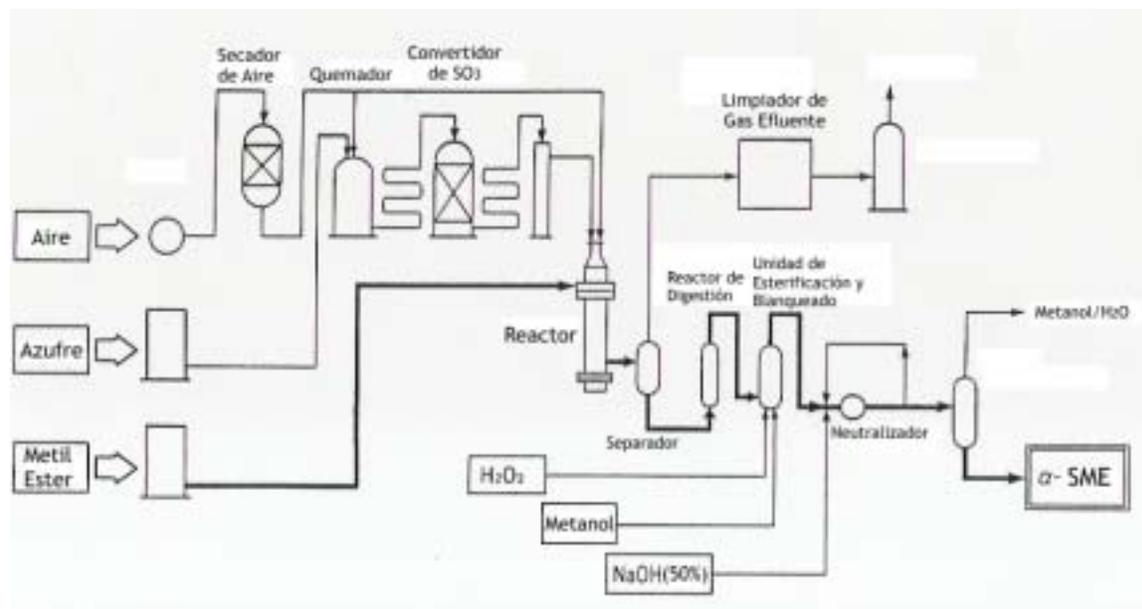


Figura 2-13. Proceso de re-ésterificación utilizado por Lion Corporation.

Este tipo de proceso está disponible comercialmente y es utilizado por Lion Corporation^{50,51,54} (Figura 2-13) y ofrecido por Chemiton Corporation^{27,55-57}. El proceso ofrecido por Chemiton utiliza para la etapa combinada de blanqueado, un equipo no metálico, alegando un blanqueado más eficiente con este tipo de equipos en comparación con equipos metálicos.

4 - Proceso de re-esterificación-neutralización-blanqueado

Un proceso alternativo a los descritos anteriormente ha sido desarrollado recientemente por Lion Corporation^{58,59}. La Figura 2-14, muestra el diagrama esquemático de este proceso. En este proceso, el MESA proveniente de la digestión es re-esterificado con metanol y posteriormente neutralizado con NaOH para obtener el producto neutralizado (α -SME). Subsecuentemente, el α -SME experimenta una etapa de blanqueado con peróxido de hidrógeno. Ya que el blanqueado se realiza sobre el producto neutralizado, se espera que la reacción ocurra en condiciones más suaves comparada con el proceso anterior. Este proceso permite un uso de metanol mucho menor, una décima parte respecto al proceso anterior, lo que disminuye el potencial de riesgo en planta y permite que el proceso de recuperación y purificación de metanol pueda ser eliminado. Adicionalmente, es importante mencionar que para obtener un color mucho más claro del MESA, este proceso incorpora un “agente mejorador de color” no citado.

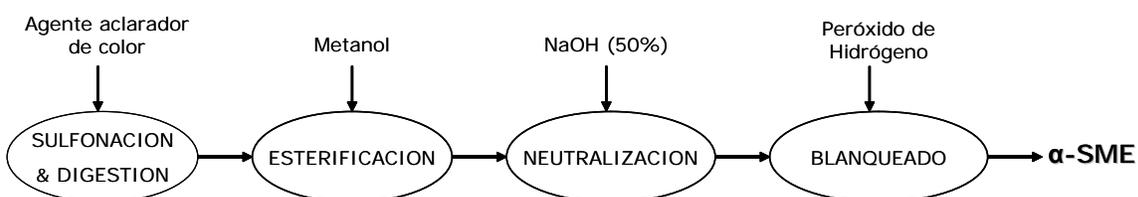


Figura 2-14. Diagrama de proceso de re-ésterificación/neutralización/blanqueado

Este proceso permite la obtención de α -SME de color aceptable y concentración alta (60-75%), con una baja formación de di-sal (3-4%), y con un alto nivel de sulfonación del MESA (98-99%). El α -SME puede ser obtenido en pasta o en diferentes formas secas (escamas y polvo)

Comparación de procesos

El criterio de comparación de los diferentes procesos descritos será la calidad del producto final así como las implicaciones en el costo de manufactura. La calidad se relaciona con la forma del producto y sus características fisicoquímicas, que afectan su aplicación.

Los α -SME tienen una estabilidad hidrolítica pobre a pHs altos comparados con otros tensoactivos aniónicos. En formulaciones donde el α -SME se mezcla con productos de alto pH bajo condiciones acuosas, el α -SME hidrolizará casi completamente hacia la di-sal. Por ejemplo, cuando se utiliza el α -SME en un producto que requiere una etapa de secado por aspersión (proceso común para productos en polvo), la formación de di-sal durante la etapa de secado es alta, y el producto resultante tiene una pobre estabilidad. La Tabla 2-C, muestra un ejemplo de esta estabilidad.

Tabla 2-C. Hidrólisis de α -SME durante secado por aspersión

Tiempo	Inicial	Después de secado	Después de 1 mes	Después de 2 meses
Contenido de Di-sal	4.4%	33%	89%	98%

La formulación de productos en polvo o barra requiere de α -SME lo más seco posible para minimizar la hidrólisis durante la formulación y almacenaje. El proceso 3, descrito anteriormente, incluye una etapa de eliminación del metanol por lo que contiene inherentemente una etapa de secado ya que al remover el metanol se remueve simultáneamente el agua, y el α -SME se obtiene en forma seca. Los procesos 1 y 2 requieren de una etapa adicional de secado, pues no esta incluida, si se requiere obtener α -SME secos. El proceso 4, aunque puede no incluir una etapa de recuperación de metanol, permite también la obtención de productos secos.

La calidad final del α -SME obtenido en los diferentes procesos puede ser medida por diferentes índices. La posible formación de sensibilizadores de la piel debido al uso de blanqueado con halógeno es un problema únicamente del proceso 1²⁷. Estos agentes sensibilizadores de la piel se forman al reaccionar compuestos olefínicos con halógeno. La sulfonación de α -SME involucra la formación de compuestos olefínicos debido a la oxidación de carbón por el SO₃. La subsiguiente formación de olefin sulfonatos, abre entonces la posibilidad de reacciones con el hipoclorito para formar sultonas, compuestos potencialmente sensibles a la piel. Otros parámetros importantes de calidad en los α -SME incluyen el aceite libre en el producto, el nivel de di-sal, el color del producto y la presencia residual de los agentes de blanqueado (H₂O₂) y metanol.

La cantidad residual de aceite libre en el producto es esencialmente una función de las condiciones de sulfonación y sería similar para todos los procesos. Los otros índices de calidad están resumidos en la Tabla 2-C. La di-sal, el color y el metanol residual se expresan en base a los activos.

Tabla 2-D. Comparación de la calidad del α -SME en los diferentes procesos.

Proceso	Di-sal (% base activos)	Metanol residual (% base activos)	Color Klett (5% activos)	Blanqueador residual
Blanqueo 2 etapas	15% - 30%	1% - 2%	100 - 200	Si
ME Ultra purificados	15% - 30%	1% - 2%	100 - 200	Si
Re-esterificación	3% - 6%	< 0.2%	20 - 100	No
Re-esterificación /Neut./Blanqueado	3% - 6%	< 0.2%	ND	No

ND= No disponible

El contenido de di-sal para los dos primeros procesos es en mayor parte función de cuanto metanol se agrega al MESA antes de la neutralización. Para niveles altos de adición de metanol, el nivel de di-sal será menor pero el metanol residual será más alto. Si se incorpora un proceso de secado y/o remoción de metanol en los primeros dos procesos, los niveles de metanol residual serán similares para todos los procesos, pero el contenido de di-sal seguirá siendo mayor en éstos. Además de ser un índice de calidad, el contenido de di-sal tendrá un efecto sustancial sobre la economía del proceso. Un mayor contenido de di-sal requerirá de un mayor consumo de ME para producir un α -SME de igual desempeño. El resultado neto será un incremento en el costo por ingrediente activo. Aunque cabe mencionar que en ciertas aplicaciones específicas, el contenido de di-sal puede favorecer algunas propiedades como será discutido posteriormente.

El color del α -SME tiene una gran influencia en lo apropiado que pueda ser el producto para un gran número de aplicaciones cuando se compara con otros tensoactivos aniónicos disponibles comúnmente. En general, los α -SME más claros serán aún más oscuros que los AS y AES, pero serán comparables al de muchos alquil bencen sulfonatos (LAS). Los α -SME con los intervalos más altos de color, para los dos primeros procesos,

parecerán mucho más oscuros que tensoactivos aniónicos típicos, y pueden no ser apropiados para productos finales muy sensibles al color. El color del producto en el proceso 4 es aún menor que el color obtenido en el proceso 3. Aunque los datos de intervalo de color para el proceso 4 no están disponibles (Tabla 2-D)

En cuanto al blanqueado, los primeros dos procesos requieren un blanqueado de más de 24 horas para alcanzar el color deseado, mientras que el proceso 3 y 4 requieren solamente entre una y dos horas de residencia para el blanqueado. El blanqueador residual puede ser un problema para los productos de cuidado personal. Los procesos 1 y 2 contienen un porcentaje residual del blanqueador utilizado mientras que en los procesos 3 y 4 se incluye una etapa de proceso en donde el blanqueador residual puede ser controlado hasta cero si es requerido.

Por otra parte, el bajo costo de las materias primas (ME) tiene un claro impacto sobre el costo de manufactura. Los procesos 1, 3 y 4 están diseñados para usar ME de bajo costo y disponibles comúnmente. El proceso adicional requerido para obtener ME ultra puros, en el proceso 2, añade un costo significativo al proceso de manufactura y por lo tanto tienen un gran impacto en el costo de producción de α -SME. La Tabla 2-E ilustra los requerimientos típicos de ME para los cuatro procesos.

Tabla 2-E. Requerimientos comunes de la materia prima (ME) para la fabricación de α -SME.

Especificación	Proceso 1	Proceso 2	Proceso 3	Proceso 4
Valor de Iodo (IV)	< 0.5	< 0.05	< 1.0 (<0.5 comunmente)	ND
Compuestos Hidroxílicos	< 0.5 %	< 0.05%	< 0.5%	< 0.5%
Acido carboxílico	forma jabón	forma jabón	forma α -SME	ND

ND= No disponible

Las cuatro tecnologías disponibles comercialmente en la actualidad difieren en muchos aspectos significativos. Para la mayoría de las aplicaciones, la tecnología de blanqueado en dos etapas no será apropiada. El proceso de ME ultra purificados requiere de ME con condiciones muy específicas para obtener un α -SME con color aceptable, lo que añade un costo significativo de manufactura. El desarrollo de tecnologías de blanqueado (para

los procesos 3 y 4) con peróxido de hidrógeno capaces de blanquear un MESA muy oscuro hasta colores claros, permiten la producción de sulfonatos de alta calidad a partir de ME disponibles comúnmente a nivel comercial. El costo total de manufactura en estos dos procesos, es disminuido debido a que se minimiza el costo del ME. El α -SME obtenido es un producto de buena calidad en donde el sub-producto no deseado comúnmente, la di-sal, es significativamente bajo. El color del α -SME obtenido en estos procesos es el menor que se puede obtener en la actualidad. La combinación resultante de bajo costo y alta calidad ofrece el valor necesario para hacer de los α -SME un tensoactivo comercial exitoso.

2.3 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS

2.3.1 Solubilidad, Temperatura Krafft y Concentración Micelar Crítica (CMC)

La solubilidad de los tensoactivos iónicos depende de su carácter hidrofílico e hidrofóbico. La solubilidad de los α -SME, al igual que todos los tensoactivos iónicos, incrementa al incrementar la temperatura y al disminuir la cadena hidrofóbica. El incremento en el largo de la cadena hidrofóbica aumenta la tendencia hidrofóbica de la molécula dando lugar a una menor solubilidad y generando por lo tanto un aumento en la temperatura Krafft.

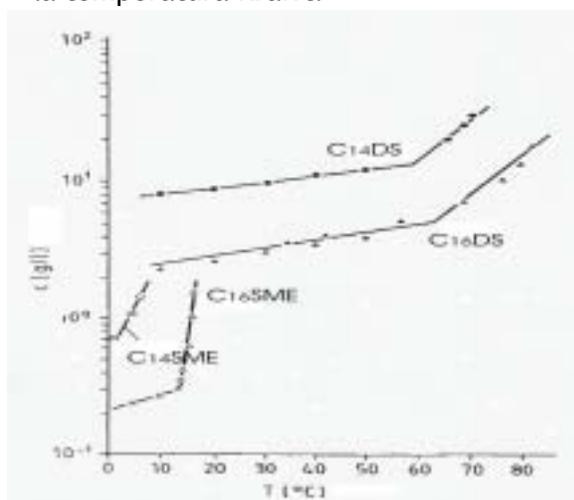


Figura 2-15. Concentración vs Temperatura para α -SME y di-sales.

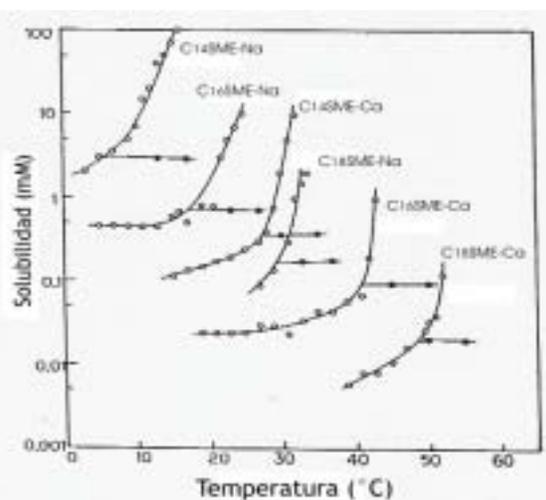


Figura 2-16. Curvas de solubilidad y CMC para diferentes α -SME. Las concentraciones de las sales de calcio están representadas como α -SME -1/2Ca

En las Figuras 2-15 y 2-16 se muestran las curvas de solubilidad y CMC como función de la temperatura para diferentes α -SME. Las curvas de solubilidad muestran un punto de quiebre bastante definido a partir del cual la solubilidad incrementa considerablemente como resultado de la formación de micelas. Este punto corresponde tanto a la temperatura Krafft como a la CMC. Es importante resaltar que por debajo de la temperatura Krafft, los tensoactivos nunca alcanzan la CMC y por lo tanto sus propiedades superficiales se ven limitadas.

Tabla 2-F. Temperatura Krafft y CMC para α -SME y AS.

Tensoactivo (Nombre)	Tensoactivo (Simbología)	Temperatura Krafft (°C)	CMC (Mm)
Alfa sulfo metil miristato de sodio	C ₁₄ SME-Na	6	2.8 (13°C)
Alfa sulfo metil palmitato de sodio	C ₁₆ SME-Na	17	0.73 (23°C)
Alfa sulfo metil estearato de sodio	C ₁₈ SME-Na	30	0.18 (33°C)
Alfa sulfo metil miristato de calcio	C ₁₄ SME-1/2Ca	28	0.66 (30°C)
Alfa sulfo metil palmitato de calcio	C ₁₆ SME-1/2Ca	41	0.19 (45°C)
Alfa sulfo metil estearato de calcio	C ₁₈ SME-1/2Ca	49	0.042 (50°C)
Lauril Sulfato de Sodio	C ₁₂ AS-Na	8	8.0 (25°C)
Miristil Sulfato de Sodio	C ₁₄ AS-Na	25	2.6
Palmitil Sulfato de Sodio	C ₁₆ AS-Na	34	0.66 (50°C)
Lauril Sulfato de Calcio	C ₁₂ AS-1/2Ca	50	2.4 (55°C)
Miristil Sulfato de Calcio	C ₁₄ AS-1/2Ca	71	0.68 (71°C)
Palmitil Sulfato de Calcio	C ₁₆ AS-1/2Ca	85	_____

En la Tabla 2-F se muestran los valores de CMC y temperatura Krafft para diferentes α -SME así como para algunos AS^{60,20}. La solubilidad y CMC disminuyen con el aumento en la cadena hidrofóbica y con el cambio en el contra-ión de sodio a calcio. La temperatura Krafft aumenta conforme se incrementa el largo de la cadena hidrofóbica. La temperatura Krafft de los α -SME es menor en comparación con AS con el mismo número de carbonos en la cadena hidrofóbica. Por otro lado, el incremento en la temperatura Krafft para los α -SME, cuando el contra ión se cambia de sodio a calcio, es menor que el existente en los AS. La mayor solubilidad de los α -SME se debe a una mayor tendencia

hidrofílica de la porción polar de la molécula. Además, el grupo metilo en el α -SME también puede considerarse como una pequeña cadena hidrofóbica adjunta, y es conocido que una ramificación en la cadena hidrofóbica conduce a una disminución en la temperatura Krafft.

Las di-sales son más hidrofílicas que sus correspondientes α -SME debido a la existencia de dos grupos polares en su molécula, lo que se aprecia en la mayor solubilidad de sus moléculas individuales, previo a la formación de micelas (Fig. 2-15)⁶¹. En lo que se refiere a la formación de micelas, las di-sales requieren más trabajo que los α -SME para contrarrestar la repulsión eléctrica de sus grupos polares, y en consecuencia, sus temperaturas Krafft y sus CMC son mucho mayores a aquellas de sus correspondientes α -SME. Por lo tanto, a partir de la formación de micelas, la solubilidad de los α -SME es mucho mayor que la de sus correspondientes di-sales, de tal manera que a bajas temperaturas las di-sales son más solubles, y a temperaturas más altas son menos solubles que los α -SME (fig. 2-15).

En la Tabla 2-G se muestran valores de solubilidad para algunas di-sales^{33,42}. Se aprecia que la solubilidad disminuye conforme se incrementa el largo de cadena y aumenta conforme aumenta la temperatura.

Tabla 2-G. Solubilidad de di-sales.

Tensoactivo (Nombre)	Tensoactivo (Simbología)	Solubilidad @25°C en agua, %	Solubilidad @40°C en agua, %
Alfa sulfo laurato de di-sodio	C ₁₂ DS	4.3	7.4
Alfa sulfo miristato de di-sodio	C ₁₄ DS	1.5	1.5
Alfa sulfo palmitato de di-sodio	C ₁₆ DS	0.25	0.45
Alfa sulfo estearato de di-sodio	C ₁₈ DS	0.1	0.14

Las mezclas de homólogos de α -SME y di-sales tienen efectos diferentes en la solubilidad en comparación con los componentes puros. Mezclas apropiadas de α -SME son más solubles que sus componentes puros (Fig. 2-17 y 2-18), mientras que las di-sales se comportan de manera opuesta (Fig. 2-19).

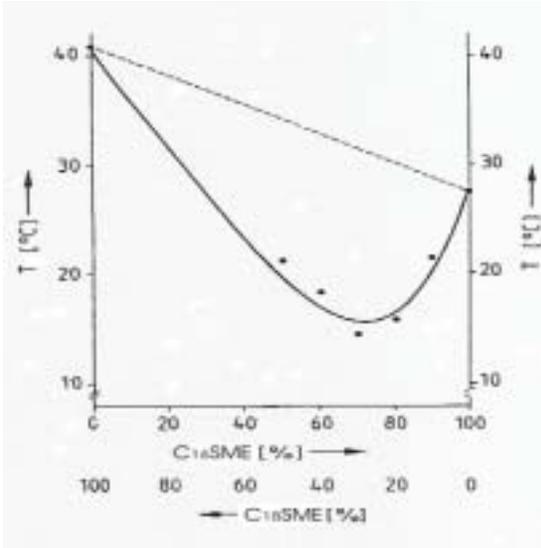


Fig 2-17. Temperatura de solubilidad de soluciones acuosas de α -SME para diferentes relaciones $C_{16}SME/C_{18}SME$.

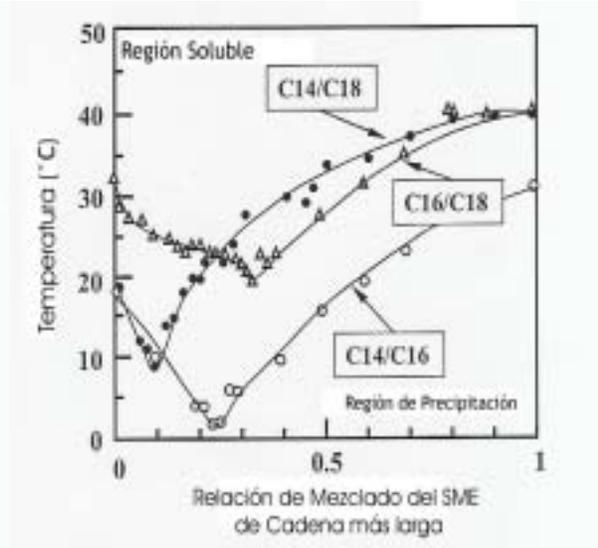


Fig 2-18. Solubilidad para sistemas de dos componentes de α -SME en soluciones acuosas al 1% en peso.

En la Figura 2-17 se muestran las temperaturas para las cuales cierta cantidad de tensoactivo es disuelta por encima de la CMC⁶¹. Para mezclas de $C_{16}SME$ y $C_{18}SME$, la solubilidad alcanza su máximo (temperatura de solubilidad en el mínimo) con una relación 7:3. En la Figura 2-18, se muestran las temperaturas de solubilidad para diferentes combinaciones de α -SME en soluciones al 1% en peso⁵⁸. Para cada sistema de dos componentes se encuentra un punto de solubilidad máxima bajo la relación apropiada. En conclusión, combinaciones apropiadas de α -SME presentan una mayor solubilidad que la de sus componentes puros.

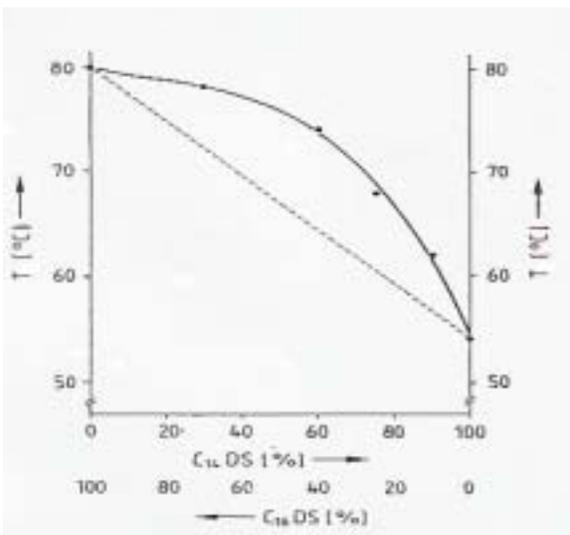


Figura 2-19. Temperatura de solubilidad de soluciones acuosas de di-sal para diferentes relaciones $C_{14}DS/C_{16}DS$.

En lo que se refiere a las di-sales, las combinaciones de estas tienen un comportamiento diferente. Para un sistema $C_{16}DS/C_{18}DS$, la temperatura de solubilidad de cualquier combinación es mayor a la de sus componentes individuales⁶¹, comportándose así, de manera contraria a los α -SME (Fig. 2-19).

Para todos los tensoactivos la CMC es un parámetro de gran interés. Los valores de CMC de los α -SME son comparables a los de otros tensoactivos aniónicos con el mismo largo de cadena de carbono. En la Tabla 2-F se aprecian los valores de CMC para diferentes α -SME y para AS⁶⁰. La CMC disminuye con el aumento en el largo de cadena de carbono, comportamiento característico de los tensoactivos aniónicos. Comparados con los AS, los α -SME con el mismo número de carbonos en la cadena hidrofóbica tienen una CMC menor porque el grupo metilo contribuye a la formación de micelas.

Los valores de CMC mostrados en la Tabla 2-F concuerdan aproximadamente con resultados reportados por Schwuger⁶², aunque en algunos casos difieren de resultados reportados previamente por Stirton⁴¹⁻⁴³ en el principio de las investigaciones con α -SME.

Cuando se grafica el logaritmo de la CMC contra el número de carbonos en la cadena hidrofóbica se aprecia una buena linealidad (Figs. 2-20 y 2-21). En la Figura 2-20 se encuentran representados valores para α -SME y AS⁶⁰.

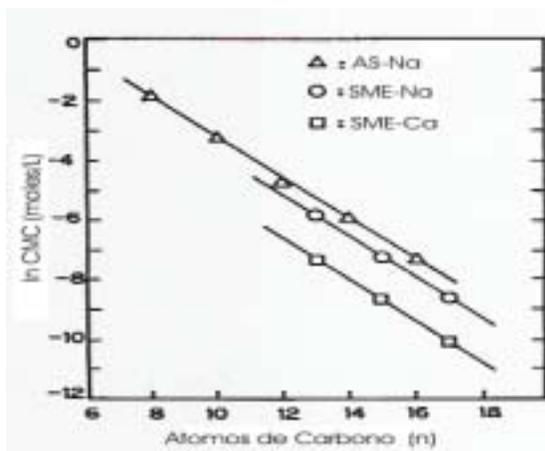


Fig 2-20. Relación entre el logaritmo de la CMC y el número de átomos de carbono en la cadena hidrofóbica. El número de átomos de carbono fue graficado de acuerdo con las siguientes estructuras. AS: $C_nH_{2n+1}OSO_3M$; α -SME: $C_{n-1}H_{2(n-1)+1}CH(SO_3M)COOCH_3$. Donde M: Na, Ca

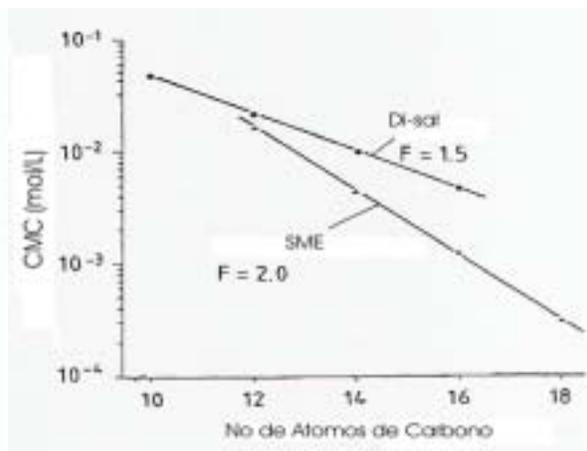


Fig 2-21. CMC como función del número de átomos de carbono en la cadena hidrofóbica para α -SME y di-sales. (T= 60°C)

El logaritmo de la CMC de los α -SME así como de sus respectivas di-sales, obtenidos por mediciones de conductividad eléctrica se muestra en la Figura 2-21 como función del número de átomos de carbono en la cadena hidrofóbica⁶¹. Por cada grupo CH₂ adicional, la CMC disminuye por un factor constante. Para los α -SME este factor es de 1.95, el cual corresponde aproximadamente al valor de 2.0 reportado para AS. Para la di-sal, el factor es de 1.5, mucho menor a los valores de α -SME y AS. Se puede apreciar que los valores de CMC para las di-sales son más altos que los de los α -SME, lo que concuerda con resultados de tensión superficial y solubilidad que serán mostrados más adelante.

La razón por la cual las di-sales tienen valores de CMC más altos que los α -SME y AS, es la presencia de dos grupos polares. Durante la formación de micelas en los tensoactivos iónicos, existe una repulsión eléctrica de los grupos polares, y esta repulsión eléctrica es mayor en las di-sales por lo que la formación de micelas se ve desfavorecida.

En la presencia de electrolito con una concentración constante, la CMC disminuye por un factor de 3.16 cuando la cadena hidrofóbica se incrementa por un grupo CH₂ (Fig. 2-22)⁶².

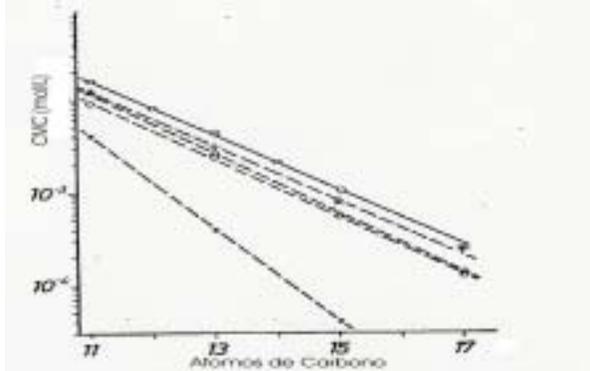


Figura 2-22. CMC como función del número de átomos de carbono en la cadena hidrofóbica del α -SME. Métodos: O: tensión superficial; +: conductividad; Δ : solubilización de pigmento; X: solubilidad (todos ellos sin la presencia de electrolito); \bullet : tensión superficial con una concentración de electrolito constante de 5×10^{-2} mol/L.

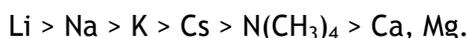
En la Tabla 2-H se muestran los valores de CMC para diferentes tensoactivos comerciales así como para diferentes combinaciones de estos^{28,63}. El ALPHA-STEP® MC-48 es un α -SME comercial producido por Stepan Company. Este producto es un α -SME con un largo de cadena hidrofóbica con un promedio de 13.6 átomos de carbono (C_{13.6}SME). Este producto comercial es en realidad una combinación de α -SME junto con una cantidad menor de di-sal. La relación entre α -SME/DS es en promedio de 7:1. Comparado con tensoactivos aniónicos tradicionales, el C_{13.6}SME muestra excelentes propiedades superficiales. En lo que respecta a la CMC, el C_{13.6}SME tiene una CMC menor comparado

con los tensoactivos comerciales C₁₂AS, C₁₂AES-3EO, y C_{11.4}LAS. Además, muestra un efecto sinérgico en la reducción de la CMC al combinarse en una relación 1:1 con C₁₂AS y C₁₂AES-3EO.

Tabla 2-H. CMC de algunos tensoactivos y combinaciones de los mismos

Tensoactivo	CMC (mg/L)	Tensoactivos (Mezcla 1:1)	CMC (mg/L)
C _{13.6} SME	120		
C _{11.4} LAS	156	C _{13.6} SME + C _{11.4} LAS	137
C ₁₂ AS	127	C _{13.6} SME + C ₁₂ AS	80
C ₁₂ AES-3EO	125	C _{13.6} SME + C ₁₂ AES-3EO	105

La incorporación de iones de calcio y magnesio como contra-ión tienden a reducir apreciablemente la CMC de los tensoactivos aniónicos. Generalmente entre más grande sea la polaridad y la valencia del ión, mayor será la disminución en la CMC. El orden común en que los contra-iones tienden a reducir la CMC es el siguiente:



Sin embargo, al mismo tiempo que reducen la CMC, aumentan la temperatura Krafft del tensoactivo considerablemente, como se cito anteriormente y se muestra en la Tabla 2-F. Los α -SME no son la excepción a este efecto, y la presencia de Ca y Mg reduce apreciablemente la CMC. En la Tabla 2-F se aprecia la reducción de la CMC al cambiar el contra ión de sodio a calcio en algunos α -SME, y en la Tabla 2-I, se aprecia el efecto en la reducción de la CMC del C_{13.6}SME comercial con la introducción del ión magnesio ya sea como contra-ión o como sal inorgánica (MgCl₂·6H₂O)⁶⁴.

Tabla 2-I. Efecto del ión magnesio en la CMC del C_{13.6}SME comercial.

Tensoactivo	CMC (mg/L)
C _{13.6} SME-Na	120
C _{13.6} SME-Mg	23
C _{13.6} SME-Na + 3%MgCl ₂ ·6H ₂ O	35

2.3.2 Tensión Superficial

En lo que se refiere a la tensión superficial, en la Figura 2-23 se muestran las curvas de tensión superficial contra concentración para el C₁₆-SME y C₁₆-DS, así como para dos mezclas diferentes SME/DS⁶¹. La concentración a partir de la cual el valor de tensión superficial permanece constante corresponde a la CMC. En la Fig. 2-23 se puede apreciar que la CMC aumenta con el incremento en la concentración de di-sal. Por debajo de la CMC de la di-sal, el α -SME tiene una mayor actividad superficial (reduce en mayor grado la tensión superficial). Por encima de la CMC de la di-sal, sucederá lo contrario y la di-sal tendrá una mayor actividad superficial al reducir en mayor grado la tensión superficial.

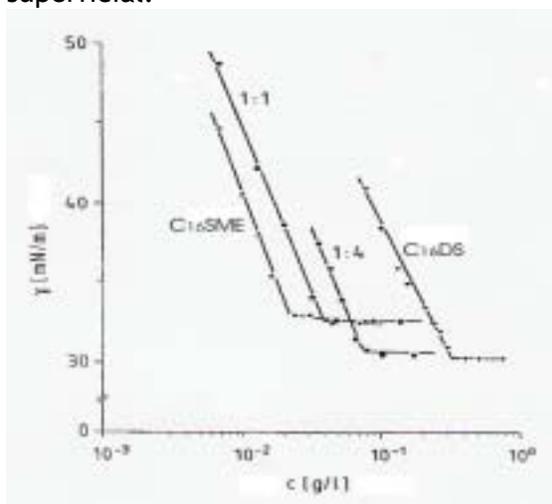


Fig 2-23. Tensión superficial (γ) como función de la concentración (c) para diferentes relaciones C₁₆SME/C₁₆DS. (T=60°C; 4 g/L Na₂SO₄)

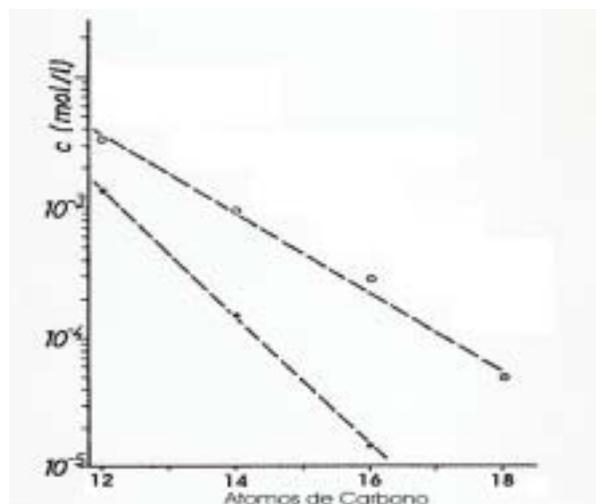


Fig. 2-24. Concentración para la cual diferentes α -SME dan un valor de tensión superficial de 45 dinas/cm como función del número de átomos de carbono en la cadena hidrofóbica (o: sin electrolito; ●: con una concentración de electrolito constante de 5×10^{-2} mol/L)

En la Figura 2-24 se muestran los valores de concentración de α -SME para los cuales se alcanza un valor de tensión superficial de 45 dinas/cm⁶². Se puede apreciar la influencia del número de carbonos en la cadena hidrofóbica sobre la tensión superficial. En este caso se obtiene un factor de disminución de la concentración de 2.01 unidades por cada grupo adicional CH₂, y un factor de 3.1 cuando se tiene una cantidad de electrolito constante. Estos valores concuerdan bastante con los factores obtenidos para el cambio en la CMC, lo que quiere decir que la contribución de energía de cada grupo CH₂ es la misma tanto para que el tensoactivo sea transferido a la interfase como para la formación de micelas.

La tensión superficial e interfacial de algunos α -SME y di-sales se aprecian en la Tabla 2-J⁴¹⁻⁴³. Se pueden observar tensiones superficiales más altas para las di-sales, resultados que no son sorprendidos si tomamos en cuenta que a estas condiciones las di-sales se encuentran tanto debajo de su CMC como por debajo de su temperatura Krafft. En el caso de los α -SME, se debe tomar en cuenta que el C₁₈SME, a estas condiciones, se encuentra por debajo de su temperatura Krafft.

Tabla 2-J. Tensión superficial para algunos α -SME y di-sales

Tensoactivo	Tension Superficial @ 25°C	
	@ 0.1 % en peso	@ 0.2 % en peso
C ₁₄ SME	-	39.9
C ₁₆ SME	40.4	39.0
C ₁₈ SME	39.7	39.0
C ₁₂ DS	69.3	-
C ₁₄ DS	62.8	-
C ₁₆ DS	44.3	-

En lo que se refiere a productos comerciales, en la Tabla 2-K se muestra la efectividad en la reducción de la tensión superficial en la CMC (Π_{CMC}) de diferentes tensoactivos, como la diferencia entre la tensión superficial del agua (72.4 dyn/cm) y la tensión superficial del tensoactivo en su CMC^{28,63}. En este caso, el C_{13.6}SME y el C₁₂AES-3EO muestran la mayor eficiencia, mientras que el C₁₂AS y el C_{11.4}LAS disminuyen en menor grado la tensión superficial en su CMC. La combinación de C_{13.6}SME con estos dos últimos en una relación 1:1 ayuda a disminuir la tensión superficial en un valor aproximadamente intermedio.

Tabla 2-K. Efectividad en la reducción de la tensión superficial de diferentes tensoactivos comerciales.

Tensoactivo	Π_{CMC} (dyn/cm)	Tensoactivos (Mezcla 1:1)	Π_{CMC} (dyn/cm)
C _{13.6} SME	41.1		
C _{11.4} LAS	28.1	C _{13.6} SME + C _{11.4} LAS	36.6
C ₁₂ AS	28.4	C _{13.6} SME + C ₁₂ AS	34.2
C ₁₂ AES-3EO	42.0	C _{13.6} SME + C ₁₂ AES-3EO	41.0

Π_{CMC} : Diferencia entre la tensión superficial del agua (72.4 dyn/cm) y la del tensoactivo en su CMC

2.3.3 Características Micelares

El número de agregación micelar así como el tamaño de las micelas son parámetros importantes para expresar las propiedades fisicoquímicas de las soluciones de tensoactivos. A partir de mediciones de dispersión de la luz, se han determinado las masas moleculares de las micelas de diferentes α -SME, obteniéndose con ello los números de agregación de éstas⁶⁰. Las masas moleculares micelares, y números de agregación de diferentes α -SME en diferentes soluciones acuosas se muestran en la Tabla 2-L.

Tabla 2-L. Masa molecular micelar y número de agregación para algunos α -SME.

Tensoactivo	Medio	Masa Molecular Micelar	Número de agregación
C ₁₄ SME-Na	0.01 NaNO ₃	28,000	81
	0.1 NaNO ₃	32,800	95
	0.04 NaNO ₃	41,100	119
C ₁₆ SME-Na	0.01 NaNO ₃	31,600	85
C ₁₈ SME-Na	0.01 NaNO ₃	42,500	106
	H ₂ O	32,600	96
C ₁₄ SME-1/2Ca	0.003 NaNO ₃	45,100	132
	0.01 NaNO ₃	42,200	124

El número de agregación micelar aumenta con el aumento en el largo de la cadena hidrofóbica y con el incremento en la concentración de electrolito. Esto se puede apreciar al observar los datos del C₁₄-SME cuyo número de agregación incrementa de 81 a 119 al incrementarse la concentración de electrolito de 0.01N NaNO₃ a 0.4 N NaNO₃. Por otro lado, el número de agregación del C₁₆SME es muy similar al del C₁₄SME, pero el número de agregación del C₁₈SME ligeramente mayor que el del C₁₄ o C₁₆ α -SME a 0.01N NaNO₃. El número de agregación del C₁₄SME-Ca es mayor que el C₁₄SME-Na aún en agua destilada, y también incrementa con la adición de electrolito.

La determinación del tamaño micelar puede dar una indicación de que tan bien un tensoactivo puede solubilizar grasas. Teóricamente, entre más grande es la micela, mas grasa puede incorporar dentro de la misma y por lo tanto mejor será la limpieza. Para obtener información más detallada en soluciones acuosas de α -SME, el diámetro y número de agregación de las micelas de tres diferentes tensoactivos fueron

determinados por Satsuki⁶⁵. El diámetro fue medido por dispersión de luz dinámica y el número de agregación por dispersión de luz estática (Tabla 2-M).

Tabla 2-M. Número de agregación y tamaño micelar promedio

Tensoactivo ^a	Diámetro (nm)	Número de agregación
C14-16SME	12.8	50
C10-14LAS	12.5	27
C12AS	7.5	70

^aConcentración del tensoactivo, 10 mM

Los resultados indican que el LAS y el α -SME tienen diámetros similares que fueron dos veces más grandes que los del AS. El número de agregación del α -SME fue de aproximadamente 50, el cual es mayor que aquel del LAS (27) y más pequeño que el del AS (70). Esto significa que el AS tiene pequeñas micelas densamente empacadas mientras que el LAS tiene micelas agrupadas no tan densamente. Las micelas del α -SME son intermediarias entre estos tres tensoactivos.

2.3.4 Comportamiento de Fase y Reología.

Los tensoactivos en fase acuosa a concentraciones altas, frecuentemente forman varias fases cristalinas, las cuales influyen fuertemente en las propiedades reológicas de estas soluciones. El diagrama de temperatura-concentración ha sido determinado para el C₁₂SME y C₁₆SME⁶¹. En ambos casos, a temperaturas altas, conforme la concentración de tensoactivo se incrementa, existe una transición de una solución isotrópica hacia un fase cristalina-líquida hexagonal y finalmente, a una mayor concentración de tensoactivo, existe una transición hacia un cristal-líquido laminar (Fig. 2-25a). La transición de fases de cristal (sólido) hacia cristal-líquido ocurre a temperaturas más altas aún conforme se incrementa la longitud de la cadena hidrofóbica.

Tales diagramas son típicos para tensoactivos aniónicos de cadena lineal con un grupo polar, como los jabones, alquil sulfatos, o sales de alquil trimetil amonio. Para las di-sales, las temperaturas de transición cristal hacia cristal-líquido son mucho mayores a las de los α -SME. Por ejemplo, aquella correspondiente a la di-sal de cadena relativamente corta C₁₂DS, está por arriba de los 70°C (Fig 2-25b).

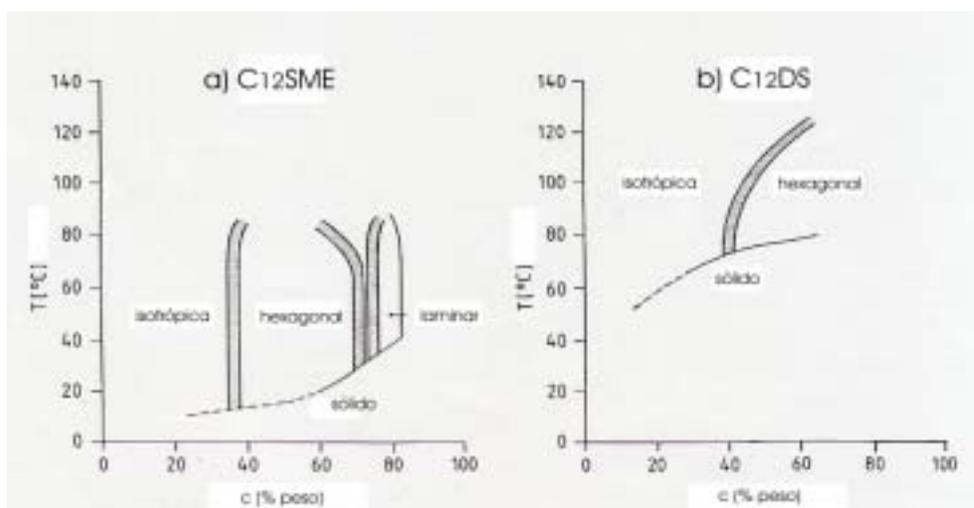


Fig. 2-25. Diagrama de fases para los sistemas a) C₁₂SME/agua, y b) C₁₂DS/agua

Las fases cristalinas-líquidas del tensoactivo difieren en su comportamiento reológico. La Fig. 2-26 muestra los resultados de las mediciones de viscosidad de mezclas C₁₆SME / agua. Puede observarse que las viscosidades más altas se encuentran en la región de la fase hexagonal, mientras que la fase isotrópica y la fase laminar son más fluidas.

La fase laminar consiste de extensas áreas macroscópicas de doble capas de tensoactivo, con una capa de agua entre ellas. El agua que se encuentra entre las doble capas facilita los procesos de deslizamiento sin distorsionar el arreglo cristalino, y es por lo tanto responsable de la viscosidad relativamente baja de esta fase. La fase hexagonal esta compuesta de micelas cilíndricas en arreglo hexagonal. Las diferentes viscosidades de cada fase juegan un papel importante en la manufactura de tensoactivos y en la formulación de productos con ciertos tensoactivos.

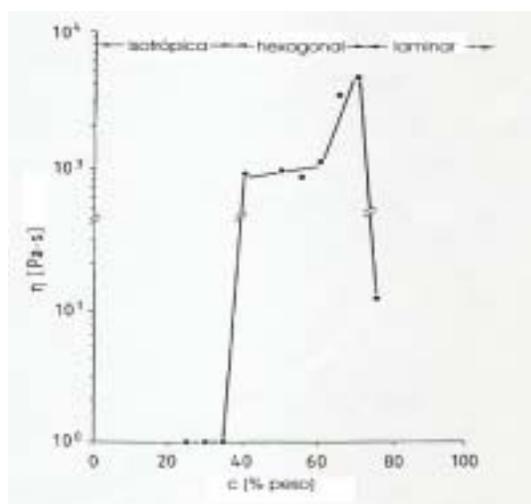


Fig. 2-26. Viscosidad (η) vs concentración (c) para el sistema C₁₆SME/agua (T=50°C)

El estudio y entendimiento del estado sólido cristalino de los tensoactivos aniónicos es de gran importancia para la evaluación del comportamiento de estos en diferentes productos, como puede ser un detergente en polvo, ya que características como la aglomeración del polvo o la rapidez de disolución de una partícula del polvo en agua están estrechamente relacionadas con las propiedades del estado sólido del tensoactivo.

Fujiwara ha investigado el estado cristalino del α -SME con respecto a su hidratación, transición de fase y adsorción y desorción de humedad, utilizando como sustancia modelo la sal de sodio del $C_{16}SME^{66}$.

El comportamiento de fase del α -SME fue estudiado por calorimetría diferencial para diferentes muestras sólidas de α -SME con diferentes humedades. Con base a los resultados obtenidos, se propone un diagrama de fase completo para el sistema $C_{16}SME$ / agua (Fig.2-27), en el cual se presentan cuatro estados cristalinos con diferente grado de hidratación (anhidro, hidrato de 2 moles, hidrato de 5 moles e hidrato de 10 moles), dos cristales líquidos (laminar y hexagonal), una solución micelar y una solución monomérica.

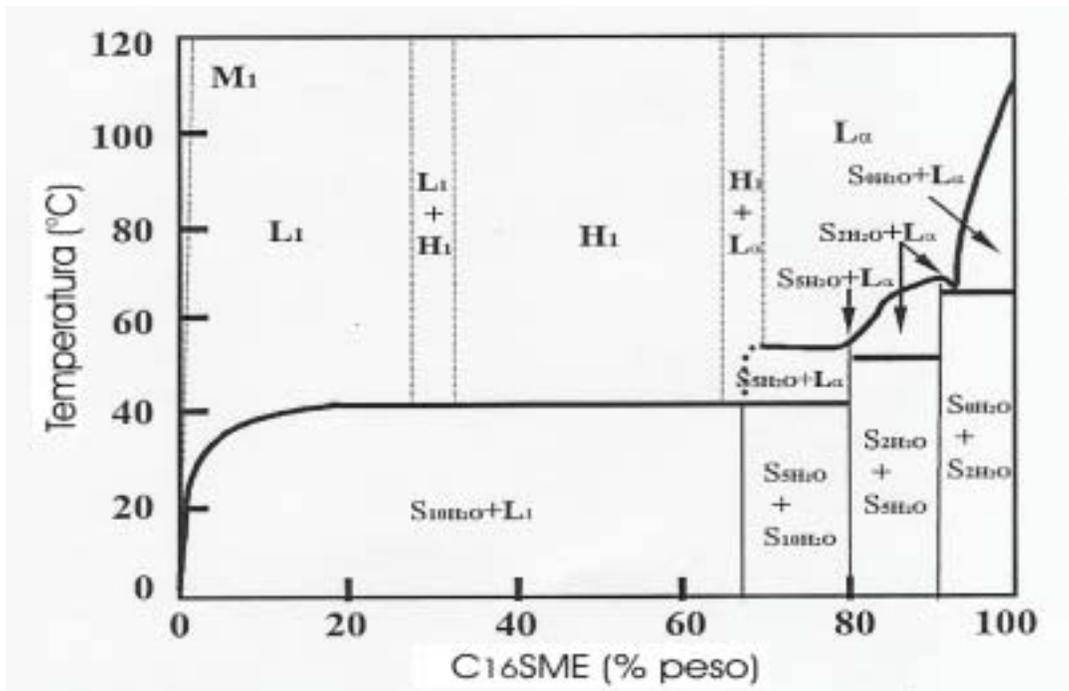


Figura 2-27. Diagrama de fase para el sistema $C_{16}SME$ / agua. S_0H_2O = SME anhidro; S_2H_2O = $SME \cdot 2H_2O$; S_5H_2O = $SME \cdot 5H_2O$; $S_{10}H_2O$ = $SME \cdot 10H_2O$; L_α = fase cristalina líquida lamina; H_1 = fase cristalina líquida hexagonal; L_1 = fase de solución micelar; M_1 = fase de solución monomérica.

Del estudio también se encontró, que a temperatura ambiente, los cristales del α -SME pueden pasar fácilmente al estado hidratado $C_{16}SME \cdot 2H_2O$ ya que este es un estado más estable. Las temperaturas de transición de fase (T_c) y las entalpías de transición de los cristales hidratados del α -SME se muestran en la Tabla 2-N. La entalpía del $C_{16}SME \cdot 2H_2O$ es la más grande de todos los cristales hidratados del α -SME, indicando que el hidrato de dos moles es posiblemente la forma más estable.

Tabla 2-N. Temperaturas de transición de fase y entalpías de los cristales anhidros e hidratados del $C_{16}SME$.

Cristal del $C_{16}SME$	T_c ($^{\circ}C$)	ΔH (KJ/mol)
$C_{16}SME$ anhidro	112	22.1
$C_{16}SME \cdot 2H_2O$	70	67.5
$C_{16}SME \cdot 5H_2O$	53	39.4
$C_{16}SME \cdot 10H_2O$	42	46.1

2.3.5 Tolerancia y Estabilidad en Aguas Duras

La solubilidad de numerosos tensoactivos aniónicos en agua es fuertemente reducida en la presencia de cationes divalentes. Existe también un incremento en la temperatura Krafft, y ya que la formación de micelas, y por lo tanto, la solubilización, solo se lleva a cabo por encima de la temperatura Krafft, los tensoactivos que son sensibles a la dureza del agua frecuentemente muestran propiedades prácticas menos favorables en ausencia de agentes secuestrantes.

Comúnmente, los tensoactivos aniónicos existentes con aplicación comercial, son sales de sodio (sodio=contra-ión). Los iones divalentes o trivalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , etc.) existentes en el agua dura, reemplazan al sodio como contra-ión del tensoactivo provocando que este sea menos soluble. En tal caso, las soluciones de tensoactivo comúnmente se vuelven turbias y con el tiempo el tensoactivo puede precipitar. Si el tensoactivo precipita, no estará disponible en la superficie y todas sus propiedades superficiales se verán afectadas, como la limpieza, humectación, generación de espuma, detergencia, etc. La estabilidad en aguas duras es por lo tanto un factor importante para que los tensoactivos puedan ser utilizados como detergentes.

La mayoría de los tensoactivos aniónicos tales como el jabón, LAS y AS no pueden ser utilizados como detergentes en aguas duras sin la presencia de un agente secuestrante, ya que rápidamente forman sales metálicas que precipitan o se separan de la solución. Sin embargo, existen tensoactivos aniónicos que muestran buena tolerancia a las aguas duras, como es el caso de los α -SME y los AES.

La tolerancia y estabilidad en aguas duras, es una propiedad característica de los α -SME. Esta resistencia y estabilidad en aguas duras se puede apreciar con facilidad cuando se compara el desempeño de diversas propiedades de los α -SME con respecto a otros tensoactivos aniónicos bajo diferentes durezas de agua. Como por ejemplo la detergencia, espumado, solubilidad, etc., parámetros donde los α -SME aumentan su desempeño, o lo disminuyen en menor grado que otros tensoactivos, conforme la dureza del agua se incrementa. Esto se observará mas adelante cuando se trate sobre estas propiedades.

La estabilidad de los tensoactivos aniónicos a la dureza del agua puede ser evaluada como la cantidad de iones divalentes (Ca, Mg) a la cual una solución de tensoactivo se vuelve pobremente soluble y conduce a una turbidez permanente de la solución. Los valores encontrados en la literatura en ocasiones son difícilmente comparables porque existen diferencias en la temperatura, concentración del tensoactivo, y en el tipo de cationes divalentes utilizados para la medición. Por ejemplo, algunas veces solo se utilizan iones de calcio como para metro de dureza (Ca^{2+}), y algunas otras, mezclas de calcio y magnesio ($\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$).

La estabilidad al calcio para los α -SME ha sido observada y determinada desde los años 60's (Tabla 2-O)⁴⁰⁻⁴³.

Tabla 2-O. Estabilidad de los α -SME a los iones de calcio.

α -SME	Estabilidad al Calcio (Ca^{++}), ppm
C14SME	> 1,800
C16SME	> 1,800
C18SME	800

Otros estudios muestran los resultados de precipitación para series homólogas de α -SME y sus di-sales (Tabla 2-P)⁶¹. Una turbidez permanente debida a la formación de

precipitados pobremente solubles, fue observada primero para el C₁₈SME a una presencia de concentraciones muy altas de Ca²⁺/Mg²⁺. Una concentración de iones divalentes de 25 mmol/L (≈900 ppm) es mucho más alta que las concentraciones comúnmente encontradas en agua de la llave (1-5 mmol/L = 50-200 ppm). Los resultados concuerdan con observaciones previamente realizadas para series homologas de otros tensoactivos aniónicos, donde se observa una reducción en la solubilidad conforme se incrementa el largo de cadena y conforme se incrementa la valencia del catión⁶⁷.

Tabla 2-P. Sensibilidad a la dureza de agua como función del largo de cadena hidrofóbica (*n*) del tensoactivo en mmol/L Me²⁺. (1 g/L de tensoactivo; Me²⁺ = Ca²⁺/Mg²⁺:5/1)

n	α-SME	Di-sal
10	> 24.5	> 24.5
12	> 24.5	3.0
14	> 24.5	0.2
16	> 24.5	< 0.1
18	23.8	*

* La solubilidad del tensoactivo en agua suave es menor de 1 g/L

Las di-sales, en contraste, son muy sensibles a la dureza del agua. Inclusive, la C₁₂DS precipita en condiciones normales de dureza encontrada en agua de la llave. Las di-sales con mayor largo de cadena forman precipitados pobremente solubles a concentraciones muy bajas de Ca²⁺/Mg²⁺. La C₁₈DS, es insoluble aún sin la adición de iones Ca²⁺/Mg²⁺, bajo las condiciones evaluadas.

En otras evaluaciones se muestra la tolerancia de diferentes tensoactivos comerciales⁶³. La Tabla 2-Q, muestra la tolerancia del C₁₂SME y C_{13.6}SME, comparada con el C₁₂AS, C_{11.4}LAS, y C₁₂AES-3EO. Tanto el C₁₂SME como el C_{13.6}SME, muestran una tolerancia equivalente a la del C₁₂AES-3EO, pero significativamente mejor que la del C₁₂AS y C_{11.4}LAS.

La baja sensibilidad de los α-SME al agua dura es impresionante. Se debe tomar en cuenta que tanto una concentración de iones divalentes Ca²⁺/Mg²⁺ de 25 mmol/L, como una concentración de CaCO₃ de 5000 ppm, son mucho mayores que las concentraciones normalmente presentes en agua de la llave (1-5 mmol/L Ca²⁺/Mg²⁺; 50-200 ppm CaCO₃).

Tabla 2-Q. Tolerancia a la dureza de agua de diferentes tensoactivos comerciales. (Máxima dureza antes de que una solución al 0.1% en activos se vuelva turbia)

Tensoactivo	CaCO ₃ (ppm)
C ₁₂ SME	> 5,000
C _{13.6} SME	> 5,000
C ₁₂ AS	10
C _{11.4} LAS	125
C ₁₂ AES-3EO	> 5,000

El mecanismo por el cual los α -SME presentan una buena tolerancia a la dureza del agua, ha sido estudiado a través del límite de precipitación para sales de calcio de α -SME⁶⁰. Los diagramas de precipitación para sistemas C₁₂AS-Na, C₁₄SME-Na, C₁₆SME-Na en presencia de iones de calcio se muestran en la Figura 2-28. Las líneas punteadas muestran condiciones normales de dureza de agua, 3-10°DH (DH= simbología alemana para expresar la dureza de agua; 1°DH= 10 ppm CaO). Los límites de precipitación fueron evaluados a los 10 min, 1 hora, 1 día, y en el estado de equilibrio, debido a que la precipitación es dependiente del tiempo. Para el C₁₂AS, el cual tiene una pobre tolerancia a la dureza del agua, se observa que su límite de precipitación a los 10 min es muy cercano al del equilibrio, indicando que la precipitación ocurre rápidamente y que el equilibrio se alcanza fácilmente. En condiciones ordinarias de lavado (tiempo de lavado 10-20 min; dureza de agua 3-10°DH), las propiedades superficiales del C₁₂AS se perderían fácilmente.

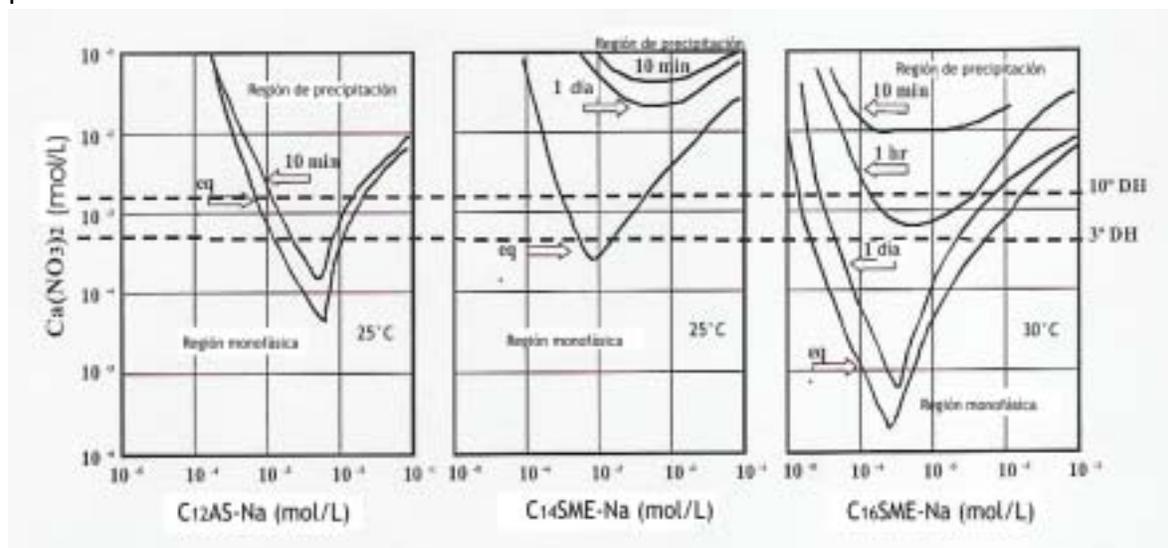


Figura 2-28. Diagramas de precipitación para sistemas de C₁₂AS-Na, C₁₄SME-Na, y C₁₆SME-Na en presencia de iones de calcio como Ca(NO₃)₂

Las regiones de precipitación en el equilibrio para el C₁₄SME y C₁₆SME llegan a expandirse en el intervalo de 3-10°DH. La región de precipitación del C₁₆SME al equilibrio es más amplia que la del C₁₄SME. Si la tolerancia a la dureza del agua del C₁₄SME y C₁₆SME, fuera determinada en la región de equilibrio, estos tensoactivos precipitarían en condiciones normales de uso. Sin embargo, las regiones de precipitación para el C₁₄SME y C₁₆SME en un periodo corto de tiempo (10 min), son mucho menores a las del C₁₂AS. Por lo tanto, para sistemas de C₁₄SME y C₁₆SME no puede ocurrir precipitación bajo condiciones prácticas de lavado. Entonces, la razón por la cual los α-SME manifiestan una buena tolerancia a la dureza del agua, podría explicarse principalmente por la baja velocidad de precipitación de las sales de calcio a temperaturas bajas (25 y 30°C).

La estabilidad de los tensoactivos aniónicos a la dureza del agua, es un parámetro importante en cuanto a las aplicaciones prácticas comerciales que estos puedan tener, debido a que alrededor del mundo las condiciones normales bajo las cuales se lleva a cabo la limpieza, incluyen durezas de agua que abarcan un amplio intervalo, dependiendo del país y de la zona. Estas durezas, varían comúnmente en un intervalo de 50 -1000 ppm. En México, por ejemplo, la población total para el año 2000 era de 97.4 millones. Tan solo el 37 % de esta población, se encuentra en regiones donde la dureza del agua varía desde 150 hasta 300 ppm, y otro alto porcentaje (30%), en regiones donde la dureza va de 300 a 500 ppm (Fig 2-29).

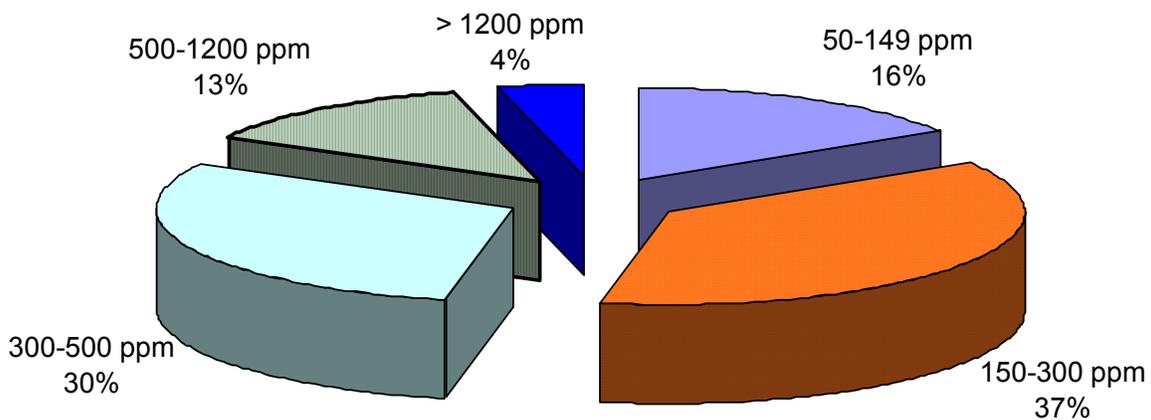


Figura 2-29. Dureza de agua de acuerdo a la población en México en el año 2000. Fuente: INEGI, Comisión Nacional del Agua

2.3.6 Poder Dispersante del Limo de Jabón.

Los α -SME se caracterizan también como excelentes dispersantes del limo de jabón. Esta propiedad esta relacionada con la habilidad que tienen estos tensoactivos para secuestrar los iones de calcio y magnesio encontrados en las aguas duras (Ca^{2+} , Mg^{2+}), como ya se ha descrito. El limo de jabón, o las sales insolubles de calcio y/o magnesio de ácidos grasos de cadena larga, se acumula por ejemplo, en los tubos, regaderas y recipientes, en la forma de nata de jabón. En lavado de ropa, el limo de jabón se puede acumular en la ropa con el tiempo, causando el oscurecimiento y maltrato de la misma.

El valor empleado para medir el poder dispersante del limo de jabón se determina a partir del método de Borghetty⁶⁸. Este método evalúa la habilidad de un compuesto para dispersar las sales metálicas insolubles de jabón. En este método se determina la cantidad, en gramos, de compuesto necesaria para dispersar completamente una solución de 100 g de oleato de sodio en agua dura; por lo que un valor bajo corresponde a una alta capacidad para dispersar el limo de jabón. La Tabla 2-R muestra el poder dispersante de limo de jabón de algunos α -SME comparados con el C_{12}LAS ⁶⁹. Se observa que los α -SME son mucho mejores dispersantes del limo de jabón que el C_{12}LAS .

Tabla 2-R. Habilidad de los α -SME y LAS para dispersar el limo de jabón.

Tensoactivo		Valor Método de Borghetty
C_{14}SME	Sulfo metil miristato	9
C_{16}SME	Sulfo metil palmitato	9
C_{18}SME	Sulfo metil estearato	9
$\text{C}_{16-18}\text{SME}$	Sulfo metil seboato	8
C_{12}LAS	Alquil Bencen Sulfonato Lineal	40

Además de las sales de sodio, las sales de calcio y magnesio de los α -SME son también buenos dispersantes del limo de jabón⁷⁰. La Tabla 2-S muestra las propiedades dispersantes de limo de jabón de diferentes α -SME con intervalos de cadena desde C_{12} hasta C_{18} , determinadas por el método de Borghetty modificado. Los valores encontrados muestran que el $\text{C}_{16}\text{SME-Na}$ es el mejor en esta propiedad entre los compuestos evaluados, mientras que el $\text{C}_{12}\text{SME-Na}$ es un pobre dispersante del limo de jabón. Las

versiones C₁₄, C₁₆, C₁₈ y C₁₆₋₁₈ del α -SME, también son buenos dispersantes del limo de jabón. Finalmente, se puede observar que no existe diferencia entre las sales de sodio con respecto a las sales de calcio, magnesio y potasio para los α -SME evaluados.

Tabla 2-S. Propiedades dispersantes del limo de jabón para diferentes α -SME.

Tensoactivo	Valor Método de Borghetty Modificado ^a
C ₁₂ SME-Na	> 50
C ₁₄ SME-Na	30
C ₁₄ SME-K	30
C ₁₆ SME-Na	25-30
C ₁₈ SME-Na	40
C ₁₈ SME-K	40
*C ₁₆₋₁₈ SME-Na	30
*C ₁₆₋₁₈ SME-K	30
*C ₁₆₋₁₈ SME-Ca	30
*C ₁₆₋₁₈ SME-Mg	30

* Base sebo (sulfo metil seboato)

a) Cantidad en gramos que tiene que ser agregada a 100 g de una mezcla con 80% de jabón base sebo y 20% de jabón base coco, para prevenir la formación de nata de jabón en agua dura.

Finalmente, en la Tabla 2-T se muestran datos generados por Stepan utilizando el mismo método de Borghetty modificado, para diferentes tensoactivos comerciales. En esta ocasión el alfa-sulfo metil seboato de sodio demuestra propiedades dispersantes del limo de jabón muy altas comparado con tensoactivos aniónicos comúnmente utilizados en la industria. Nuevamente, entre más bajo es el valor, más efectivo es el tensoactivo en esta propiedad.

Tabla 2-T. Poder dispersante del limo de jabón de algunos tensoactivos.

Tensoactivo	Valor Método de Borghetty Modificado
*C ₁₆₋₁₈ SME	22
C ₁₂ AS	> 100
C ₁₂ AES-3EO	22
C ₁₂ AES-12EO	39
C ₁₂ AES-30EO	> 100
C _{11.4} LAS	> 100
C ₁₄₋₁₆ AOS	> 100

* Base sebo

Las excelentes propiedades dispersantes del limo de jabón y tolerancia a las aguas duras presentadas por los α -SME, sugieren su utilización en todas aquellas formulaciones que contengan jabón. Es bien sabido, que el jabón se encuentra dentro de los agentes de limpieza más efectivos en agua suave, además de ser un tensoactivo muy económico. Sin embargo, la efectividad del jabón esta limitada por su baja solubilidad en agua fría y por la formación de sales insolubles de calcio y magnesio en agua dura. Estas limitaciones pueden ser contrarrestadas y dominadas por la presencia de tensoactivos como los α -SME. Los α -SME, cuando se utilizan en combinación con el jabón, actúan como excelentes solubilizantes y proporcionan un buen desempeño en limpieza aun en agua dura.

2.3.7 Estabilidad Hidrolítica

Es bien conocido que los ésteres tienden a hidrolizarse con cierta facilidad debido a la debilidad que presentan las uniones del grupo carboxílico. De aquí, que la estabilidad hidrolítica de los α -SME sea un factor importante a considerar. Los α -SME son sorpresiva e inesperadamente resistentes a la hidrólisis, especialmente en soluciones ácidas, lo que incrementa su campo de aplicación. La resistencia a la hidrólisis mostrada por los α -SME se atribuye a la presencia del grupo sulfonato junto al grupo carboxílico, que retarda el ataque en este sitio.

En la Tabla 2-U se comparan los datos de porcentaje de hidrólisis de diferentes ésteres y sulfo ésteres a dos valores de pH distintos⁷⁰. Estos valores confirman la influencia estabilizadora del grupo sulfónico adyacente al grupo carboxílico.

Tabla 2-U. Hidrólisis comparativa de diferentes ésteres a dos niveles de pH.

Tensoactivo	% de Hidrólisis (100°C, 1hr)	
	pH=9.7	pH=11.0
Metil Palmitato $\text{R}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$	100	100
α-Sulfo metil seboato de sodio $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{CH}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$	0.2	2.1
2-Sulfoetil α-sulfo palmitato disódico $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{CH}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na} \\ \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$	8.3	41.2

Algunos estudios muestran que para los α -SME, la hidrólisis alcalina es más rápida que la hidrólisis ácida^{40,42}. La hidrólisis en medio alcalino corresponde a una reacción de segundo orden, mientras que en medio ácido es una reacción de primer orden.

La Figura 2-30 es una gráfica que muestra el porcentaje de hidrólisis a diferentes pHs del C_{14} SME, el cual fue sujeto a diversas condiciones de hidrólisis alcalinas y ácidas en soluciones al 1% en activo. Se aprecia que, para las condiciones más extremas, 5hr a 100°C con reflujo, el C_{14} SME presenta una excelente estabilidad en un intervalo de pH de 5.5 a 9.0⁷⁰.

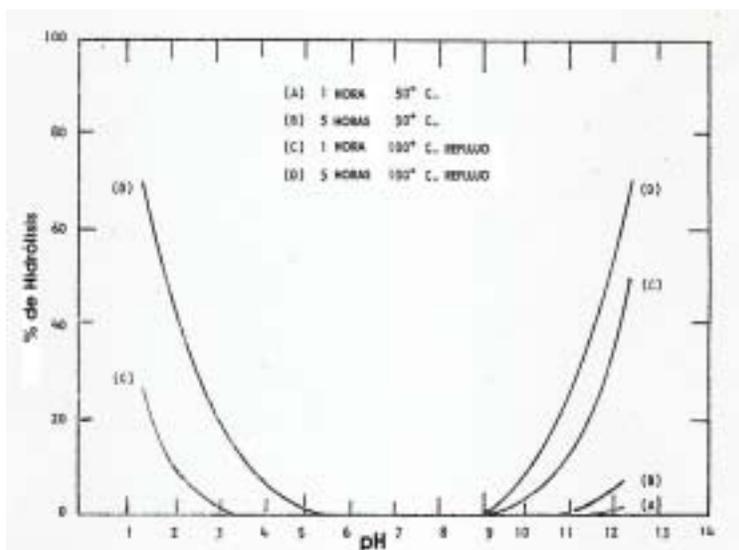


Figura 2-30. Hidrólisis del C_{14} SME para soluciones al 1.0% en activos en ácido sulfúrico e hidróxido de sodio.

Otros estudios de hidrólisis con el α -SME derivado del aceite de semilla de palma (C_{12-14} SME), muestran resultados muy similares (Fig. 2-31)⁴⁶. En esta ocasión, la rapidez de hidrólisis del C_{12-14} SME está graficada como función de la temperatura y pH a una concentración de 3.4g/L, concentración correspondiente a la existente en una solución de lavado. La rapidez de hidrólisis del C_{12-14} SME es muy baja en el intervalo de pH de 3.0 a 9.5 aún a temperaturas de 80°C. Este mismo producto demostró ser estable en una solución neutra de detergente, y se observó una hidrólisis mínima durante el secado por aspersión del C_{12-14} SME con detergente. Además, soluciones neutras de este α -SME demostraron ser estables después de mantenerse a 60°C por varios meses.

Se han reportado también datos sobre la estabilidad hidrolítica del C_{12} SME. Como puede observarse en la Tabla 2-V, existe un amplio intervalo de pH dentro del cual la hidrólisis no existe o existe en un nivel muy bajo⁷¹.

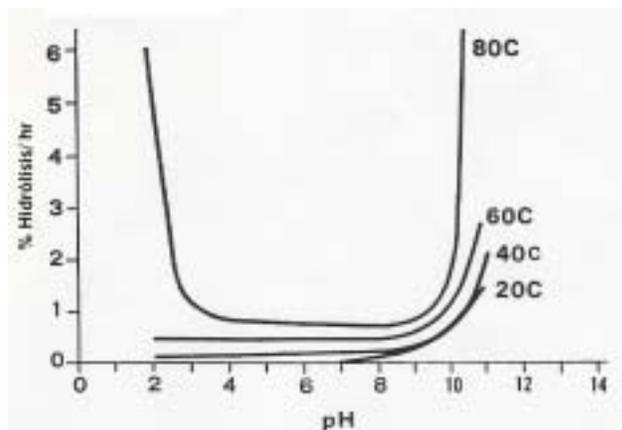


Figura 2-31. Rapidez de hidrólisis del C₁₂₋₁₄SME (base semilla de palma). Concentración 3.4g/L.

Tabla 2-V. Estabilidad hidrolítica del C₁₂SME (1 hr con reflujo, 1% activo)

pH	% Hidrólisis
2	8
4-9	Sin Hidrólisis
10	2
12	30

No presenta hidrólisis a 50° C por 6 semanas (pH= 6-7)

De acuerdo con los estudios de hidrólisis, se recomendaría un intervalo de aplicación de los α -SME desde pH 4 hasta 9, intervalo donde estos son muy resistentes a la hidrólisis. Tomando en cuenta que la gran mayoría de productos para la industria se formulan en estos intervalos de pH, los α -SME pueden ser utilizados en un gran número de formulaciones, sin que exista una limitación por su estabilidad hidrolítica.

2.3.8 Humectación

Otra propiedad importante de los tensoactivos es su habilidad para humectar superficies. Los datos de humectación encontrados en la literatura para los α -SME y sus di-sales, utilizan la prueba de “Draves”⁷² y la prueba de “Binding Tape”⁷³. En estas pruebas, una pieza de tela se sumerge en una solución de tensoactivo de tal manera que el líquido puede penetrar la tela y desplazar el aire que contiene, logrando que el material se humecte completamente hasta hundirse. El tiempo entre la inmersión de la tela y el hundimiento, es el tiempo de humectación.

Los α -SME muestran un comportamiento contrario al de sus respectivas di-sales conforme aumenta el largo de la cadena hidrofóbica. Para los α -SME, conforme aumenta el largo de la cadena hidrofóbica de C₁₄ a C₁₈, los tiempos de humectación incrementan, indicando que incrementar el largo de cadena afecta su habilidad humectante (Fig.2-32)⁴¹. Para las di-sales, se observa lo contrario (Fig. 2-33)³³. Por otro lado, se observa que para el C₁₄ y C₁₆SME, se tienen menores tiempos de humectación en agua dura que en agua destilada, lo que concuerda con otros resultados también reportados en la literatura^{71,74}.

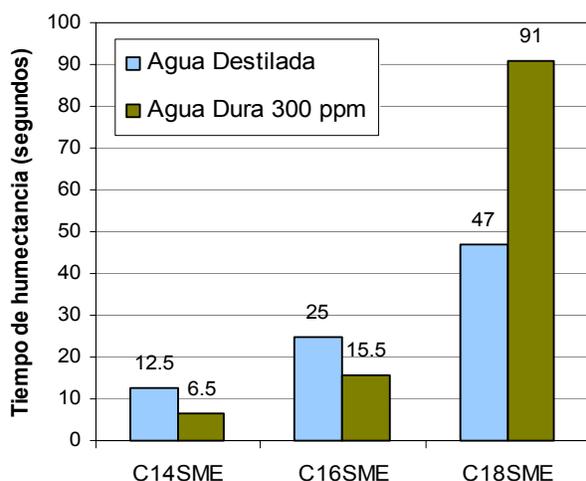


Figura 2-32. Efecto de la cadena hidrofóbica en la humectación de los α -SME. Prueba Draves, 0.1% activos, 25 °C.

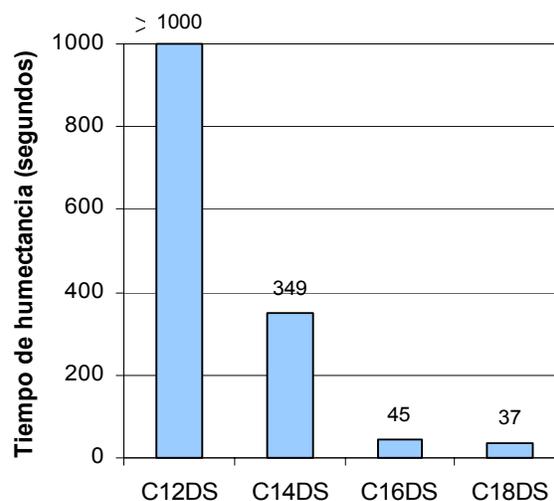


Figura 2-33. Efecto de la cadena hidrofóbica en la humectación de las di-sales. Prueba Binding Tape, 0.1% activos, 30 °C, agua destilada.

También se ha comparado la humectación de tensoactivos comerciales comúnmente utilizados en la industria química⁷¹. La habilidad humectante del C₁₂SME es menor que la de los tensoactivos C₁₂AES-3EO y C_{11.4}LAS en agua destilada, sin embargo es comparable a la de éstos conforme se incrementa la dureza del agua (Fig. 2-34). Es también importante recordar que el C₁₂SME, al ser un producto comercial, incluye un cierto contenido de di-sal.

Finalmente, se ha encontrado un efecto sinérgico en la humectación de los α -SME al combinarse con otros tensoactivos⁷⁰. En la Figura 2-35, se observa el efecto sinérgico al mezclar C₁₄SME con jabón de coco y con C₁₂AS. Se cree que puedan existir muchas otras combinaciones de otros tensoactivos con α -SME que puedan resultar en un mejoramiento de la humectación.

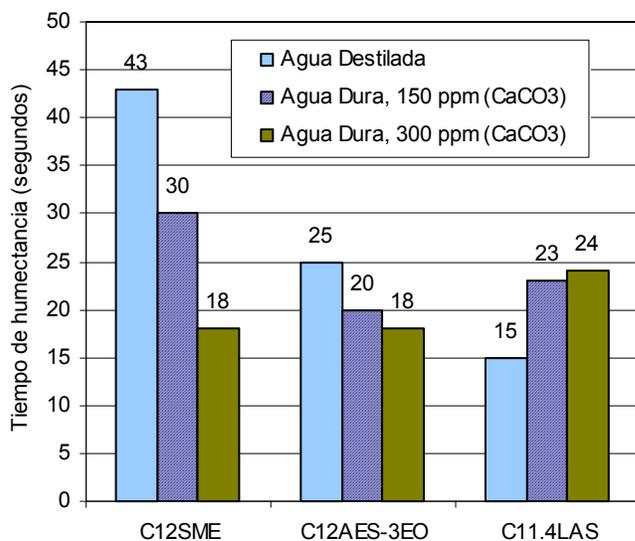


Figura 2-34. Humectación del C₁₂SME comparada con el C₁₂AES-3EO y el C_{11.4}LAS como tensoactivos comerciales. Prueba Draves, 0.1% activos, 25 °C.

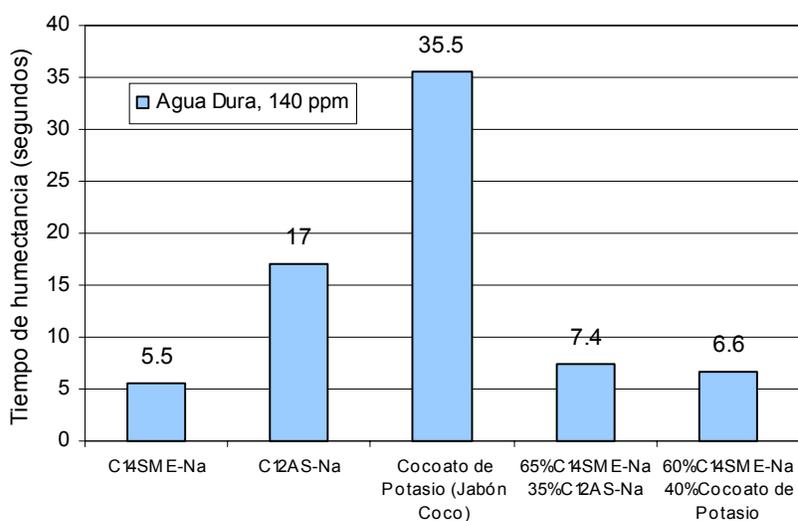


Figura 2-35. Sinergia en la humectación. Prueba Draves, 0.1% activos, 25 °C.

Se puede establecer que los α -SME no son buenos agentes humectantes, en comparación con los tensoactivos conocidos como humectantes por excelencia (por ej: Alcoholes Etoxilados), los cuales en la prueba de humectación de Draves, bajo las mismas condiciones, presentan tiempos de humectación de entre menos de un segundo a seis segundos. Sin embargo, la humectación no es la característica ni aplicación principal de los α -SME, y sus propiedades humectantes son comparables a la de otros tensoactivos comunes en la industria (AS, AES, LAS, jabón), que se encuentran dentro del mismo mundo de aplicaciones para las cuales se sugieren los α -SME. Las aplicaciones principales de todos estos tensoactivos incluyen productos para el cuidado del hogar, limpieza industrial e institucional, y para el cuidado personal.

2.3.9 Propiedades Hidrotrópicas

Los α -SME presentan excelentes propiedades hidrotrópicas. Los hidrótrofos son aquellas sustancias capaces de incrementar la solubilidad en agua de materiales poco solubles en agua, y son generalmente utilizados en formulaciones de limpieza de todo tipo. Los hidrótrofos tienen entonces, la capacidad de solubilizar componentes incompatibles en una formulación, generando como resultado formulaciones homogéneas y transparentes. Esta capacidad de incorporar materiales incompatibles en una formulación, esta acompañada de una reducción en el punto de turbidez, y comúnmente también, de una reducción en la viscosidad. Por otro lado, los hidrótrofos no demuestran tener buenas propiedades detergentes o espumantes.

Los hidrótrofos cumplen también con una finalidad estética, por ejemplo, en formulaciones de productos comerciales como limpiadores y detergentes, donde una apariencia transparente es deseable. Los tensoactivos que funcionan como hidrótrofos son generalmente moléculas de cadena corta. Algunos ejemplos característicos son el xilen sulfonato de sodio (SXS) o amonio (AXS), cumen sulfonato de sodio (SCS) y octano sulfonato de sodio.

El SXS se considera un hidrótrofo común y estándar en la industria. El SXS mejora la compatibilidad de los ingredientes en una formulación, pero no incrementa realmente la detergencia. Se han comparado las propiedades hidrotrópicas de diferentes α -SME con el SXS en tensoactivos comerciales. En la Tabla 2-W se muestra que tanto el C_{12} SME como el $C_{13.6}$ SME, imparten propiedades hidrotrópicas equivalentes a las del SXS. A un nivel aproximadamente igual de activos, ambos α -SME alcanzan el mismo nivel de solubilidad y claridad en las formulaciones, como lo hace el SXS. Además, ya que los α -SME son también detergentes, el reemplazo de SXS por α -SME, mejora la detergencia.

Otro ejemplo de la ventaja hidrotrópica de los α -SME se muestra en la Tabla 2-X. La Formulación B utiliza una combinación de tensoactivos no iónicos de alto y bajo HLB así como citrato trisódico. Claramente en esta formulación, el nivel de α -SME necesario para alcanzar una compatibilidad adecuada, es significativamente menor que el requerido por el tensoactivo estándar SXS.

Tabla 2-W. Propiedades hidrotrópicas. Detergente líquido Formulación A

Ingredientes	% en peso
Nonil Fenol Etoxilado, 3 moles OE	5.0
Tripolifosfato de Sodio	7.0
Hidrotropo	c.s.
Agua	c.s. para 100%
Hidrotropo requerido	% activos (g)*
C12SME	2.2
C13.6SME	2.2
SXS	2.4

Tabla 2-X. Propiedades hidrotrópicas. Detergente líquido Formulación B

Ingredientes	% en peso
Nonil Fenol Etoxilado, 9 moles OE	5.0
Nonil Fenol Etoxilado, 4 moles OE	
Citrato Trisódico	7.0
Hidrotropo	c.s.
Agua	c.s. para 100%
Hidrotropo requerido	% activos (g)*
C12SME	1.2
C13.6SME	1.5
SXS	4.4

c.s.= cantidad suficiente

* Gramos de activos requeridos para solubilizar 100 g de la formulación base a 25 °C, hasta que la esta se torne clara y homogénea.

Los resultados de otra prueba que demuestra el poder hidrotropico de diferentes tensoactivos comerciales, se muestra en la Tabla 2-Y. Aquí se observa la cantidad de jabón sebo/coco (80/20) que puede ser disuelta por una solución al 20% en activos de los tensoactivos, a una temperatura de 23 °C.

Tabla 2-Y. Cantidad de jabón soluble en una solución de tensoactivo al 20% en activos.

Tensoactivo	% de jabón solubilizado
C12AES-3EO	5
C11.4LAS	8
C13.6SME	20

Siempre será ventajoso y de gran beneficio que un tensoactivo pueda cumplir con más de una función en una formulación. Generalmente, es deseable utilizar un tensoactivo con diversas propiedades en lugar de utilizar un tensoactivo para cada propiedad. En muchas formulaciones comúnmente se requiere de tensoactivos que brinden detergencia, y por otro lado, tensoactivos que tengan una función hidrotropica para mantenerlas transparentes y homogéneas. Los α -SME cumplen con ambas características de manera efectiva.

2.3.10 Espumado

Existen muchos factores que pueden afectar la espuma, así como muchas maneras de evaluarla. Las pruebas de Ross Miles y Shake Foam, solo por mencionar algunas, son las más utilizadas. Cuando se estudia la espuma, generalmente son evaluadas las siguientes características: altura (volumen) inicial de espuma o “flash foam”, estabilidad con el tiempo y morfología de la misma. Los α -SME muestran un espumado comparable con el de muchos tensoactivos comúnmente utilizados en la industria. Se puede decir que los α -SME exhiben buen espumado (volumen de espuma), aunque en muchas ocasiones la estabilidad de ésta no es tan buena comparada con la que presentan otros tensoactivos comunes.

Un análisis de los datos disponibles muestra que la habilidad espumante de los α -SME aumenta conforme se incrementa el largo de la cadena hidrofóbica, alcanzando un máximo entre C_{14} y C_{16} dependiendo de la temperatura, a partir de aquí, un incremento en la longitud de la cadena alquílica, disminuirá el volumen de espuma generado. Este efecto se puede apreciar en las Figuras 2-36 y 2-37.

Por otro lado, la dureza del agua tiene un efecto característico en el espumado de los α -SME. A diferencia de otros tensoactivos como los AS, AES y LAS, conforme la dureza del agua aumenta, se incrementa el nivel de espuma de los α -SME, hasta un determinado valor de dureza a partir del cual el volumen de ésta empieza a disminuir (Fig. 2-36). En todos los otros tensoactivos (AS, AES y LAS), conforme se incrementa la dureza del agua, el nivel de espuma disminuye gradualmente (Fig. 2-36, Tabla 2-Z).

En la Figura 2-36 se muestra la altura inicial de espuma, obtenida a través de la prueba de Ross Miles, para diferentes tensoactivos de grado comercial, así como el efecto de la dureza del agua en la misma⁷⁰. A partir de esta figura, se puede observar que en agua suave (dureza de 0 ppm), los tensoactivos comunes como el C_{12} AS, C_{12} AES y C_{12} LAS, muestran una mejor espuma que cualquiera de los α -SME. Sin embargo, estos tensoactivos la disminuyen conforme aumenta la dureza del agua, mientras que el C_{12} SME y C_{14} SME, la aumentan conforme incrementa la dureza de agua, hasta alcanzar un punto máximo a partir del cual ésta comienza a disminuir.

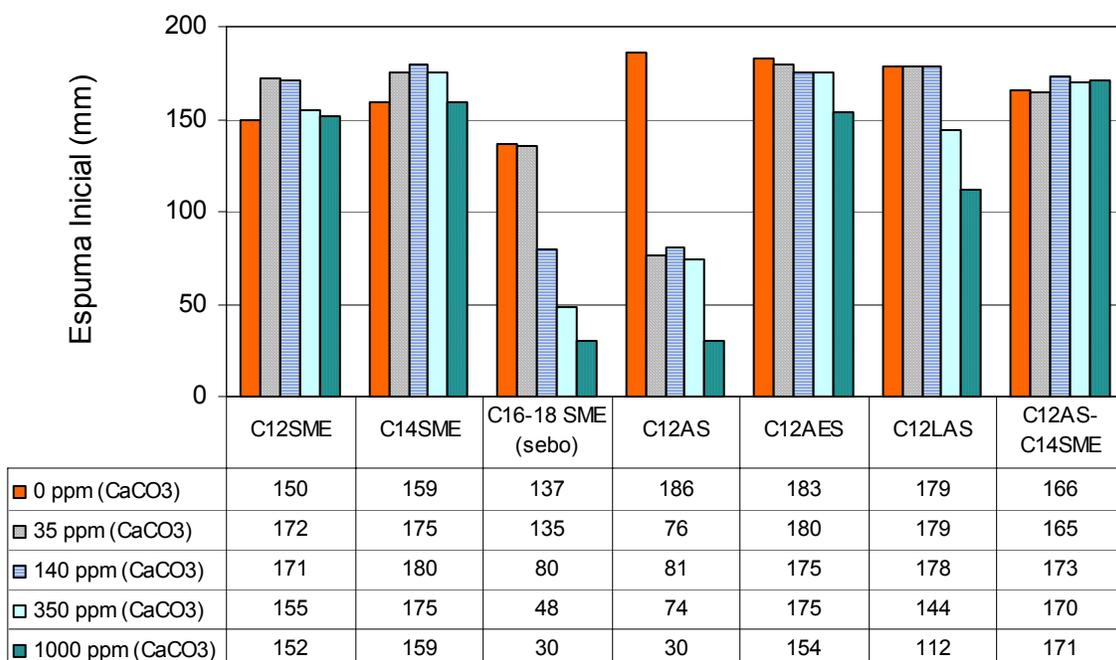


Figura 2-36. Altura de espuma inicial de diferentes tensoactivos. Método de Ross Miles, 0.25% activo, a 25 °C y diferentes durezas de agua como CaCO₃.

Las alturas de espuma de los tensoactivos C₁₆₋₁₈SME y C₁₂AS se ven afectadas de manera significativa conforme se incrementa la dureza del agua. El C₁₂LAS también se ve afectado por el incremento en la dureza del agua, aunque este efecto no es tan drástico como en los dos casos anteriores.

Por otro lado, se puede establecer que el C₁₂SME, C₁₄SME y C₁₂AES son buenos espumantes en todo el intervalo de dureza, desde 0 hasta 1000 ppm. Finalmente, es importante notar el efecto sinérgico obtenido cuando se mezclan en una relación 1:1, el C₁₄SME con el C₁₂AS. Claramente se aprecia el efecto del α-SME en la mezcla, ya que la altura de espuma obtenida es mucho mayor a la esperada (promedio entre los dos tensoactivos) en todo el intervalo de dureza, y ésta no se ve afectada por la dureza como en el caso del C₁₂AS por si solo.

En lo que respecta al efecto de la longitud de cadena en los α-SME, en la Figura 2-36, se observa que el nivel de espuma generado sigue el siguiente orden: C₁₄SME > C₁₂SME > C₁₆₋₁₈SME. En la Figura 2-37, se aprecia que el C₁₆SME muestra un mayor espumado en comparación con el C₁₈SME⁴³.

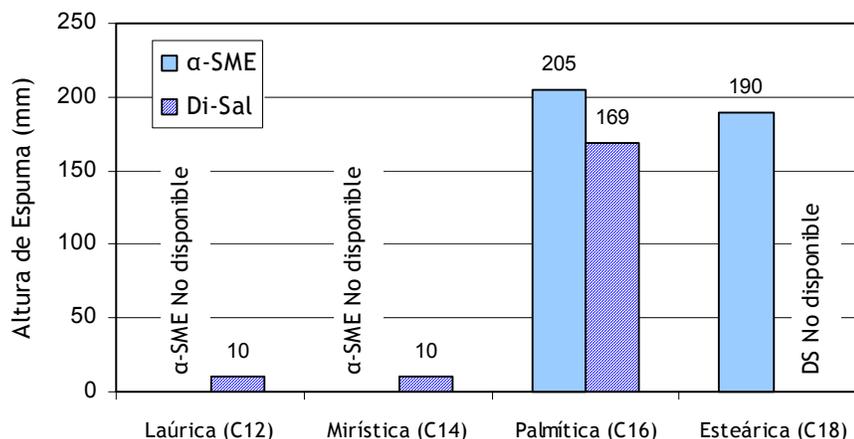


Figura 2-37. Efecto de la longitud de cadena en la altura de la espuma de los α -SME y Di-sales. Método de Ross Miles. Agua destilada, 0.1% en activos, 60 °C.

En cuanto a las di-sales, la Figura 2-37 muestra un incremento en la espuma conforme se incrementa la longitud de la cadena alquílica, siendo muy baja la correspondiente a la $C_{12}DS$ y $C_{14}DS$, y encontrándose un nivel mayor para la $C_{16}DS$, aunque por debajo que la del $C_{16}SME$ ^{33,43}. En general, como se ha mencionado con anterioridad, las di-sales tienen desventajas respecto a los α -SME en varias características de desempeño, y la espuma no es la excepción.

Otros estudios, también muestran las características espumantes de los α -SME comparado con otros tensoactivos⁷¹. En la Tabla 2-Z se muestra la altura de la espuma, así como la estabilidad de la misma, para diferentes tensoactivos comerciales. Aquí, se aprecia que la altura de la ésta para el α -SME en agua destilada, es menor que la del AES y LAS. Sin embargo, comienza a ser mayor a partir de una dureza de 150 ppm. En lo que respecta a la estabilidad, en el α -SME, ésta persiste en mucho menor grado que la de los otros dos tensoactivos.

Tabla 2-Z. Altura y estabilidad de la espuma de tensoactivos comerciales. Prueba Ross Miles, 0.1% activo, 25 °C.

Dureza de Agua ppm (como CaCO ₃)	Alutra de la Espuma (Inicial/5 min), cm					
	C12SME		C12AES-3EO		C11.4LAS	
0 ppm	12.5	11.5	13.5	13.0	13.5	13.5
150 ppm	13.5	10.5	13.0	12.8	12.5	12.5
300 ppm	13.0	9.0	12.5	12.0	11.5	11.5

Algunas evaluaciones muestran el efecto sinérgico en el espumado al combinar α -SME con AES (Figura 2-38)⁶³. Individualmente, el C_{13,6}SME comercial, produce una espuma alta y mayor que la del C₁₂AES-3EO. Sin embargo, al combinarse ambos tensoactivos, se obtiene un efecto sinérgico que mejora la altura de ésta muy por encima de la que se tiene por cada componente de manera individual. Existen otros estudios que también muestran un efecto sinérgico en espumado al combinar α -SME basado en estearina de palma (C₁₆₋₁₈SME-Na), con el lauril sulfato de amonio (C₁₂AS-NH₄) y con el lauril éter sulfato de sodio (C₁₂AES-3EO-Na)⁷⁵.

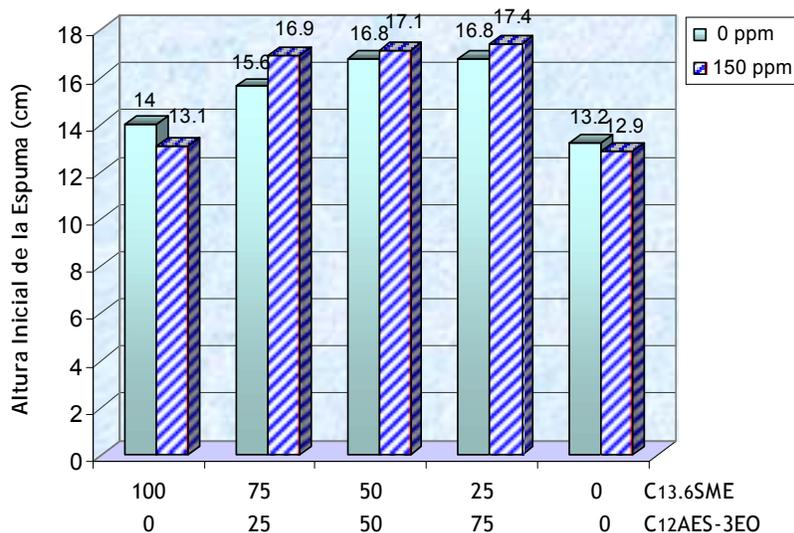


Figura 2-38. Sinergia en espumado. Prueba Ross Miles, 0.1% activos, 25°C.

En general, se puede decir que los α -SME son buenos espumantes aunque la estabilidad de la espuma no es tan buena como la de otros tensoactivos. Sin embargo, una combinación de los α -SME con otros tensoactivos como los sulfoacetatos o betaínas, produce una espuma abundante, jabonosa y estable⁷¹. De hecho, en la actualidad existen mezclas comerciales de tensoactivos que han mostrado tener características espumantes sobresalientes, y cuyo tensoactivo principal es el α -SME (ALPHA-STEP® HWC y STEPAN-MILD® PCL)^{76,77}. El α -SME tiene la característica adicional de impartir suavidad (baja irritación) a estos sistemas de tensoactivos. Estas mezclas son producidas por Stepan Company. Posteriormente se revisaran las características de suavidad que presentan los α -SME.

2.3.11 Detergencia

La detergencia es una de las propiedades más importantes de los α -SME, y es posiblemente la más estudiada. Existen una gran cantidad de estudios referentes a la detergencia de los α -SME y en todos ellos se muestran las excelentes características detergentes de este tensoactivo.

Existen diversos parámetros que afectan las propiedades detergentes de los tensoactivos, y que deben ser tomados en cuenta en el momento de evaluar la detergencia, así como también para poder elegir el tensoactivo correcto de acuerdo con las posibles condiciones de aplicación. La eficiencia en la detergencia se ve afectada por la dureza del agua, el tipo de mugre o mancha (partículas, grasa, proteínas, etc.), el tipo de tela (algodón, poliéster, nylon, etc.) o superficie (vidrio, cerámica, etc.), la temperatura, el número de ciclos de lavado y el tiempo en el ciclo de lavado.

Como se mencionó en el Capítulo 1, en general, las manchas se clasifican en dos grupos, manchas sólidas (por partículas) y manchas líquidas (grasosas), y los mecanismos que actúan en la eliminación de cada tipo de mancha, son diferentes. Es por ello que las evaluaciones de detergencia deben considerar ambos tipos de mancha, ya sea de manera individual o mediante combinaciones de ambas, pues se requiere que un tensoactivo sea eficiente removiendo ambos tipos de mancha.

Existen también otro tipo de manchas sobre las cuales un tensoactivo no ejerce ningún efecto fisicoquímico, como pueden ser las proteínas, celulosa y almidón. Este tipo de manchas no son fácilmente eliminadas y para su remoción se requiere de compuestos específicos como las enzimas, las cuales tienen la desventaja de ser muy inestables y para ejercer una actividad adecuada requieren de medios muy especiales que aseguren su estabilidad. Es por ello, que a pesar de que los tensoactivos no actúan directamente sobre estas manchas (proteínas, celulosa, etc.), si es de gran importancia que permitan generar medios estables para las enzimas, pues cuando éstas son empleadas, generalmente se busca que puedan estar incorporadas en soluciones tensoactivas, y de esta manera generar sistemas que proporcionen una detergencia más completa.

La detergencia generalmente se mide como función del incremento o diferencia en la reflectancia después de lavar una tela manchada en una solución de tensoactivo. Existen telas con manchas estándar así como también metodologías para preparar manchas. Las condiciones del proceso de lavado pueden ser tan diferentes, que los valores de detergencia encontrados para un mismo tensoactivo, pueden ser muy distintos dependiendo de las condiciones de evaluación.

Los aparatos comúnmente utilizados para la evaluación de detergencia son el Terg-o-tómetro y la lavadora. El Terg-o-tómetro es una maquina que simula el trabajo de una lavadora, pero a una escala de laboratorio, este aparato consiste en una serie de pequeños recipientes en serie los cuales contienen un agitador de manera individual, y todos ellos están sujetos a las mismas condiciones de temperatura, agitación mecánica y dureza de agua; lo que permite realizar varias evaluaciones al mismo tiempo bajo las mismas características.

El poder detergente de los tensoactivos aniónicos comúnmente incrementa conforme aumenta el largo de la cadena alquílica. Sin embargo, esto ocasiona a su vez, una disminución en la solubilidad del tensoactivo (mayor temperatura Krafft). Debido a la alta temperatura Krafft de los tensoactivos aniónicos de cadena larga, estos pueden mostrar una pobre detergencia en temperaturas bajas. Por lo que para seleccionar el tensoactivo adecuado en una aplicación como detergente, es importante encontrar el largo de cadena óptimo que proporcione la mejor detergencia sin que su solubilidad sea afectada. Es decir, se deben de seleccionar tensoactivos cuya temperatura Krafft se encuentre por debajo de la temperatura de aplicación.

Se ha observado que tanto para los α -SME como para sus di-sales, las cadenas C_{16} y C_{18} muestran la mejor detergencia, y dependiendo de las condiciones de evaluación en algunos casos el C_{16} SME muestra ser mejor detergente, y en algunos otros es mejor el C_{18} SME. Aunque se debe tomar en cuenta que la temperatura Krafft para el C_{18} SME (30°C) es más alta que la del C_{16} SME (17°C), factor por el cual el C_{18} SME no resulta apropiado para muchas aplicaciones prácticas. También, es importante considerar que ciertas combinaciones de α -SME con estos largos de cadena hidrofóbica (C_{16} y C_{18}), presentan una menor temperatura Krafft que la de sus componentes individuales, como se mencionó ya anteriormente en la sección 2.1.1; encontrándose que una mezcla

C_{16}/C_{18} con aproximadamente una relación 7/3, proporciona la mayor solubilidad en un α -SME con estos largos de cadena. De hecho, se ha verificado el efecto de la temperatura Krafft en mezclas de $C_{16}SME/C_{18}SME$, sobre la detergencia. A 20°C, una mezcla de $C_{16}SME/C_{18}SME$ con una relación 7/3 tiene una mejor detergencia que la de cada uno de estos α -SME por separado⁶¹.

El aceite de estearina de palma en algunos casos presenta una distribución de cadenas que se aproxima mucho a esta relación de 7/3 entre cadenas C_{16}/C_{18} ⁷⁸, por lo que los α -SME derivados de estearina de palma tienen una distribución de cadena que puede resultar óptima en cuanto a sus propiedades detergentes. Sin embargo, como se apreciará adelante, otros largos de cadena en los α -SME, también han mostrado tener una detergencia superior a la de tensoactivos comúnmente utilizados en la industria como detergentes.

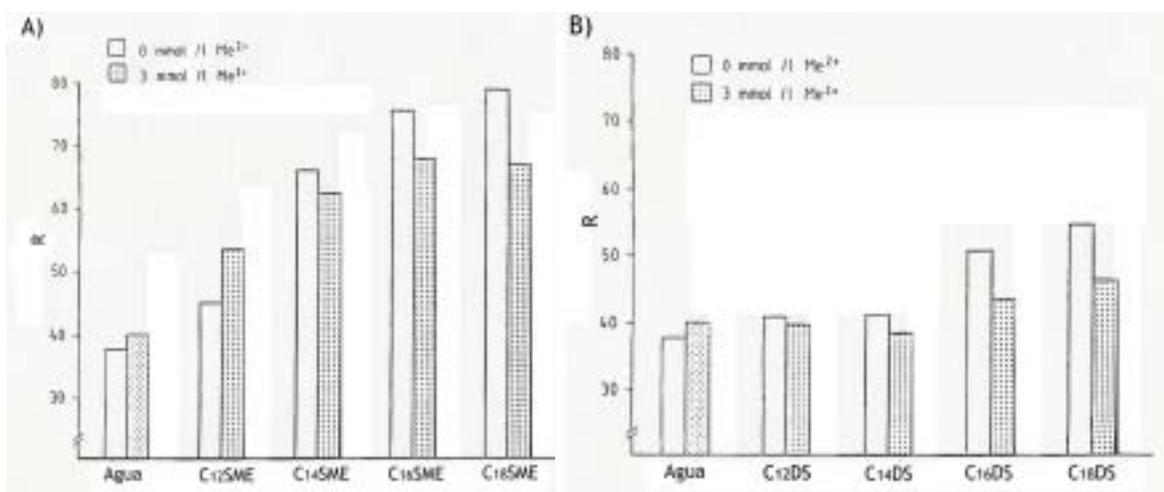


Figura 2-39. Efecto del largo de cadena y de la dureza de agua en la detergencia R para telas manchadas con arcilla/sebum: A) en α -SME; B) en di-sales. ($T=60^\circ\text{C}$; 1 g/L de tensoactivo; $\text{pH}=9.0-9.5$; $R=100 \cdot R_{\text{tela lavada}}/R_{\text{estándar blanco}}$)

El desempeño en la detergencia de los α -SME y sus di-sales como función del largo de cadena hidrofóbica, desde C_{12} hasta C_{18} , ha sido investigado con manchas de arcilla/sebo en algodón⁶¹. La remoción de mugre de los α -SME en agua suave, incrementa apreciablemente conforme aumenta el largo de la cadena hidrofóbica (Fig.2-39A). En agua con dureza de 109 ppm Ca/Mg (3 mmol/L), en principio se observa un efecto similar, pero en este caso el $C_{16}SME$ es el que obtiene una detergencia ligeramente mejor aunque prácticamente similar a la del $C_{18}SME$. También se puede apreciar que

para el $C_{12}SME$ la detergencia es mejor en agua dura que en agua suave. Sin embargo, en todos los otros casos (C_{14} , C_{16} y C_{18}), la detergencia es menor en agua dura.

En cuanto a las di-sales, se observa que muestran una mucho menor detergencia que los α -SME (Fig. 2-39B). La tendencia es muy similar a la mostrada por los α -SME, y la remoción de mugre aumenta conforme aumenta el largo de la cadena alquílica. En agua dura, todas las di-sales mostraron una detergencia menor comparada con la obtenida en agua suave. Con estos datos se aprecia la pobre solubilidad en agua de las di-sales así como su menor actividad superficial respecto a los α -SME. Por otro lado, también se aprecia la mayor sensibilidad a la dureza de agua por parte de las di-sales.

Para observar el efecto de la di-sal en la detergencia de los α -SME, se han evaluado mezclas de α -SME /di-sal para diferentes largos de cadena. La detergencia de mezclas de alfa-sulfo metil seboato ($C_{16-18}SME$) con su di-sal correspondiente ($C_{16-18}DS$) se muestra en la Figura 2-40⁶¹. Se observa que la detergencia disminuye conforme aumenta el contenido de di-sal en la mezcla tanto en agua suave como en agua dura. La dureza del agua tiene un efecto positivo solamente en el caso del α -SME, lo que está relacionado con el incremento en la actividad superficial de los α -SME en presencia de iones divalentes. En mezclas de α -SME con di-sal y en el caso de la di-sal pura, la detergencia disminuye en agua dura.

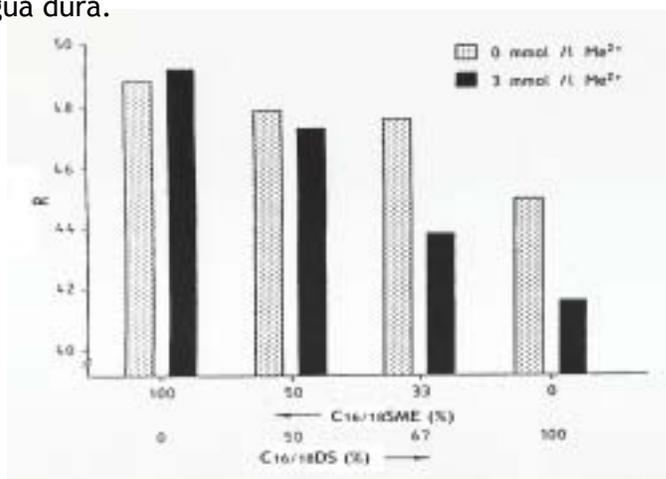


Figura 2-40. Efecto de la combinación de $C_{16-18}SME/C_{16-18}DS$ y dureza de agua en la detergencia R de telas manchadas con aceite mineral. ($T=60^{\circ}C$; 1 g/L de tensoactivo; $pH=9.0-9.5$; $R= 100^* R_{\text{tela lavada}}/R_{\text{estándar blanco}}$)

En la detergencia del producto comercial $C_{13.6}SME$ en combinación con su di-sal ($C_{13.6}DS$), se aprecia un efecto similar. En este caso, se evaluó la detergencia en manchas estándar

de polvo/sebo tanto en algodón como en poliéster (Fig. 2-41). Para la detergencia en algodón se observa que esta permanece prácticamente igual hasta con un contenido del 25% de di-sal en la mezcla (relación 3/1 de α -SME/DS). Un 100% de di-sal tiene una mucho menor detergencia. En cuanto a la detergencia en poliéster se aprecia una tendencia similar y la detergencia solo se ve afectada en el caso de la di-sal pura. En poliéster, la dureza del agua tiene un efecto positivo en la detergencia excepto para la di-sal pura.

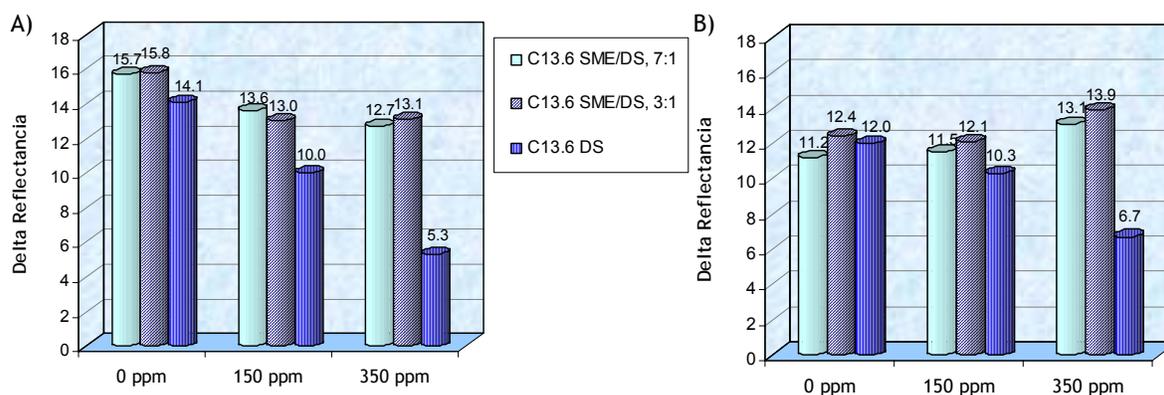


Figura 2-41. Detergencia de mezclas $C_{13,6}SME/C_{13,6}DS$ en machas polvo/sebum en: A) Algodón, B) Poliéster. (0.2% de tensoactivo total; 38°C; pH=8.0)

Estas evaluaciones muestran que pequeñas cantidades de di-sal, no tienen un impacto negativo fuerte en la detergencia de los α -SME. El tensoactivo comercial $C_{13,6}SME$, por ejemplo, puede contener hasta un 25% de di-sal sin disminuir la detergencia. Sin embargo, para la gran parte de las aplicaciones prácticas, siempre será deseable que un producto comercial (α -SME) pueda tener el menor contenido posible de di-sal.

Otros estudios, han comparado la detergencia entre α -SME con diferentes largos de cadena alquílica, el $C_{12}AS$ y el $C_{10-14}LAS$ ^{19,65}. En estas evaluaciones se utilizaron manchas artificiales y naturales. Las artificiales fueron preparadas mediante una mezcla de diferentes componentes entre los cuales se incluyen arcilla, ácido oléico y componentes minerales, mientras que las naturales fueron preparadas frotando muestras de tela en caras humanas. Las evaluaciones fueron realizadas pretendiendo simular dos condiciones diferentes de lavado, una con baja dureza de agua y baja temperatura, representado condiciones típicas en Japón, y otra con alta dureza de agua y temperaturas medias, lo que representa condiciones típicas en Europa o E.U..

Entre los diferentes α -SME, la mejor detergencia la muestra el C₁₆SME, seguido del C₁₈SME, y posteriormente el C₁₄SME para ambas condiciones de lavado, siendo el C₁₂SME el que muestra la menor detergencia (Fig 2-42)⁶⁵. El C₁₆ y C₁₈ SME tienen una mejor detergencia que el C₁₀₋₁₄LAS y C₁₂AS en la primera condición de lavado (54ppm CaCO₃, 25°C). Para la segunda condición de lavado (270ppm CaCO₃, 40°C), el C₁₀₋₁₄LAS tiene una gran disminución en su detergencia obteniendo el menor valor de todos los tensoactivos evaluados, y el C₁₄, C₁₆ y C₁₈ SME son mejores que el C₁₂AS.

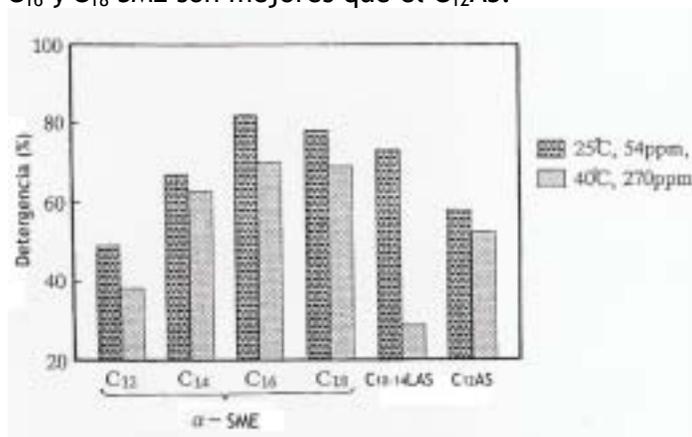


Figura 2-42. Efecto del largo de cadena hidrofóbica en la detergencia de los α -SME. Mancha artificial en algodón, tensoactivo: 200ppm, Na₂CO₃: 135ppm, Silicato: 135ppm.

También se evaluó la detergencia como función de la concentración de diferentes tensoactivos para condiciones típicas en Japón (Fig. 2-43)¹⁹. Los resultados son prácticamente similares y la detergencia del C₁₆SME es la mejor, seguido del C₁₈SME, posteriormente el C₁₀₋₁₄LAS y finalmente el C₁₄SME y C₁₂AS que muestran la misma detergencia. A una concentración de 400ppm de tensoactivo la detergencia del C₁₀₋₁₄LAS igualó la del C₁₈SME.

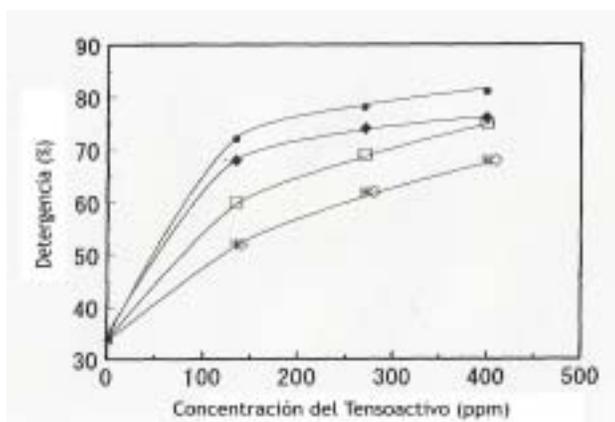


Figura 2-43. Relación entre la detergencia y la concentración de diferentes tensoactivos. Manchas artificiales en algodón; Dureza de agua: 54ppm (CaCO₃), 25°C, Na₂CO₃: 135ppm, Silicato: 35ppm. C₁₈SME: ♦, C₁₆SME: ●, C₁₄SME: *, C₁₂LAS: □, C₁₂AS: ◇

A partir de estos resultados, se escogió un $C_{14-16}SME$ por considerarse una cadena óptima, y la detergencia de este α -SME se compara con la del $C_{12}LAS$ y $C_{12}AS$ bajo condiciones de lavado típicas de Japón tanto en algodón como en algodón/poliéster (Fig. 2-44A, B, C)⁶⁵. El $C_{14-16}SME$, muestra la mejor detergencia entre los tres tensoactivos evaluados en las tres condiciones de evaluación.

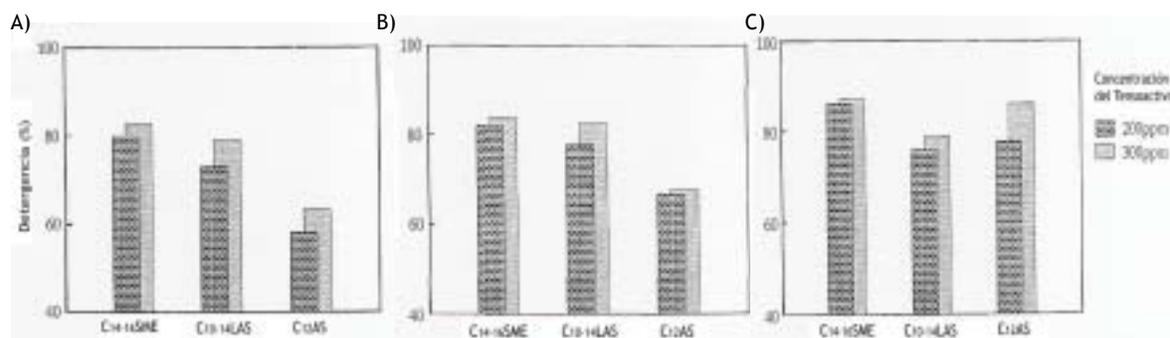


Fig.2-44. Detergencia: A) Mancha artificial en algodón; B) Mancha artificial en poliéster/algodón; C) Mancha natural en algodón. Dureza de agua: 54ppm ($CaCO_3$), 25°C, Na_2CO_3 : 135ppm, Silicato: 135ppm.

El efecto de la temperatura en la detergencia también fue evaluado^{19,65}. Como era de suponerse, la detergencia aumenta conforme la temperatura aumenta para los tres tensoactivos (Fig. 2-45).

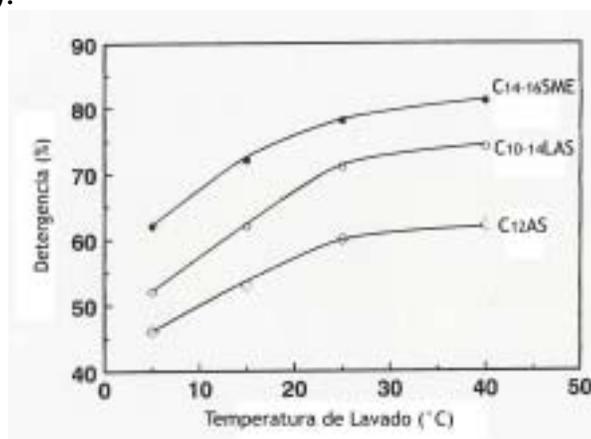


Fig. 2-45. Efecto de la temperatura en la detergencia. Mancha artificial, dureza de agua: 54 ppm $CaCO_3$, tensoactivo: 270ppm, Na_2CO_3 : 135ppm, Silicato: 135ppm.

Para explicar y entender las propiedades detergentes de estos tres tensoactivos en relación con sus propiedades fisicoquímicas se llevaron a cabo otro tipo de evaluaciones^{19,65}. El mecanismo del proceso de lavado se correlaciona muy bien con las propiedades fisicoquímicas de los tensoactivos tales como adsorción, dispersión y emulsificación. Así que, se realizaron evaluaciones donde se comparó el $C_{14-16}SME$ con el

C_{12} LAS y C_{12} AS en cuanto su adsorción sobre mugre en partículas, emulsificación de mugre grasosa, y capacidad solubilizante de ácido oléico.

La adsorción de cada tensoactivo en partículas de arcilla se determinó para una dispersión preparada a través de la agitación de soluciones de tensoactivo con arcilla por 3 horas. La cantidad de tensoactivo adsorbida sobre la arcilla se determina midiendo la diferencia en la concentración del tensoactivo antes y después de la medición. En esta evaluación se observa que la cantidad de C_{14-16} SME adsorbida es mayor que la del C_{12-14} LAS y C_{12} AS (Fig. 2-46). La adsorción se relaciona directamente con el efecto que tienen estos tensoactivos para estabilizar dispersiones de mugre por partículas en soluciones acuosas de tensoactivo, por lo que estos resultados indican que el C_{14-16} SME debe proporcionar una mejor estabilidad de estas dispersiones. En efecto, el C_{14-16} SME muestra la mejor estabilidad en dispersiones de arcilla entre los tres tensoactivos⁶⁵.

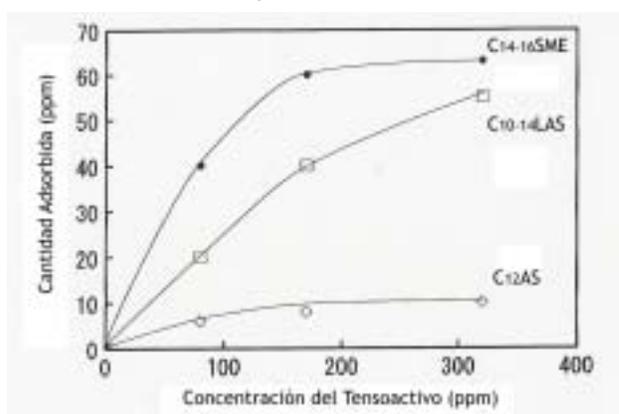


Figura 2-46. Adsorción de tensoactivos en mugre por partículas. Arcilla: 4% en peso, 25°C, Na_2CO_3 : 170ppm.

Para la prueba de emulsificación, se agrega mugre oleosa artificial a una solución de tensoactivo y se homogeniza por 5 min. Después de reposar por 3 horas se determina la distribución de partículas y la capacidad emulsificante se obtiene como el porcentaje de partículas menores a 10 μ g. El C_{14-16} SME muestra tener la mayor capacidad emulsificante entre los tres tensoactivos evaluados (Fig. 2-47)⁶⁵. Así mismo, la cantidad de aceite emulsificada es proporcional a la cantidad de tensoactivo.

Por otro lado, los α -SME mostraron ser altamente capaces de solubilizar ácido oleico, el cual está comúnmente presente de manera abundante en la mugre natural. La capacidad solubilizante del C_{14-16} SME fue determinada como función de la concentración y comparada con el C_{12-14} LAS y C_{12} AS para ácido oleico (Fig. 2-48). La capacidad

solubilizante incrementa considerablemente conforme aumenta la cantidad de tensoactivo, y el C₁₄₋₁₆SME muestra la mejor solubilización de ácido oleico respecto a los otros dos tensoactivos.

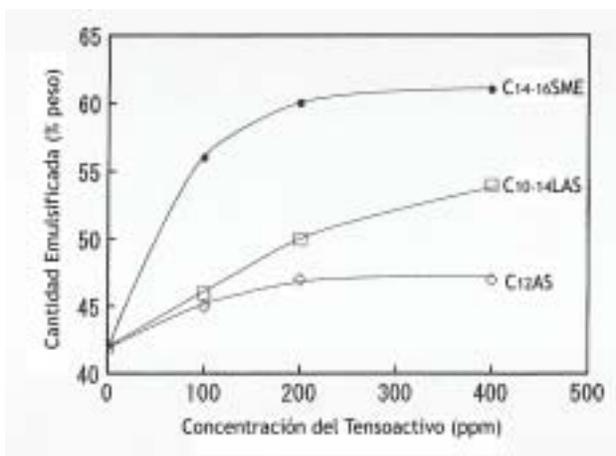


Fig 2-47. Emulsificación de mugre grasosa por diferentes tensoactivos. Mugre artificial 0.2%, Na₂SO₄:270 ppm, 25 °C.

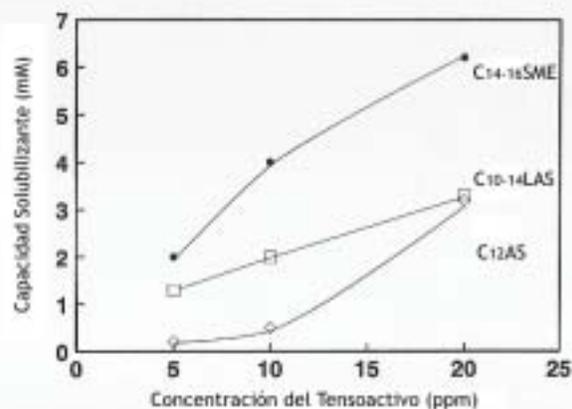


Fig.2-48. Capacidad solubilizante de ácido oleico para diferentes tensoactivos.

Todas estas evaluaciones muestran que las propiedades fisicoquímicas como la adsorción, emulsificación y solubilización, se relacionan en buena manera con la capacidad detergente de los tensoactivos.

Es importante comparar la detergencia de los α -SME con respecto a los AES, pues estos son utilizados de manera frecuente en formulaciones para detergentes, además de los también comunes LAS y AS, con los cuales ya se ha mostrado comparación en la detergencia.

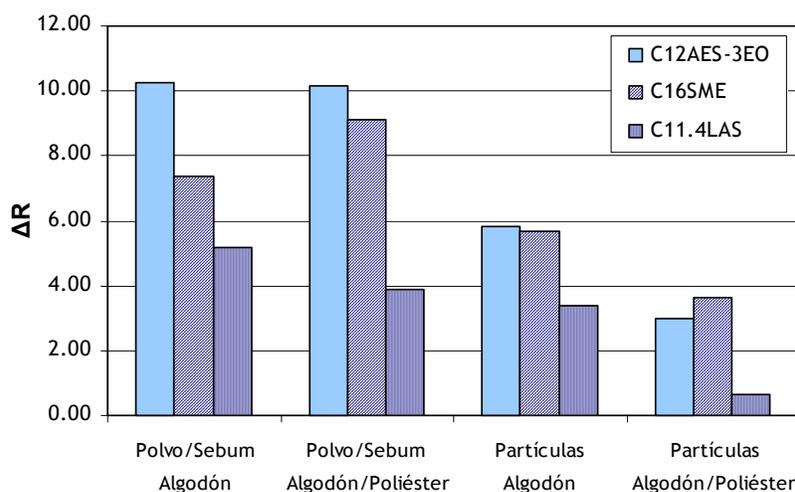


Figura 2-49. Detergencia (Δ Reflectancia) de SME, AES y LAS. Terg-o-tómetro, 0.25% activos de tensoactivo, Agua dura:90 ppm (Ca:Mg 2:1), 37.8 °C.

Existen evaluaciones que comparan la detergencia de 3 tensoactivos comerciales ($C_{16}SME$, $C_{12}AES-3EO$ y $C_{11,4}LAS$) para diferentes manchas en diferentes tipos de tela (Fig. 2-49)⁷⁹. En estas evaluaciones el $C_{12}AES-3EO$ muestra tener la mejor detergencia para las telas con polvo/sebum, tanto en algodón como en algodón/poliéster, seguido del $C_{16}SME$, y siendo el $C_{11,4}LAS$ el que muestran el menor desempeño de los tres tensoactivos. En el caso de las manchas por partículas el $C_{16}SME$ muestra un desempeño estadísticamente igual al del $C_{12}AES-3EO$ tanto en algodón como en algodón/poliéster, siendo ambos mejores que el $C_{11,4}LAS$.

Ya se ha mencionado que la detergencia depende de muchos factores, incluyendo la superficie sobre la que tiene que actuar el tensoactivo, y se ha citado el efecto que tienen los α -SME en la detergencia sobre manchas estándar en telas. Sin embargo, existen evaluaciones que también muestran el efecto de la longitud de la cadena hidrofóbica de los α -SME en la detergencia sobre superficies duras^{74,63}.

En cuanto a su detergencia sobre superficies duras, la detergencia de los α -SME incrementa ligeramente conforme aumenta su longitud de cadena, siendo el $C_{18}SME$ el que muestra la mejor detergencia de todos los largos de cadena evaluados desde C_{12} hasta C_{18} (Tabla.2-AA)⁷⁴. De cualquier manera, aun el $C_{18}SME$ tiene una mucho menor detergencia que tensoactivos no iónicos como el Nonil Fenol Etoxilado (NPE-10EO), comúnmente utilizado para este tipo de aplicaciones. Sin embargo, con respecto a otros tensoactivos aniónicos comunes, el α -SME muestra tener una detergencia superior o similar, como se observa en la Tabla 2-BB, donde el tensoactivo comercial $C_{13,6}SME$ tiene un desempeño equivalente al del $C_{11,4}LAS$ y mayor al del $C_{12}AES-3EO$.

Tabla 2-AA. Detergencia del α -SME con diferentes largos de cadena sobre superficies duras.

Tensoactivo	Detergencia (% de mugre removida)
$C_{12}SME$	46
$C_{12,6}SME$	47
$C_{13,6}SME$	48
$C_{14}SME$	48
$C_{16}SME$	51
$C_{18}SME$	53
NPE-10EO	69

Prueba de lavado en línea Gardner⁸⁰. 10 ciclos, Mugre: grasa/partículas, superficie de vinil, 0.6% activos, Agua dura:140ppm.

Tabla 2-BB. Detergencia sobre superficies duras de tensoactivos comerciales.

Tensoactivo	Detergencia (% de mugre removida)
$C_{13,6}SME$	83
$C_{11,4}LAS$	82
$C_{12}AES-3EO$	61

Prueba de lavado en línea Gardner⁸⁰. 10 ciclos, Mugre: grasa/partículas, superficie de vinil, 2.0% activos, Agua dura:140ppm.

A) Estabilidad Enzimática

Las enzimas son componentes esenciales en muchas formulaciones detergentes (lavarropa) y los tensoactivos tienen una influencia significativa en la actividad enzimática de los detergentes. Un sistema estable de tensoactivos y enzimas es deseable para un funcionamiento enzimático óptimo en el lavado. Los tensoactivos no iónicos tienen un efecto muy ligero sobre la actividad enzimática, mientras que los tensoactivos catiónicos tienen un efecto considerable. Los tensoactivos aniónicos por su parte, ejercen un efecto intermedio, siendo este dependiente del tensoactivo.

El efecto enzimático de tres diferentes tensoactivos sobre la actividad enzimática fue examinado utilizando proteasa como enzima²⁰. La estabilidad de la actividad enzimática en una solución de lavado fue evaluada a baja temperatura, baja dureza de agua y un pH ligeramente alcalino. Los resultados de esta evaluación se muestran en la Fig.2-50. La actividad enzimática disminuye con el tiempo para todos los tensoactivos. En la solución con α -SME solo se aprecia una ligera disminución en la actividad enzimática, mientras que para las soluciones con LAS y AS la disminución es significativa. La actividad residual para estas dos últimas soluciones fue menor a 50% después de permanecer 2hr a 25°C. Se piensa que la inhibición en la actividad enzimática ocasionada por los tensoactivos es causada por la adsorción del tensoactivo sobre la enzima, llevando a la desnaturalización de la proteína enzimática.

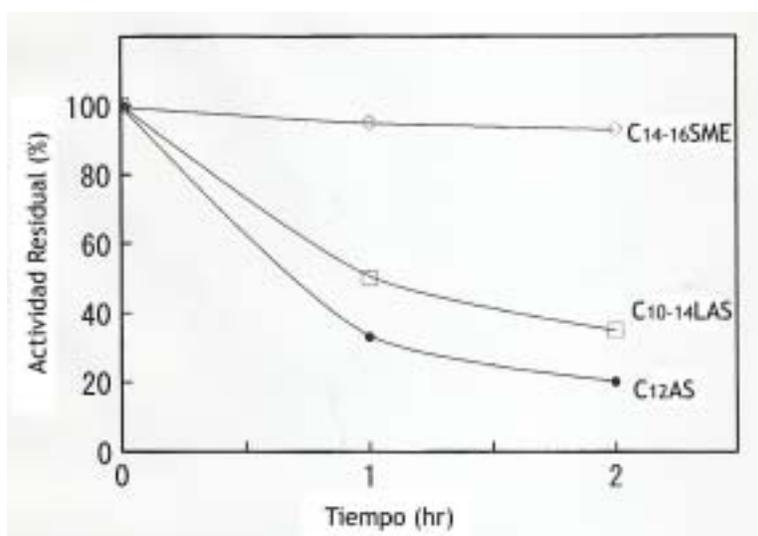


Figura 2-50. Efecto de diferentes tensoactivos en la actividad enzimática de la proteasa. Tensoactivo: 300 ppm, proteasa 0.008 AU/L, pH:10.5, 40°C.

2.4 PROPIEDADES AMBIENTALES Y TOXICOLÓGICAS

2.4.1 Biodegradación

Los aspectos ambientales se han convertido en un factor de gran consideración a nivel mundial, y en particular, las sustancias químicas están recibiendo cada vez un mayor escrutinio. Los tensoactivos no escapan a los criterios ambientales y hoy en día el uso de éstos en productos domésticos requiere en muchos casos de rigurosas evaluaciones ecotoxicológicas y que sean productos más aceptables a nivel ambiental, particularmente en aquellos casos donde los residuos puedan encontrar camino hacia ambientes acuáticos o terrestres. Esto ha conducido a una evaluación crítica y continua sobre el uso de los tensoactivos ya establecidos por largo tiempo en el mercado y a la búsqueda de alternativas más amigables con el ambiente y de mejor costo-desempeño. En años recientes, tanto los productores de tensoactivos como los consumidores de estos, han tomado una voluntaria actitud pro-activa hacia tales cambios y se han generado nuevas leyes respecto a su uso como detergentes. Las legislaciones existentes en Europa y EU imponían controles sobre los productos detergentes basados en el concepto de *biodegradación "primaria"*, concepto que ha sido completamente exitoso en cumplir con la intención original de prevenir la producción de espuma en aguas residuales, ocasionada por la presencia de tensoactivos intactos, los cuales pueden ser tóxicos para los organismos acuáticos. Las nuevas legislaciones sobre los detergentes generadas recientemente en Europa y EU (2005-2006) buscan alcanzar un alto nivel de protección ambiental, especialmente de los medios acuáticos, introduciendo un criterio basado en la *biodegradación "máxima"* ("*ultimate biodegradation*"). Este criterio toma en cuenta únicamente la biodegradación aeróbica.

Desde este punto de vista, los α -SME representan una ventaja para su empleo como tensoactivos primarios en sus diferentes aplicaciones posibles, pues los resultados de las evaluaciones de biodegradación llevadas a cabo en los α -SME han mostrado que tanto estos como sus di-sales correspondientes tienen una alta biodegradación, tanto primaria como máxima, en medios aeróbicos⁸¹.

Existen diversas publicaciones con resultados de estudios que muestran la buena biodegradación exhibida por los α -SME^{20,54,58,70,74, 81-87}. La biodegradación puede ser monitoreada a través de diversos parámetros. La biodegradación primaria puede medirse como la pérdida de sustancias activas al azul de metileno (MBAS), mientras que la biodegradación máxima se puede evaluar por medio de la remoción de carbono orgánico disuelto (DOC). Otras formas de evaluar la biodegradación son la demanda bioquímica de oxígeno (BOD), la demanda total de oxígeno (TOD), y la medición del carbono orgánico total (TOC). En cuanto a la facilidad en la biodegradación ("*ready biodegradability*"), los valores medidos de acuerdo con las legislaciones vigentes son la remoción de DOC, el dióxido de carbono teórico (ThCO₂) y la demanda teórica de oxígeno (ThOD) y para que un material sea considerado *fácilmente biodegradable* ("*readily biodegradable*") se requiere de un 70% en remoción de DOC, o 60% en ThOD, o 60% en ThOD, en 28 días, para los métodos aprobados por la OECD (Organización para la Cooperación Económica y Desarrollo)⁸⁸.

La biodegradación de los α -SME y sus di-sales fue descrita por Gode⁸⁵ como fácilmente biodegradables de acuerdo con la prueba de botella cerrada descrita por la OECD (Prueba TG 301D), obteniendo un 99% en la pérdida de MBAS (biodegradación primaria) en 5 días, así como 76 y 73% de BOD/COD en la prueba TG301D para el α -SME y su di-sal, respectivamente.

La biodegradación de los α -SME también ha sido estudiada por Masuda mediante diferentes métodos de evaluación, quien además ha propuesto un mecanismo sobre su biodegradación por microorganismos^{86,87}. Estos estudios incluyen una medición de la BOD (Prueba MITI japonesa), un método de cultivo con agitación (shake culture) y una evaluación de decoloración de agua de río (river dye-away). La biodegradación fue monitoreada mediante BOD, DOC y MBAS.

Los resultados de las mediciones de BOD/TOD en la prueba MITI se muestran en la Figura 2-51^{86,87}. Estos resultados muestran que la biodegradación del C₁₄₋₁₆SME comienza rápidamente y continúa velozmente hacia una biodegradación máxima en una etapa temprana, independientemente de la concentración de tensoactivo. Para el C₁₀₋₁₄LAS la degradación comienza más tarde, y este efecto es mayor conforme aumenta la concentración de tensoactivo. Los resultados también indican que tanto el C₁₄₋₁₆SME

como el C₁₀₋₁₄LAS experimentan una biodegradación máxima. Estos resultados confirman que el C₁₄₋₁₆SME alcanza a pasar el nivel de fácilmente biodegradable, de acuerdo con las legislaciones vigentes.

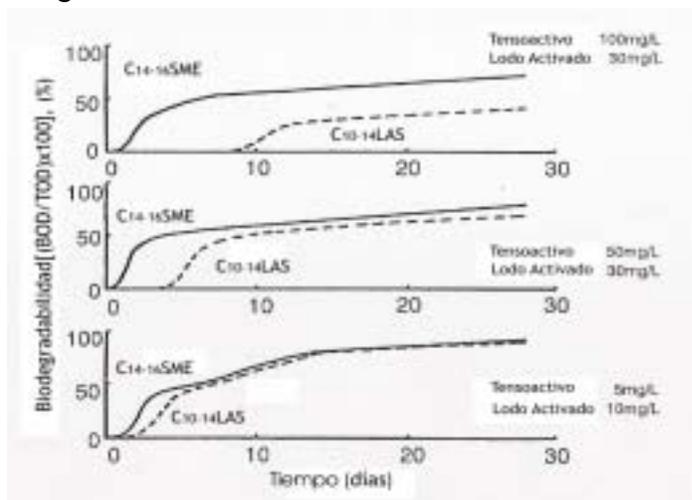


Figura 2-51. Biodegradación del α -SME y LAS determinada mediante BOD.

Para asegurar que los α -SME son fácilmente biodegradables tanto en plantas de tratamiento de agua como en agua corriente (ríos), se llevaron a cabo las pruebas de cultivo con agitación y decoloración de agua de río^{86,87}.

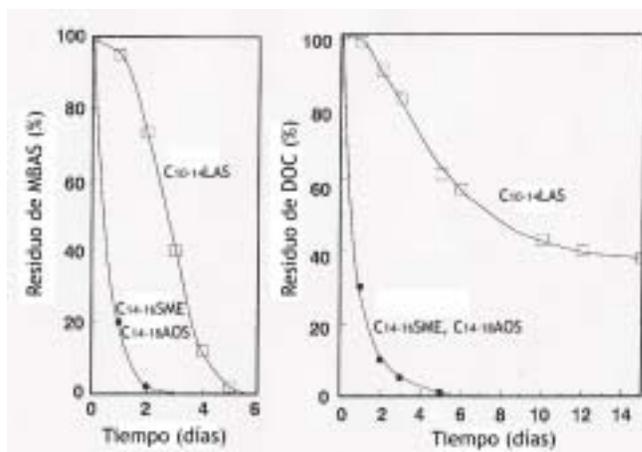


Figura 2-52. Biodegradación de tensoactivos mediante la prueba de cultivo.

La prueba de cultivo se realizó de acuerdo con el Método de Evaluación para Detergentes Sintéticos (Fig. 2-52)^{86,87}. Tanto el C₁₄₋₁₆SME como el C₁₄₋₁₈AOS pierden el 90% de su actividad al azul de metileno en 1 día, y alcanzan un 100% en dos días. Más del 80% del carbono orgánico en estos tensoactivos desaparece en dos días y completamente en cinco días. Por su parte, el C₁₀₋₁₄LAS pierde su actividad al azul de metileno en cinco días y más del 40% del carbono orgánico disuelto aun permanece después de 15 días.

La prueba de decoloración de agua de río, que utiliza agua de río común que recibe desagüe doméstico, fue evaluada para cuatro tensoactivos diferentes. La Figura 2-53 muestra que el C_{14-16} SME y el C_{14-18} AOS experimentan una biodegradación rápida y fácil, con una eliminación total de sus MBAS dentro de tres días. Para el jabón (C_{12-18}), se requieren de cinco días para una pérdida total de las MBAS, sugiriendo que éste provoca algún tipo de precipitación en el agua de río por lo cual la degradación se retarda. El C_{10-14} LAS también pierde totalmente sus MBAS en cinco días.

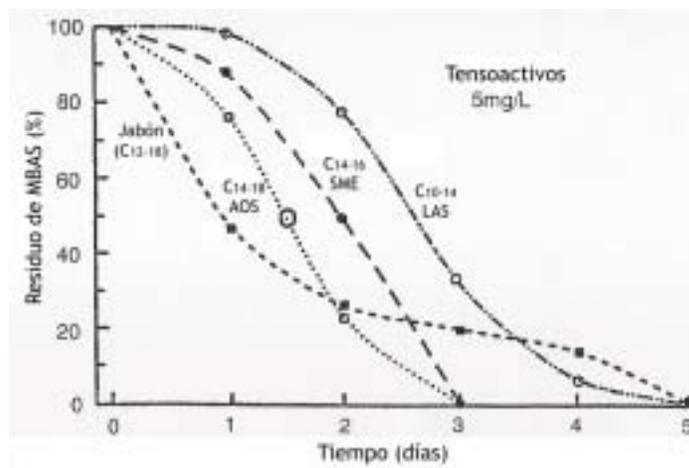


Figura 2-53. Biodegradación de diferentes tensoactivos en agua de río (Prueba de decoloración de agua de río) detectada a través de MBAS. Tensoactivo 5 mg/L.

Masuda también determinó el mecanismo de la biodegradación de los α -SME basado en el cambio en la estructura del α -SME en la prueba MITI^{86,87}. La prueba de biodegradación se llevó a cabo para el C_{14} SME utilizando 50 mg/L de tensoactivo y 30mg/L de lodo activo, midiendo la BOD. En cada etapa de la biodegradación se muestrearon y analizaron soluciones mediante NMR (Resonancia Magnetiza Nuclear) e IR (Infrarrojo). El análisis de la degradación de los intermediarios indica el mecanismo mostrado en la Figura 2-54, en donde existe un ataque microbial en la estructura del tensoactivo, ocasionando una oxidación en el último carbón (oxidación- ω), lo que produce un grupo carboxilo; posteriormente se lleva a cabo una oxidación- β con la cual se eliminan simultáneamente dos carbonos. Esto produce un intermediario temporal, el monometil alfa-sulfosuccinato, que experimenta una desulfonación, seguida de un rompimiento en el enlace del éster, y eventualmente se alcanza una biodegradación hasta producir únicamente dióxido de carbono y agua. Como en los dos primeras etapas de este proceso se requiere de oxígeno, los α -SME no se degradan bajo condiciones anaeróbicas estrictas.

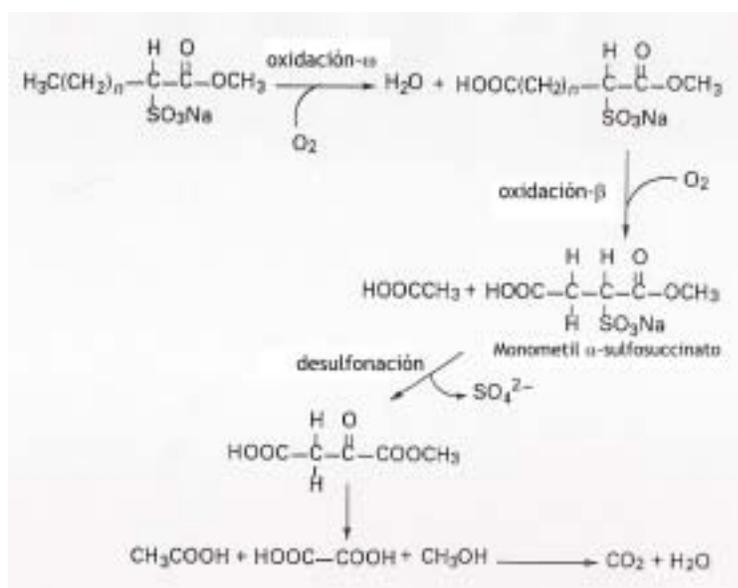


Figura 2-54. Mecanismo de biodegradación de los α -SME.

En cuanto al efecto del largo de cadena en la biodegradación de los α -SME, Maurer encontró que conforme aumenta la cadena alquílica de nueve a 18 átomos de carbono, el porcentaje de la biodegradación aumenta bajo un tiempo fijo de 27 días⁸³. Por otro lado, en la Tabla 2-CC se puede apreciar la biodegradación primaria de α -SME con cadenas de C₁₂ a C₁₄ en comparación con el LAS⁷⁴. Finalmente en la Tabla 2-DD se muestra la biodegradación primaria y máxima del alfa-sulfo metil seboato (C₁₆₋₁₈SME) también en comparación con el LAS⁷⁴.

Tabla 2-CC. Biodegradación primaria de diferentes α -SME determinada por la reducción de MBAS.

Tensoactivo	% Reduccion de MBAS (8 días)
C12SME	99.6
C12.6SME	99.7
C13.6SME	99.6
C14SME	99.6
LAS	90.7

Tabla 2-DD. Biodegradación primaria y máxima.

Tensoactivo	Primaria*	Máxima**
C16-18SME	99	98 ± 6
LAS	95	73 ± 6

* Primaria. Prueba OECD, % MBAS

** Máxima. Prueba de botella cerrada, %C/COD en modelos de planta de tratamiento de agua

Los α -SME son considerados como *fácilmente biodegradables* de acuerdo con la autoridad europea competente (CESIO-Comité Europeo de Tensoactivos y sus Intermediarios Orgánicos).

2.4.2 Toxicidad e Irritabilidad

La toxicidad hacia las personas y hacia el ambiente es una característica que necesita ser considerada cuando se utiliza cualquier químico o producto. La toxicidad tanto en organismos acuáticos como en humanos generalmente se evalúa a través de la dosis letal (LD) o concentración letal (LC) del material en cuestión. Estos parámetros identifican las dosis que afectan un porcentaje dado de una población de organismos expuesta al compuesto químico. Por ejemplo, LD₅₀ corresponde a la dosis letal para el 50% de la población de los organismos evaluados, mientras un valor de LD₁₀ correspondería a la dosis letal para el 10% de la población. Generalmente los valores se reportan como LD₅₀ (g/Kg) o LC₅₀ (mg/L).

El esquema de evaluación para la toxicidad acuática utilizado por el Servicio de Vida Salvaje y Peces de los Estados Unidos se muestra en la Tabla 2-EE⁷⁴. Por otro lado, en la Tabla 2-FF^{89,90}, se muestra el sistema de evaluación comúnmente utilizado para categorizar la toxicidad de un compuesto químico en humanos.

Tabla 2-EE. Sistema de escala de toxicidad acuática

Escala	LC (mg/L)
Relativamente Inofensivo	>1,000
Prácticamente No Tóxico	100-1,000
Ligeramente Tóxico	10-100
Moderadamente Tóxico	1-10
Altamente Tóxico	0.1-1
Extremadamente Tóxico	0.01-0.1
Super Tóxico	< 0.01

Tabla 2-FF. Sistema de escala para categorizar la toxicidad de un químico en humanos.

Escala	LD (mg/Kg)
Prácticamente No Tóxico	> 15,000
Ligeramente Tóxico	5,000-15,000
Moderadamente Tóxico	500-5,000
Muy Tóxico	50-500
Extremadamente Tóxico	5-50
Super Tóxico	< 5

De acuerdo con el esquema de toxicidad acuática, el alfa-sulfo metil laurato (C₁₂SME), es “prácticamente no tóxico” para vertebrados e invertebrados (Tabla 2-GG). La toxicidad acuática del C₁₂SME se compara con la toxicidad de otros tensoactivos comunes en la Tabla 2-HH. Como se puede apreciar, los valores del C₁₂SME son de al menos un orden de magnitud más grandes que la de los otros tensoactivos, indicando una mucho menor toxicidad.

Tabla 2-GG. Toxicidad acuática del C₁₂SME en organismos vertebrados e invertebrados.

Alfa Sulfo Metil Laurato	LC(mg/L)
<i>Vertebrados</i>	
Carpa cabeza plana	350
Carpa cabeza de oveja	290
<i>Invertebrados</i>	
Daphnia Pulex	240
Camarón Mysid	190

Tabla 2-HH. Valores de toxicidad acuática frecuentemente reportados (24-96hrs) para diferentes tensoactivos

Tensoactivo	LC(mg/L)	
	Pez	Invertebrados
LAS	1-10	1-1000
AS	5-20	2->2000
AOS	1-15	2-?
AES	1-10	5-20
AS	1-6	1-100
NPE	4-14	1-100
C ₁₂ SME	290-350	190-240

La toxicidad de los α -SME se ve afectada significativamente por el largo de la cadena alquílica. Conforme aumenta el largo de cadena, la toxicidad aumenta. La toxicidad en peces para el alfa sulfo metil seboato (C₁₆₋₁₈SME) es relativamente alta, LC₀=0.4-0.9 mg/L (altamente tóxico), comparada con la de los sulfo metil cocoatos (C₁₂₋₁₄SME), LC₀=46 mg/L (ligeramente tóxico)⁸⁵. Sin embargo, a pesar de la relativamente alta toxicidad en peces de los α -SME de cadena larga (como los seboatos), se puede considerar que cualquier α -SME tiene un efecto prácticamente nulo en la toxicidad acuática debido a que la biodegradación primaria de los α -SME ocurre tan rápido, que no se espera una acumulación de toxicidad.

En la Tabla 2-II, se muestra la toxicidad oral y acuática para dos α -SME comerciales⁹¹. De acuerdo con estos valores, ambos α -SME pueden considerarse como “ligeramente tóxicos” en humanos. En el caso de la toxicidad acuática, el C₁₂SME se considera “prácticamente no tóxico”, mientras que el C_{13,6}SME “moderadamente tóxico”.

Todas las investigaciones sobre la calidad ambiental de los α -SME, demuestran que la toxicidad acuática es mitigada por su rápida biodegradación tanto primaria como máxima, lo que les permite ser clasificados como compatibles con el ambiente.

Por otra parte, la *suavidad* (baja irritación) también es un factor importante a considerar en los productos tanto de cuidado personal como de cuidado del hogar. Los α -SME son reconocidos como tensoactivos suaves. Resultados de irritación sobre piel en humanos, muestran que tanto el C_{13,6}SME como el C₁₂SME (productos comerciales) son clasificados como “suaves” en piel a concentraciones de 0.25, 0.50 y 0.75% en activos (Tabla 2-II)⁹¹. Las pruebas en conejos de irritación primaria en piel indican que el

C_{13.6}SME es clasificado como “severamente irritante” mientras el C₁₂SME se clasifica como “ligeramente irritante”; en cuanto a la irritación primaria en ojos ambos α -SME muestran una “irritación moderada”.

Tabla 2-II. Propiedades toxicológicas y de irritabilidad para α -SME comerciales.

	C ₁₂ SME	C _{13.6} SME
Suavidad en humanos, piel (0.25, 0.50, 0.75% activos)	Suave	Suave
Irritación primaria en piel, conejos (10% activos)	Ligeramente Irritante	Severamente Irritante
Irritación primaria en ojos, conejos (10% activos)	Moderadamente Irritante	Moderadamente Irritante
Toxicidad acuática (trucha arcoiris)	LD ₅₀ > 5g/Kg	LD ₅₀ > 5g/Kg
Toxicidad oral (ratas)	LC ₅₀ = 129 mg/L	LC ₅₀ = 4.7 mg/L

Stepan Company llevo a cabo una prueba de irritación acumulativa en piel, con parches, para diferentes tensoactivos comerciales. Esta prueba determina el número de días necesarios para producir una irritación con un determinado valor. Entre mayor sea el numero de días para alcanzar este valor, el producto será más suave (menos irritante). En la Tabla 2-JJ, se compara la irritación de varios productos con respecto al lauril sulfato de sodio (C₁₂AS). El C₁₂AS, al ser un tensoactivo considerado como severamente irritante, comúnmente es tomado como patrón de comparación en cualquier prueba de irritación. Como puede apreciarse, los α -SME y sus di-sales, son tan suaves como el lauril éter sulfato de sodio (C₁₃AES-3EO) y el cocoil isetionato de sodio, tensoactivos reconocidos en la industria como suaves (éste ultimo, comúnmente utilizado en jabones de tocador combo o sintéticos). Es importante observar, que la combinación entre α -SME y su respectiva di-sal tiene un cierto efecto sinérgico en la irritabilidad, y el valor final dependerá de la relación existente entre estos dos compuestos. En general, entre mayor sea el contenido de di-sal, menor será la irritabilidad.

Tabla 2-JJ. Estudio de irritabilidad. Prueba de parche acumulativo (1% de tensoactivo), 1997.

<i>Tensoactivo</i>	<i>Días promedio para producir irritación (con valor =1)</i>
Control Negativo (parche seco)	13.5 (insignificante)
C _{13.6} -SME/DS (2:1)	5.50
C _{13.6} -SME/DS (1:1)	5.17
C ₁₂ AES-3EO	5.07
C _{13.6} DS	4.97
C _{13.6} -SME/DS (10:1)	4.93
Cocoil Isetionato de Sodio	4.27
C ₁₂ AS	2.7 (severa)

CAPÍTULO 3. APLICACIONES

3.1 DETERGENTES DE LAVANDERÍA

Los detergentes para ropa tanto para el área de cuidado del hogar como industrial e institucional, pueden ser formulaciones tan complejas que pueden contener hasta más de 25 ingredientes. Los ingredientes utilizados se pueden dividir en cuatro grandes grupos: tensoactivos, agentes de carga, agentes blanqueadores y agentes auxiliares (aditivos). Cada componente individual tiene sus funciones específicas en el proceso de lavado. Hasta cierto punto, existen efectos sinérgicos entre uno y otro componente. Además de estos ingredientes, ciertos aditivos son necesarios en muchas ocasiones por razones de producción, mientras otros materiales pueden ser utilizados para mejorar la apariencia estética del producto⁹².

Los tensoactivos son el componente más importante de los detergentes. La cantidad de tipos de tensoactivos apropiados para un detergente de lavandería se ha incrementado considerablemente en los últimos 50 años. Los tensoactivos aniónicos son el ingrediente más común, mientras que los no iónicos tales como los AE, han adquirido gran importancia en los últimos años. Los tensoactivos anfotéricos, por su parte, no son muy utilizados en este tipo de formulaciones, mientras que los tensoactivos catiónicos no son utilizados tampoco de manera frecuente pues son incompatibles con los tensoactivos aniónicos además de presentar una pobre detergencia.

Tanto los tensoactivos aniónicos como los no iónicos, son esenciales en los detergentes para lavandería pues cada uno imparte propiedades particulares requeridas en estas formulaciones. Ningún tensoactivo por si solo es capaz de satisfacer todas las demandas de un detergente de una manera óptima; en consecuencia, la tendencia en el uso de mezclas de tensoactivos ha ido incrementándose, con la finalidad de que la característica de cada componente suplemente la de los restantes. La demanda de tensoactivos utilizados para detergentes no solo tiene que ver con el desempeño de éstos, sino que también engloba consideraciones toxicológicas, ecológicas y económicas. Se tiene la expectativa de que los tensoactivos apropiados para los

detergentes demuestren las siguientes características: excelente detergencia, buena adsorción, baja sensibilidad a la dureza de agua, buenas propiedades de dispersión, alta solubilidad, espumado deseable, propiedades de anti-redeposición de la mugre, suficiente poder de humectancia, bajo color, estabilidad de almacenamiento, facilidad de manejo, baja toxicidad en humanos, amigables con el ambiente, provenientes de materias primas fácilmente disponibles y competitivos en costo⁹².

Como se ha mencionado a lo largo del Capítulo 2, y se mostrará para esta aplicación específica, los α -SME cumplen o exceden muchas de estas características lo que los convierte en surfactantes altamente apropiados para detergentes de lavandería.

Los detergentes para lavandería son ofrecidos en la forma de polvos, tabletas, barras, líquidos y geles; siendo las presentaciones en polvo, barra y líquido las más representativas en México. A nivel mundial (2004), los polvos son los más utilizados con aproximadamente el 58% del mercado de detergentes de lavandería, mientras que en México ocupan el 80% del mercado. Sin embargo, los detergentes líquidos mundialmente, han estado ganando mercado lentamente en años recientes a expensas de los detergentes en polvo, sobre todo en las zonas urbanas, debido a una mayor conveniencia y mejor desempeño. De igual manera, las tendencias globales de los detergentes líquidos están emergiendo en México, y aunque han incrementado su mercado notablemente en los últimos años (crecimiento del 30% de 2003 a 2004), aun no son percibidos como una mejor alternativa que los polvos, además de ser considerados como caros. Por otro lado, las barras detergentes se siguen vendiendo con gran aceptación en el mercado mexicano (12%), tanto en áreas rurales como urbanas, a pesar de la amenaza del emergente mercado de productos líquidos^{93,94}.

Dentro de los polvos, existen los polvos convencionales, los compactos y los super-compactos. La diferencia entre ellos es que los compactos contienen una mayor cantidad de tensoactivos, por lo que se encuentran en presentaciones de menor tamaño, la dosis de uso recomendada es menor y la cantidad de agentes de carga es mucho menor, mientras que se eliminan casi por completo aditivos de relleno o de proceso, como el sulfato de sodio, que si contienen los polvos convencionales.

Los α -SME encuentran sus principales aplicaciones en detergentes compactos (polvo), líquidos, y en barra. Los α -SME de cadenas C_{14} y C_{18} son utilizados en detergentes comerciales en polvo en Japón, mientras que en Europa el alfa-sulfo metil seboato (C_{16} - C_{18}) es también utilizado^{95,96}. Los α -SME de cadenas más cortas, C_{12} - C_{14} , son utilizados en detergentes líquidos en los Estados Unidos.

En casi todos los detergentes, se utiliza una combinación de tensoactivos, como ya se ha mencionado, para optimizar las propiedades del producto final. Por ejemplo, la detergencia de los α -SME y el LAS es afectada por la dureza de agua de diferente manera. En agua suave, la detergencia del LAS es buena, pero disminuye dramáticamente con el incremento en la dureza de agua. Por otro lado, los α -SME limpian especialmente bien en aguas duras, pero no tan bien en agua suave. Una mezcla de los dos tensoactivos asegura una buena detergencia en ambas condiciones. Y si se agrega un AE, el desempeño mejora aun más. Además, el hecho de que los α -SME tengan una mejor detergencia que el LAS, permite obtener una detergencia similar a la del LAS a concentraciones menores de tensoactivo, lo que favorece el uso de los α -SME. Esta reducción en la cantidad de tensoactivo, incrementa el número de elecciones posibles en una formulación y brinda la oportunidad de reducir costos. Sin embargo, otro punto ventajoso, es que el contenido orgánico total en un detergente puede ser disminuido, lo que significa que un detergente con una carga menor hacia el ambiente puede obtenerse al utilizar los α -SME.

Debido a la excelente estabilidad en aguas duras, los α -SME son adecuados para el desarrollo de detergentes libres de fosfatos. Esta baja sensibilidad a la dureza de agua es también una razón por la cual los α -SME tienen buenas propiedades detergentes aun a bajas concentraciones, lo que sugiere la reducción de tensoactivos en una determinada formula manteniendo el desempeño.

Otras propiedades de los α -SME, las cuales son interesantes para las formulaciones detergentes, son su poder dispersante del limo de jabón, así como su habilidad hidrotópica, la cual le permite una buena solubilización de jabón. Es bien conocido que el jabón es uno de los agentes de limpieza más efectivos en agua suave. Sin embargo, también es conocido por muchas de sus deficiencias, especialmente la

formación de limo de jabón debido a la precipitación de sus sales de calcio y magnesio en aguas duras, limpieza pobre en agua fría, acumulación en la tela dejándola grisácea, y por tornar pálidas las superficies como la cerámica. Otros atributos del jabón que no pueden ser pasados por alto, especialmente en nuestros días, incluyen la fuente abundante de materias primas naturales para producirlo (aceites vegetales y grasas), y sus excelentes perfiles de seguridad ambiental y humana, superiores en comparación con la mayoría de los otros tensoactivos existentes. Muchos de los problemas presentados por el jabón podrían ser superados combinándolos con tensoactivos que sean buenos dispersantes del limo de jabón, como es el caso de los α -SME, que se encuentran entre los mejores tensoactivos con esta propiedad⁹⁷.

3.1.1 Detergentes en Polvo

Los α -SME han sido introducidos exitosamente en detergentes compactos en Japón, desarrollados por Lion Co.. La mejor característica de los α -SME en estas formulaciones, es que permiten reducir el uso de tensoactivo sin comprometer el desempeño. Algunas formulaciones que contienen α -SME se muestran en la Tabla 3-A. En comparación con las formulaciones populares de LAS/AS o LAS/AOS (Fórmula 1), las que incluyen α -SME, permiten una detergencia apropiada con un bajo contenido de tensoactivo, y sin la necesidad de incrementar los niveles de agentes de carga secuestrantes o alcalinos.

Tabla 3-A. Formulaciones de detergentes en polvo.

Componentes	Fórmula 1 Base LAS	Fórmula 2 Base α -SME	Fórmula 3 Base LAS/ α -SME
Tensoactivo	30-40 (LAS/AS o LAS/AOS)	20-25	20-25 (α -SME 5-10)
Zeolita	15-25	15-25	15-25
Agente alcalino	20-30	20-30	20-30
Enzima	+	+	+
Agente blanqueador	+	+	+

Comparados con otros detergentes comerciales, los detergentes basados en α -SME (Tabla 3-A, Fórmula 2), muestran un alto desempeño en detergencia bajo condiciones de lavado en Japón, a pesar de su bajo contenido de tensoactivo (Fig.3-1). En las

formulaciones comerciales desarrolladas en Japón, los α -SME son en realidad utilizados como co-tensoactivos del LAS (Tabla 3-A, Fórmula 3), y proporcionan una reducción de más del 20% en el nivel de tensoactivos, comparado con el de detergentes convencionales, mostrando un desempeño equivalente⁹⁵.

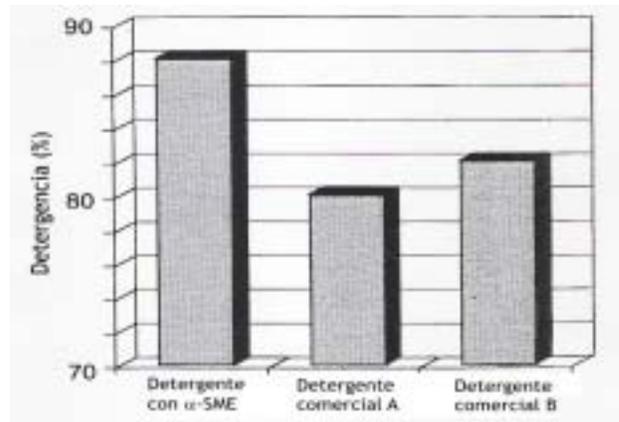


Figura 3-A. Desempeño de detergente en polvo base α -SME. Lavadora japonesa, mugre artificial, 25°C, 10 min., agua dura: 54ppm (CaCO₃)

Los detergentes en polvo que contienen α -SME como componente principal, presentan diversos problemas técnicos tales como una menor rapidez de disolución en agua de baja temperatura, posiblemente debido a su alta temperatura Krafft y a su alta cristalinidad. Son susceptibles a la hidrólisis en medios alcalinos, formando entonces di-sales, que como se ha mencionado, tienen una menor actividad superficial. La hidrólisis de los α -SME en los detergentes en polvo puede ocurrir al estar en contacto con componentes alcalinos, frecuentemente utilizados en estas formulaciones. Es por ello que solo son utilizados como co-tensoactivos en estos detergentes, pues así se reducen el riesgo de hidrólisis, además de mostrar otras ventajas de proceso. Y aunque la posibilidad de hidrólisis aun puede existir, el contenido real de di-sal puede mantenerse en un bajo nivel en el caso de los detergentes compactos, debido una menor rapidez de absorción de humedad, al tener una menor área superficial por unidad de peso en comparación con los polvos convencionales. Los detergentes en polvo compactos existentes comercialmente en Japón con α -SME, muestran una estabilidad apropiada con un nivel de hidrólisis controlado y muy bajo.

Por otro lado, dos de los problemas más grandes asociados con el uso de α -SME en polvos, son su estabilidad térmica, así como la posibilidad de hidrólisis existente en pHs mayores que 9. La estabilidad térmica es fácilmente solucionada, pues es de un

nivel inferior a la del LAS. Sin embargo, la hidrólisis en pHs alcalinos es una propiedad inherente de los α -SME, pero que puede ser controlada. A pesar de esto, existen procedimientos de manufactura apropiados que solucionan estos problemas evitando exponer los α -SME a pHs alcalinos por tiempo prolongado, y en donde los componentes alcalinos del detergente pueden ser incorporados bajo condiciones apropiadas.

3.1.2 Detergentes en Barra

Los detergentes para ropa en barra aun son muy utilizados en Latinoamérica a pesar de las grandes desventajas que muestran en su desempeño, debido a que su principal componente es el jabón. El jabón comúnmente utilizado es una combinación de sebo/coco, con al menos un 70% correspondiente al sebo. Estos jabones en barra tienen las ventajas de ser muy económicos y proporcionar una buena espumación. Aunque por otro lado, tienen la debilidad de ser muy susceptibles a la dureza de agua, perdiendo su detergencia y ocasionando acumulación en las telas, deteriorándolas y tornándolas grisáceas. Además, requieren de agentes de carga y son muy irritantes debido a su alto pH.

Tabla 3-B. Fórmula de detergente en barra propuesta por Stepan.

Componentes	% en peso
C ₁₆₋₁₈ SME	5-15
Jabón sebo/coco (95/5)	15-25
Aditivos	1-2
Acides Libre	0.5-1.0
Agua	20-24

Los α -SME pueden ser incorporados en los detergentes en barra proporcionando múltiples ventajas. Se sugiere un rango de aplicación de al menos el 5% en peso, hasta un 14% en peso⁹⁸. En la Tabla 3-B, se muestra una formulación con α -SME, la cual fue probada al 5% y al 14% en peso del α -SME, y comparada en diversas propiedades contra tres marcas líderes en Latinoamérica (Comercial A, B y C). El α -SME utilizado es un producto de escala comercial con un largo de cadena de C₁₆-C₁₈, y con una relación de α -SME /Di-sal de 6:1. El jabón utilizado es un jabón sebo/coco con una relación de 95/5. La incorporación de tan solo el 5% de α -SME reduce considerablemente la

irritabilidad en piel mientras que no tiene ningún efecto en cuanto a la irritabilidad en ojos⁹⁸.

En la Figura 3-2, se muestra el nivel de espuma generado por frotación durante 5 minutos de lavado, a durezas de agua de 150ppm y 300ppm (como CaCO_3)⁹⁹. A 150ppm de agua dura, tanto los productos comerciales A y B como el que contiene 14% de α -SME, muestran el mismo nivel de espumación, que es mejor que el jabón con 5% de α -SME y mucho mayor que el producto comercial C, el cual tiene el más pobre desempeño en espuma. Sin embargo, a 300ppm de agua dura, todos los productos disminuyen considerablemente su nivel de espuma, aunque este efecto es mucho menor en la barra con 14% de α -SME, y ésta se desempeña notoriamente mejor que el resto de los productos, seguida de la barra con 5% de α -SME que tiene un desempeño equivalente al del producto comercial A. Nuevamente se vuelve a apreciar la buena tolerancia a la dureza de agua exhibida por los α -SME, en esta ocasión, en el nivel de espuma, factor de suma importancia en este tipo de productos, debido a que la gente asocia directamente el nivel de espumado con un mejor producto.

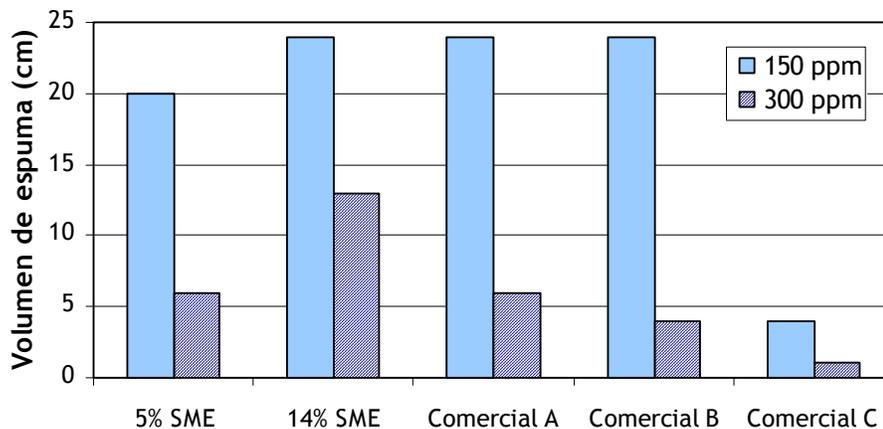


Figura 3-2. Volumen de espuma (cm) generado por frotación durante 5 min. de lavado. 0.8g detergente/Kg de tela; 25°C; mancha: aceites vegetales, pigmentos, arcillas y hollín.

En cuanto a la detergencia, tanto los 3 productos comerciales como las barras con 5 y 14% de α -SME, mostraron el mismo desempeño (Figura 3-3), independientemente de la dureza de agua a la que se realiza la prueba (150 y 300 ppm como CaCO_3). Finalmente, en la Figura 4-4, se aprecia la depositación de escamas de jabón (sales de calcio) medida a través del cambio de color en una tela azul, después de ser lavada con las

barras detergentes. Claramente se aprecia que el α -SME contribuye significativamente a reducir la depositación de jabón sobre las telas y en consecuencia protege mejor el color azul en algodón/poliéster. La barra con 14% de α -SME junto con el producto comercial C presentaron el mejor desempeño en esta propiedad.

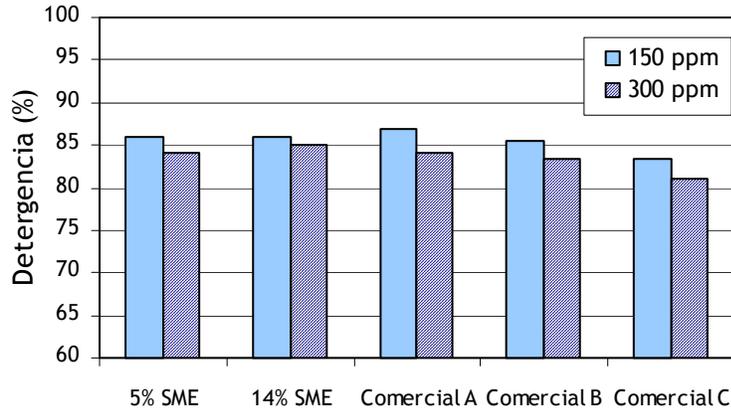


Figura 3-3. Detergencia de detergentes en barra. Mancha: polvo/sebum en algodón/poliéster, 0.8g detergente/Kg de tela, 25°C.

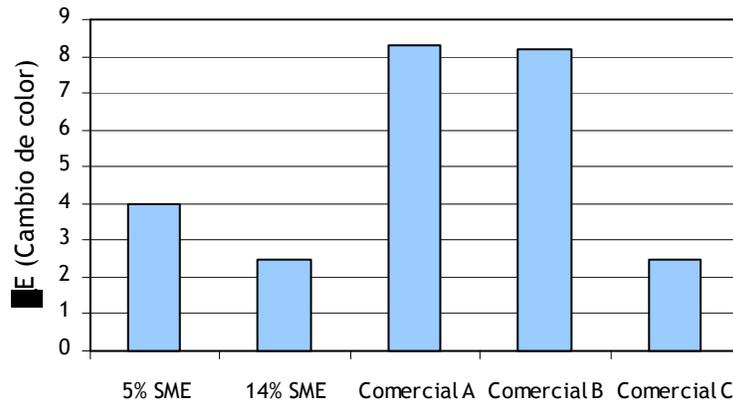


Figura 3-4. Depositación de jabón a través de cambio en el color después de lavadas sucesivas. Algodón/poliéster, color azul bicolor, 0.8g detergente/Kg de tela, 25°C, agua dura:150ppm CaCO₃.

La incorporación de los α -SME en las barras de jabón para ropa proporciona un valor agregado con respecto a las barras de jabón convencionales, ofreciendo un desempeño competitivo a los productos líderes en el mercado latinoamericano. Por otra parte, encajan perfectamente en las condiciones de proceso normalmente requeridas en la elaboración de estos productos, y de hecho, proporcionan la ventaja de disminuir la viscosidad del slurry de jabón, permitiendo una reducción de energía junto con una mayor facilidad de manejo y proceso.

3.1.3 Detergentes Líquidos

Los detergentes líquidos presentan ventajas con respecto a los polvos y barras, en muchas características. En general tienen un mucho mejor desempeño en detergencia, sobre todo en agua fría, son mucho más solubles, se dispersan más fácilmente en el agua, son más fáciles de manejar y formular, además de permitir formular con mayor facilidad sistemas enzimáticos estables. Pueden contener hasta un 50% de tensoactivos y usualmente contienen niveles mucho menores de agentes de carga. Rara vez contienen zeolita, tripolifosfato o agentes blanqueadores, por ejemplo. El número total de componentes activos en un detergente líquido puede ser tan alto como 60%.

Como se ha mencionado, la detergencia de los α -SME incrementa conforme aumenta el largo de cadena, sin embargo, aquellos de cadena larga son más difíciles de incorporar en productos líquidos debido a su baja solubilidad (C_{16} - C_{18}), por lo que normalmente su incorporación requeriría de calentamiento. Los α -SME proporcionan muchas ventajas en los detergentes líquidos. Además de su constantemente mencionada tolerancia en aguas duras, presentan sinergia con tensoactivos comúnmente utilizados en los líquidos, como el AS y el AES. Adicionalmente, sus características hidrotópicas permiten la fácil incorporación de muchos aditivos y cargas; y desde luego que no se puede dejar atrás su alta compatibilidad con las enzimas, cada vez más utilizadas en estos productos. Finalmente, presentan también propiedades anti-redepositantes.

El producto comercial de Stepan, Alpha-Step® MC-48 ($C_{13.6}$ SME), ha mostrado ser un tensoactivo ideal en los detergentes líquidos. Este material tiene una relación promedio α -SME /DS de 7:1, con una concentración de 38% de activos, siendo un producto líquido muy fácil de manejar.

Se ha encontrado que una combinación de 1:1:1 entre α -SME/LAS/AE da un excelente desempeño, siendo el mejor entre varias combinaciones posibles^{71,74}. Utilizando esta combinación, se propone una fórmula sencilla de detergente líquido al 34% de activos, como la que se muestra en la Tabla 3-C. Esta fórmula se comparó con un producto comercial de buena marca en EU, utilizando tres largos de cadena diferentes para el α -SME (C_{12} , $C_{12.6}$, y $C_{13.6}$). Utilizando α -SME con las cadenas C_{12} y $C_{12.6}$, se obtuvo una

detergencia equivalente a la del producto comercial, mientras la fórmula con C_{13,6}SME mostró el mejor desempeño⁷⁴.

Tabla 3-C. Formulación de detergente líquido con α -SME.

<i>Componentes</i>	<i>% peso</i>
HLAS (Acido alquil bencen sulfónico)	10.0
NaOH (50%)	2.5
C ₁₂₋₁₅ AE-7EO	11.4
α -SME	11.4
Agua	c.s.
	100.0
<i>Propiedades</i>	
Apariencia @25°	Líquido amarillo transparente
pH (directo)	8.5
Sólidos (%)	34
Viscosidad @25° C (cps)	150-250
Color Garder	1

c.s.= cantidad suficiente para completar el 100%

Los α -SME han mostrado además, tener propiedades anti-redepositantes. En combinaciones de AES-3EO/AE y LAS/AE, la incorporación de α -SME mejora notoriamente esta característica, tanto en poliéster como en algodón/poliéster (Fig.3-5). Esta propiedad se evalúa midiendo la diferencia en reflectancia entre telas limpias, antes y después de ser sometidas a tres ciclos de lavado. Entre cada ciclo se introducen telas con manchas estándar, y la diferencia en reflectancia esta directamente relacionada con la cantidad de mugre transferida hacia las telas limpias.

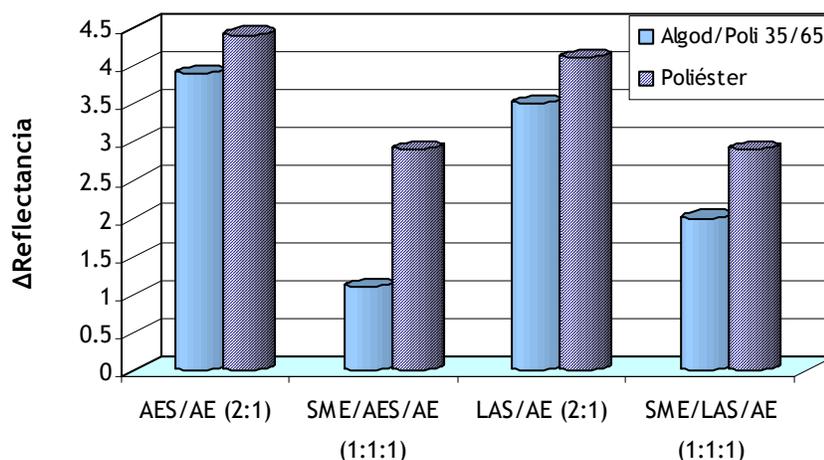


Figura 3-5. Evaluación de anti-redeposición de mugre. 0.2% de tensoactivo, agua dura: 140ppm CaCO₃, 25°C, 10 min. lavado, telas manchadas: polvo/sebum.

Para formular detergentes líquidos de alto desempeño, se sugiere utilizar una combinación de AE, AES y α -SME. Un sistema con estos tres tipos de tensoactivo proporcionará un alto poder de detergencia utilizando un bajo nivel de activos, y con la posibilidad de alcanzar una estabilidad enzimática muy buena.

En general, las enzimas son menos estables en detergentes líquidos que en detergentes en polvo. La mayoría de los estudios sobre los α -SME con enzimas en aplicaciones para detergentes en polvo, han sido realizados por Lion Corp.^{19,20}. El uso de enzimas en sistemas de tensoactivos y agentes de carga con un alto contenido de agua, posee numerosos retos técnicos relacionados con la estabilidad y eficacia de las enzimas¹⁰⁰. La compatibilidad enzimática en estos sistemas tensoactivos es especialmente difícil en composiciones que contienen una alta concentración de LAS y en sistemas que contienen componentes agresivos tales como blanqueadores y agentes de alta alcalinidad.

Tabla 3-D. Composición optimizada de un detergente líquido basado en α -SME/AES/AE con enzimas y estabilizadores de enzimas.

<i>Componentes</i>	<i>% activos</i>	<i>Función</i>
C _{13.6} SME	6.0	Detergente aniónico, agente anti-redepositante, hidrótopo
C ₁₂₋₁₄ AES-3EO	9.7	Detergente aniónico
C ₁₂₋₁₅ AE-7EO	11.3	Detergente no-iónico
Propilen Glicol	7.0	Estabilizador de enzimas
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.05	Estabilizador de enzimas
Borato de Sodio	3.0	Estabilizador de enzimas
Formiato de Sodio	1.5	Estabilizador de enzimas
Lipasa (Lipolase 100L*)	1.0	Remoción de triglicéridos (aceites, grasas y sebum)
Proteasa (Savinase 16.0L*)	0.5	Remoción de proteínas (sangre, huevo y pasto)
Agua	c.s. para 100%	Diluyente

* Productos de NOVOZYMES. Los porcentajes utilizados corresponden al producto comercial tal cual.

Se ha comprobado que sistemas enzimáticos utilizando ya sea múltiples enzimas, o de manera individual, muestran una excelente estabilidad en composiciones experimentales de detergentes líquidos basados en α -SME y estabilizadores enzimáticos¹⁰¹. Para un sistema con lipasa, proteasa, o lipasa-proteasa, se confirmó que una combinación de cloruro de calcio di-hidratado (CaCl₂·2H₂O), borato de sodio, formiato de sodio, y propilen glicol (PPG) genera un sistema altamente estable en

detergentes líquidos. Mientras que para una celulasa, el mejor estabilizador es una combinación de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y PPG. Por su parte, para una mezcla celulasa-proteasa el mejor sistema es una combinación de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, formiato de sodio y PPG. La composición basada en el sistema con α -SME y lipasa-proteasa (Tabla 3-D), obtuvo una mejor detergencia (con una confiabilidad estadística del 95%=LSD95) en las telas EMPA 111, CFT AS-12, y STC CFT, y una detergencia equivalente en las telas EMPA 117 y WFK 10D, al compararse con detergentes comerciales de alta calidad (*premium*) del mercado estadounidense (Fig. 3-6)¹⁰¹. Los resultados también muestran la mejora significativa que se obtiene en la detergencia cuando están presentes las enzimas.

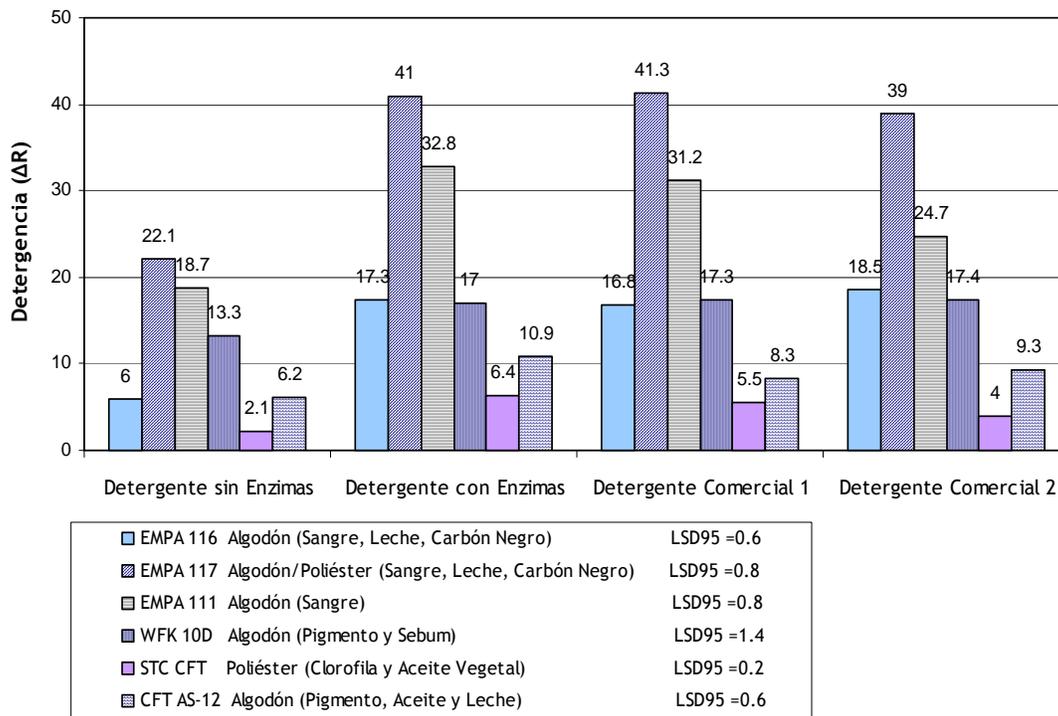


Figura 3-6. Desempeño en detergencia, sobre diferentes telas estándar, de un detergente líquido basado en α -SME comparado con detergentes comerciales líderes en EU que contienen sistemas enzimáticos. Terg-o-tómetro, 38 °C, 10 min. lavado, agua dura:140ppm como CaCO_3 .

Sistemas con AES, α -SME, y AE incluyendo también LAS, muestran de igual manera un excelente desempeño y estabilidad enzimática en detergentes líquidos, con un nivel mucho menor de activos con respecto a marcas comerciales líderes¹⁰². La excelente estabilidad enzimática, detergencia, propiedades tensoactivas, propiedades multifuncionales, y calidad de los α -SME, hace a estos tensoactivos materiales ideales para formular detergentes líquidos de alto desempeño que se ajusten a las exigencias actuales y futuras.

Finalmente, es importante mencionar que se pueden formular detergentes líquidos de buen desempeño que contengan jabón, al combinarse con los α -SME. A pesar de las ya mencionadas desventajas de los jabones, no se pueden dejar atrás sus ventajas tales como su bajo costo, biodegradabilidad y buen desempeño en aguas suaves. El jabón no es un componente fácil de solubilizar por lo que normalmente su incorporación conduce a productos opacos no estables. Los α -SME de cadena mediana como el $C_{13.6}$ SME, son excelentes agentes solubilizantes y muy buenos dispersantes del limo de jabón, propiedades que parecen ser las requeridas exactamente para hacer del jabón un componente práctico y muy útil en detergentes líquidos. Es posible formular detergentes líquidos con relativamente altas cantidades de jabón, utilizando α -SME como co-tensoactivos^{72,97}. El LAS y el AES-3EO, comúnmente utilizados en estos detergentes, no son nada efectivos solubilizando jabón (Tabla 2-Y, Cap.2). Adicionalmente, combinaciones de jabón con α -SME muestran un mucho mejor desempeño que combinaciones jabón-LAS^{72,97}.

Algunos estudios establecen que el jabón base sebo también imparte suavidad a las telas además de ser buenos detergentes en agua suave¹⁰³. Se ha comprobado que bajo condiciones idénticas, una formula con α -SME /jabón, al 20% en activos, imparte más suavidad en toallas que productos comerciales con y sin suavizante incorporado⁹⁷. Por lo tanto, es posible que una formulación con jabón tenga esta ventaja sobre otros productos convencionales basados en sistemas catiónicos/aniónicos. Sin embargo, se debe tomar en cuenta que la suavidad implica que un residuo permanece en la tela, lo que puede conducir a dejarla grisácea. Aunque es presumible que los α -SME, por sus propiedades, pueda contribuir a eliminar esta debilidad, se tiene que trabajar más en esta área para confirmarlo.

Otra característica del jabón es que puede reducir la cantidad de espuma generada en un sistema de tensoactivos conforme se incrementa su contenido. Un método conocido para controlar la espuma de los tensoactivos aniónicos es precisamente utilizando jabón como adyuvante en la formulación. El contenido de jabón necesario para un control óptimo de la espuma se sugiere entre 30% a 60% de los activos totales en la formulación¹⁰⁴. Esta característica representa una ventaja en ciertas aplicaciones, y es el caso de las lavadoras, donde se busca una espuma controlada durante el lavado. Un

exceso de espuma en estos casos no es deseable debido a la necesidad de un ciclo de enjuague adicional.

Tabla 3-E. Detergente líquido de alta eficiencia para lavadoras horizontales con α -SME y jabón.

<i>Componentes</i>	<i>% activos</i>
Agua	54.0
C _{13.6} SME	8.0
C ₁₂₋₁₅ AE-7EO	18.0
Jabón sebo/coco (80/20)	12.0
Citrato de Sodio	3.0
Propilen Glicol	5.0
	100.0
<i>Propiedades</i>	
Apariencia @25° C	Líquido transparente
pH (directo)	8.4
% Activos (tensoactivos)	38.0

Stepan ha desarrollado formulas de detergentes líquidos de alta eficiencia como la que se muestra en la Tabla 3-E. Este detergente líquido de espuma controlada fue especialmente desarrollado para lavadoras horizontales, y muestra una detergencia similar a la de un producto comercial líder en el mercado-1997 (Fig.3-7). Esta formulación incorpora un alto contenido de jabón sebo/coco y permite un producto totalmente transparente, gracias a los beneficios hidrotropicos del C_{13.6}SME.

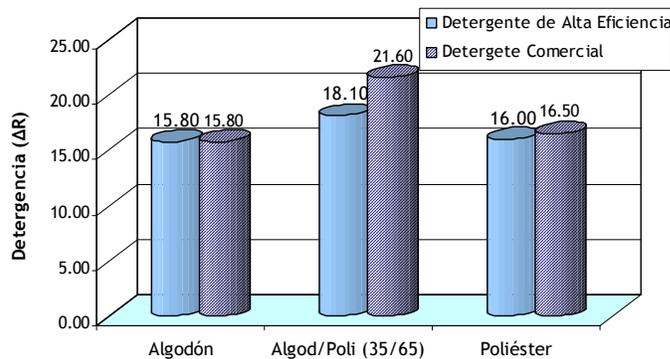


Figura 3-7. Detergencia de formulación de alta eficiencia en comparación con marca comercial líder en EU (1997). Terg-o-tómetro, 32° C, 10 min. lavado, agua dura:140ppm CaCO₃.Dosis: 4/10 de taza, Mancha: Polvo/sebum.

En resumen, los α -SME parecen tener la habilidad de resolver muchos de los problemas asociados con el uso de jabón en detergentes líquidos.

3.2 DETERGENTES LAVATRASTES LÍQUIDOS

Los lavatrastes líquidos al igual que cualquier detergente líquido, ofrece las ventajas de ser muy convenientes pues son más fáciles de manejar que por ejemplo las pastas o los polvos, además de ser menos agresivos. Estos productos son bien aceptados en países desarrollados y en algunos países en vías de desarrollo.

Los líquidos lavatrastes pueden diferir bastante en cuanto a su contenido de tensoactivos, que normalmente varía entre 10% y 50%. Los tensoactivos son el ingrediente primario y proporcionan la limpieza. También proporcionan espuma, que normalmente es un factor de mucha importancia para el consumidor. Por lo tanto, la capacidad detergente y espumante de un tensoactivo son factores clave para su uso en lavatrastes. Otro factor que ha adquirido gran importancia recientemente, es la suavidad (baja irritación) de los tensoactivos hacia la piel humana. Los tensoactivos utilizados en los lavatrastes líquidos son los aniónicos, no iónicos y anfotéricos; los catiónicos no son apropiados para estos productos. Los tensoactivos son el componente primario, mientras que los agentes aumentadores y estabilizadores de espuma son el componente secundario, y adicionalmente, son frecuentemente utilizados tanto hidrótrofos como aditivos especiales¹⁰⁵.

Dentro de los tensoactivos, los aniónicos son el componente principal debido a su buena limpieza, excelente espumado, así como también influyen su disponibilidad y relativo bajo costo¹⁰⁵. Los tensoactivos aniónicos comúnmente utilizados son el LAS, AES y SAS aunque también se utilizan los AS y AOS, estos últimos con mucho menor frecuencia debido a la potencial formación de sultonas en presencia de cloro.

Los tensoactivos no-iónicos son usados en mucho menor grado debido a su baja espuma y mayor costo. Sin embargo, recientemente se ha incrementado su uso ya que ofrecen ventajas como suavidad, mayor concentración y mejor compatibilidad con otros ingredientes. Los no-iónicos más utilizados son los AE y las amidas, aunque recientemente han adquirido importancia los APG y las glucamidas¹⁰⁵.

Los tensoactivos anfotéricos exhiben buenas propiedades de detergencia y espumado, pero sobre todo ofrecen una excelente suavidad. Sin embargo, son utilizados en menor

grado debido a su alto costo, aunque la atención hacia ellos ha crecido debido a su suavidad. Los más empleados son las betaínas y los óxidos de amina (OA).

La espuma es una característica visual importante en los lavatrastes líquidos. No existe una correlación directa entre espuma y limpieza, pero en general los consumidores juzgan el desempeño de estos productos a través del volumen de la espuma y su estabilidad. Dentro de los agentes aumentadores y estabilizadores de espuma los más utilizados son las amidas y los OA.

Finalmente, los hidrótropos son también frecuentemente requeridos para asegurar la solubilidad de todos los tensoactivos y otros aditivos, así como la estabilidad de la fórmula, sobre todo en aquellas con alto contenido de activos. Entre los más utilizados se encuentran el SXS, SCS, y etanol¹⁰⁵. Y aunque los hidrótropos proporcionan diversas propiedades clave en los lavatrastes, no contribuyen en gran medida en la detergencia.

Una de las principales pruebas de desempeño utilizadas para evaluar las propiedades emulsificantes, de espuma, y poder corta grasa de los lavatrastes líquidos es la bien conocida prueba de los “mini-platos”¹⁰⁶. Esta prueba mide la persistencia de la espuma durante el lavado de platos pequeños conteniendo grasa vegetal, y el punto final se alcanza cuando ya no es posible generar más espuma.

Algunas de las tendencias y atributos clave en las que se ha enfocado el mercado de los lavatrastes líquidos recientemente, son el uso de productos concentrados (alto contenido de activos), uso de agentes anti-bacteriales, productos que proporcionen suavidad y productos corta grasa. Los tensoactivos que proporcionen más de una propiedad tienen gran ventaja sobre otros de encajar en estos productos. La excelente detergencia y perfil de espuma exhibido por los α -SME, aunado a sus habilidades hidrotropicas y sinergia con otros tensoactivos comúnmente utilizados, los convierte en candidatos ideales para lavatrastes líquidos tanto regulares como concentrados.

Se ha demostrado que la sustitución de un C₁₂AES-3EO por un C_{13.6}SME, en una formulación típica similar a la de una excelente marca comercial en EU (\approx 1989), proporciona el mismo desempeño, medido a través de la prueba de los mini-platos⁷⁴.

Mientras que utilizando el C₁₂SME se obtuvo un desempeño menor ($\approx 19\%$). Sin embargo en ambos casos, se requiere de una menor cantidad de SXS utilizado como hidrótropo.

Otra información proveniente de Stepan Co. en Francia, muestra la sinergia existente en limpieza y espumado para una combinación del C_{13.6}SME y el C₁₂AS. En la Figura 3-8 se muestra que conforme el C_{13.6}SME reemplaza del 15% al 45% de los activos del C₁₂AS, el número de platos lavados es mayor al obtenido por cada componente de manera individual.

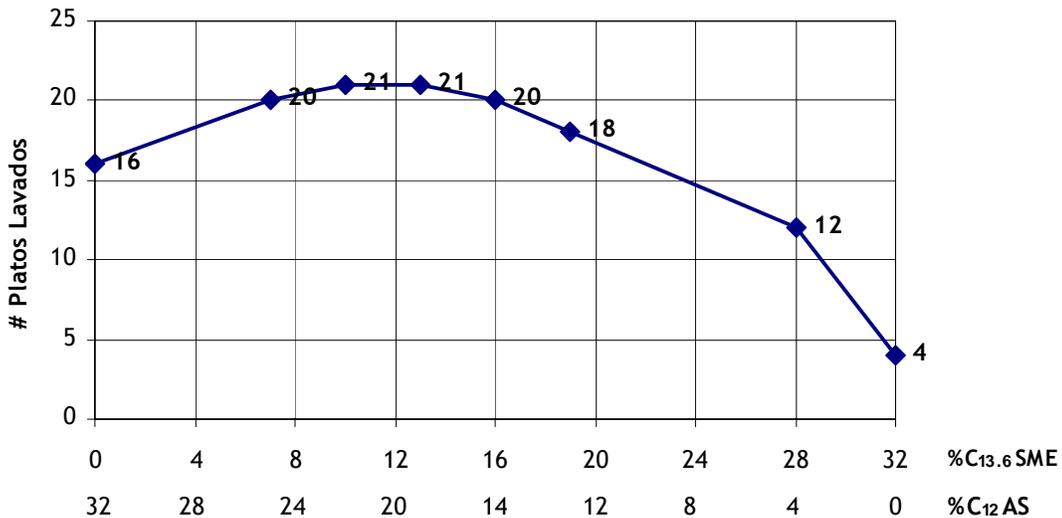


Figura 3-8. Desempeño como número de platos lavados, para combinaciones de C_{13.6}SME y C₁₂AS. Prueba de platos grandes de Stepan Europe. Mancha estándar: agua, leche en polvo, papa, aceite de coco; 4ml por plato. Solución: 0.032% de activos en 5 litros; agua dura: 220ppm como CaCO₃; 45°C.

De acuerdo con la literatura y comprobado en algunos estudios, la incorporación de metales divalentes, como el magnesio y el calcio, tienden a reducir en gran medida la CMC en los tensoactivos aniónicos^{20,28,60,64,105}. En los α -SME los iones de magnesio reducen la CMC, así como la tensión superficial en la CMC, y también incrementan el tamaño de la micela (Tabla 3-F). En el caso del C_{13.6}SME, la introducción del magnesio ya sea como contra-ión o en forma de sal (cloruro de magnesio hexa hidratado) reduce la CMC e incrementa el tamaño de micela en comparación con la sal de sodio⁶⁴. Una combinación de estas propiedades fisicoquímicas contribuye a una mejor eficiencia en la remoción de grasa.

Tabla 3-F. Efecto del ión magnesio en las propiedades fisicoquímicas de los α -SME

Tensoactivo	CMC (mg/L)	Diámetro medio de la micela (nm)
C13.6SME-Na	120	2
C13.6SME-Mg	23	5
C13.6SME-Na + 3%MgCl ₂ ·6H ₂ O	35	3

Aunque los iones divalentes, como el calcio y magnesio, son recomendados en las formulaciones de líquidos lavatrastes, su solubilización es a veces difícil y pueden ocasionar la inestabilidad de algunos tensoactivos aniónicos en el producto. Hasta algunos de los hidrótrópos utilizados tradicionalmente tienen dificultad para incorporar el nivel requerido de iones de magnesio en el sistema. Sin embargo, los estudios llevados a cabo muestran que los α -SME son hidrótrópos muy efectivos para los iones divalentes, especialmente los de magnesio.

Como resultado de extensas evaluaciones y optimización de fórmulas, se han desarrollado diversas formulaciones de líquidos lavatrastes de alto desempeño basadas en α -SME¹⁰⁷. La Tabla 3-G ilustra como la sinergia en el espumado entre el α -SME y el AES, junto con la presencia de iones divalentes, se traduce en una formulación premium (Formulación-3).

Tabla 3-G. Formulaciones de lavatrastes líquidos.

Ingredientes	% activos			
	1	2	3	4
C _{11.4} LAS-Mg	19.44	19.44	19.44	—
C _{11.4} LAS-Na	—	—	—	19.44
C _{13.6} SME	—	10.34	7.12	7.12
C ₁₂ AES-3EO-NH ₄	10.34	—	3.22	3.22
C ₁₂₋₁₄ Monoetanol Amida	4.05	4.05	4.05	4.05
Etanol	5.0	5.0	5.0	5.0
Agua	c.s. para 100%	c.s. para 100%	c.s. para 100%	c.s. para 100%
<i>Propiedades</i>				
% Activos Totales	33.83	33.83	33.83	33.83
pH(directo) @25°C	6.8	6.8	6.8	6.8
Apariencia @25°C	turbio	claro	claro	claro
# Platos Lavados (Prueba mini-platos)	48	45	51	42

c.s.= cantidad suficiente

Individualmente, el lauril éter sulfato de amonio ($C_{12}AES-3EO-NH_4$), no es capaz de incorporar los iones de magnesio dentro del sistema lo que consecuentemente resulta en un producto turbio (Fórmula 1). Por otra parte se observa claramente que dentro del mismo sistema, la fórmula con α -SME (2) lava menos platos que la fórmula con el AES (1). La Formulación-3 con α -SME /AES, lava mayor número de platos, demostrando el efecto sinérgico existente entre estos dos materiales. La formulación (4) por su parte, muestra que al utilizar la sal de sodio del LAS, con lo cual el sistema queda ausente de iones magnesio, el desempeño se ve reducido.

Se observa que la adición de α -SME permite la incorporación de los iones divalentes permitiendo la claridad del producto sin la necesidad adicional de otro hidrótopo, y la combinación sinérgica α -SME /AES resulta en un sistema premium (Formulación-3). Esta formulación se comparó en desempeño contra dos productos comerciales líderes, tanto en remoción de grasa como en número de platos lavados por la prueba de mini-platos (Tabla 3-H). La eficacia en la remoción de grasa se evaluó mediante el Método de Remoción de Grasa Baumgartner, en donde se mide la cantidad de grasa removida como función de las interacciones químicas, eliminando la contribución de la temperatura y la fuerza mecánica (existentes en la prueba de mini-platos). Los resultados se expresan como los miligramos de manteca removida después de sumergir 600 veces, una pieza de plástico conteniendo manteca, en una solución del lavatrastes

Tabla 3-H. Desempeño de la Formulación-5 con α -SME /AES, y productos comerciales

<i>Producto</i>	<i># Mini-platos lavados</i>	<i>Manteca removida (mg)</i> <i>(LSD₉₅=4.4)</i>
Formulación-5 (α -SME)	51	38.3
Lavatrastess Marca 1 (1995)	51	21.6
Lavatrastess Marca 2 (1995)	42	8.5

Los resultados demuestran que en términos de emulsificación y espumado, a través de los mini-platos lavados, la Formulación-3 es equivalente a la marca comercial 1 y superior a la marca 2. Con respecto a la eficacia en la remoción de grasa, esta formulación prototipo se desempeña mucho mejor que ambos productos comerciales.

Los atributos de desempeño que se han presentado, así como el resultado de muchos estudios experimentales demuestran un número de ventajas de la química de los α -SME en los lavatrastes líquidos. La excelente emulsificación, espumado y remoción de grasa son atribuidos a la sinergia y compatibilidad de los α -SME con otros tensoactivos aniónicos, no iónicos y anfotéricos en presencia de iones de magnesio. Adicionalmente, la combinación de unas excelentes propiedades superficiales e hidrotropas, permiten la eliminación de hidrotropos tradicionales y permiten la formulación de sistemas altamente concentrados.

La multifuncionalidad de los α -SME demostrada en diversas investigaciones, como las aquí mostradas, en combinación con su excelente perfil ambiental y de seguridad, convierten a estos tensoactivos en componentes aceptables y deseables para formular lavatrastes líquidos de alto desempeño en un nivel global.

3.3 LIMPIADORES DE SUPERFICIES DURAS

Una de las más diversas categorías de productos de limpieza son los limpiadores de superficies duras. Estos productos pueden contener desde menos de 1% de tensoactivos, como en los limpiadores de cristal o vidrio, hasta alrededor de 70% de tensoactivos, como es el caso de algunos limpiadores industriales concentrados. Estos productos pueden ser muy ácidos, como en los limpiadores para baño, o altamente alcalinos. A diferencia de los detergentes para ropa y los detergentes lavatrastes, en este caso el tensoactivo no siempre es el componente principal. En muchos casos el componente principal es algún disolvente. Adicionalmente a los tensoactivos y disolventes estos productos pueden contener una gran variedad de agentes de carga de acuerdo con la aplicación.

Aunque los tensoactivos puedan no ser el componente primario, si son un componente clave en este tipo de productos. Normalmente son empleados tanto tensoactivos aniónicos, como no iónicos y anfotéricos. Dependiendo de la aplicación y propiedades buscadas se pueden emplear unos u otros o combinaciones de éstos. Los hidrotropos son también ingredientes clave en muchas de estas formulaciones pues el uso de agentes de carga con poca solubilidad es muy frecuente.

Se ha publicado muy poco sobre el uso de los α -SME en esta aplicación. Como se ha mencionado en la sección 2.3.11, se han realizado evaluaciones de detergencia de los α -SME en superficies duras, y un incremento en el largo de cadena conduce a un mejor desempeño, aunque aun menor que el de un NPE-10EO, por ejemplo. Con respecto a otros tensoactivos aniónicos comunes también se mencionó que el C_{13.6}SME tiene un desempeño equivalente al del C_{11.4}LAS y mayor al del C₁₂AES-3EO (Fig. 3-9). Hay que añadir que los α -SME tienen excelentes propiedades hidrotópicas, por lo que pueden reducir parcial o totalmente el uso de hidrotropos comunes en muchas formulaciones (Sección 2.3.9).

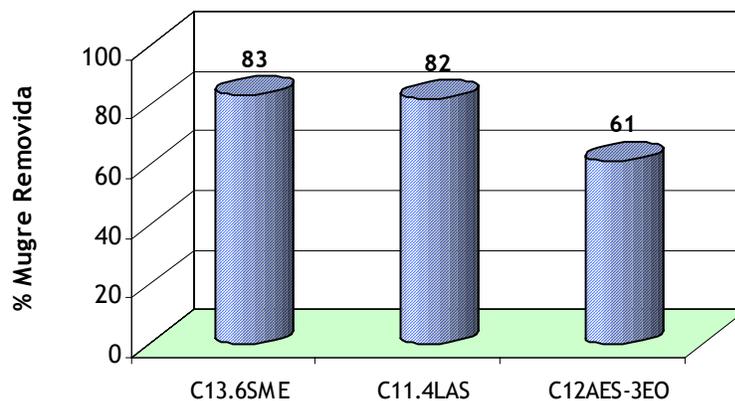


Figura 3-9. Detergencia sobre superficies duras de diferentes tensoactivos comerciales. Prueba de lavado en línea Gardner⁸⁰. 10 ciclos, Mugre: grasa/partículas, superficie de vinil, 2.0% activos, Agua dura: 140ppm. LSD₉₅=10.

Las propiedades hidrotópicas y detergentes de los α -SME, sugieren que pueden ser una buena elección en muchas formulaciones de limpiadores de superficies duras. Aunque se debe evitar su utilización en formulaciones altamente alcalinas o ácidas debido a la tendencia de los α -SME a hidrolizarse en condiciones extremas de pH. Por otro lado, las formulaciones con altos contenidos de tensoactivos también son buenas candidatas para el uso de los α -SME.

En la actualidad, existen lavatrastes líquidos comerciales que contienen α -SME, tanto en el mercado de Estados Unidos, como en México.

3.4 JABONES DE TOCADOR EN BARRA

Dentro del mercado de productos para baño a nivel mundial, los jabones de tocador en barra representan aproximadamente el 43%¹⁰⁸ (Se excluyen los productos para el cabello como champús y acondicionadores). En México, el consumidor prefiere las barras de jabón respecto a otros productos de baño, ya que se ajustan perfectamente a los hábitos del mexicano, y de acuerdo con los estudio de mercado, el 98% de los hogares utilizó barras de jabón en el 2004¹⁰⁹. Los jabones en barra representaron en el 2004 aproximadamente el 90% del mercado de productos para baño en México. Estos datos nos muestran la importancia de los jabones en barra dentro de los productos para baño.

El principal componente en un jabón en barra desde luego que es el jabón, en combinación posible con otros tensoactivos (no siempre). Un jabón de barra comúnmente contiene entre un 70 y 90% de jabón (incluyendo posiblemente otros tensoactivos) , 5 a 15% de agua, 1 a 10% de ácidos grasos libres, y una cantidad mínima de aditivos menores como antioxidantes, conservadores, fragancia, color, etc. La composición final dependerá del tipo de jabón.

Los jabones en barra pueden clasificarse en tres tipos diferentes de acuerdo con su composición de tensoactivos. Los *jabones naturales*, son aquellos que únicamente contienen jabón, es decir, son producidos por la saponificación de grasas y/o aceites naturales. Los *jabones combo*, están compuestos por una combinación de jabón natural con otros tensoactivos sintéticos. Este tipo de jabón contiene entre un 10 y 20% de tensoactivos sintéticos. Mientras que los *jabones sintéticos*, contienen en su mayoría tensoactivos sintéticos (40-55%) y una cantidad menor de jabón (2-10%).

Hay que tomar en cuenta que por razones históricas, el jabón, producido a través de la saponificación de aceites y/o grasas, se consideró como *jabón natural* y fue el único agente de limpieza (tensoactivo) conocido durante muchos años. A partir del siglo XX se empezaron a utilizar muchos otros tensoactivos como agentes de limpieza que fueron reemplazando al jabón y fueron considerados como *detergentes sintéticos*. Por lo que cualquier otro tensoactivo diferente al jabón, es considerado como *sintético* en las aplicaciones que contienen jabón.

El mercado de los jabones de barra para baño, es un mercado maduro y bien conocido, que se sostiene mucho por sus precios bajos. Lo que no permite mucho una gran transformación e innovación. Entre las tendencias de estos productos se incluyen productos con una mayor suavidad en la piel, mejor sensación en la piel después de su uso y la incorporación de diversos aditivos con la finalidad de establecer nuevos *claims* con fines de publicidad y mercadotecnia. Entre los diversos aditivos se ha incrementado la incorporación de productos terapéuticos, extractos botánicos, ingredientes exóticos y protectores solares, entre otros.

Una de las características más buscadas en los jabones de barra es obtener productos con baja irritabilidad. Está claramente demostrado que existe una relación predecible y bien definida entre el pH en solución, y la irritabilidad de productos de limpieza a base de ácidos grasos (como los jabones). Las soluciones de alto pH resultan significativamente más irritantes que sus equivalentes con pH más bajos, siendo un pH alrededor de 7 el menos irritante (cercano el pH de la piel de 6.5). También existen reportes que demuestran la capacidad natural amortiguadora de la piel, para retornar a su estado natural ligeramente ácido. Otros estudios han demostrado que una alteración en el pH de la superficie de la piel, entre el rango de 5-9 no induce una irritación visible cuando se aplica a una piel saludable. Sin embargo los valores de pH de tipo químico, inducidos en la piel, comienzan a ser irritantes cuando son menores a 4 y mayores a 10, lo que no es inesperado, pues es bien conocido que soluciones altamente ácidas ($\text{pH} < 2$) o altamente alcalinas ($\text{pH} > 12$) son fundamentalmente corrosivas para la piel¹¹⁰.

Los jabones naturales, por su elaboración, son productos altamente alcalinos ($\text{pH} > 10$) y en consecuencia, muy irritantes. Como contraparte, los ácidos grasos libres en el jabón (que no reaccionaron y por lo tanto permanecen como subproductos) ayudan a disminuir el potencial de irritabilidad de un jabón a través de una reducción en el pH del mismo, además de añadir una mejor sensación en la piel. Sin embargo no son muy deseables debido a que disminuyen considerablemente el desempeño en detergencia y la espuma en un jabón. Por otro lado, como ya se ha mencionado constantemente, debe tomarse en cuenta que el jabón presenta la gran desventaja de ser extremadamente susceptible a la dureza del agua y de tener una solubilidad limitada por lo que no se desempeñan bien en agua fría.

El empleo de tensoactivos sintéticos, permite incrementar la suavidad de los jabones en barra. Por un lado, estos por su naturaleza poseen un menor potencial de irritabilidad, y pueden además tener un menor pH. Adicionalmente, facilitan el incremento en la cantidad de ácidos grasos libres, lo que permite reducir el pH hasta valores de 8.5 a 9.0. Así, la introducción de los tensoactivos sintéticos en jabones ha permitido la elaboración de los denominados *jabones super-engrasados*, que pueden contener desde 5 y hasta un 30% de ácidos grasos libres, generando un producto con mayor suavidad y mejor sensación en la piel. Adicionalmente, la presencia de los tensoactivos sintéticos ayuda a recuperar el nivel de espumación de los jabones super-engrasados y a mejorar las deficiencias en desempeño propias del jabón.

Los tensoactivos sintéticos actualmente utilizados en barras de jabón incluyen a los AES, cocoil isetionato de sodio (SCI), alquil gliceril eter sulfonatos (AGES), AS, AOS, betaínas, y también recientemente α -SME. Generalmente, la incorporación de los surfactantes sintéticos en las barras de jabón requiere de equipo y procesamiento especiales.

Las barras de jabón combo y sintético tienen diversas fortalezas entre las que se encuentran, un buen espumado, buena sensación en la piel, un pH controlado y una muy buena suavidad. Sin embargo, también presentan ciertas debilidades como los son su arenosidad (partículas duras presentes en la barra), requieren de un proceso especial que es muy sensible, y muestran sensibilidad a rotura o quiebres en su estructura, además de ser mas costosas en comparación con los jabones naturales.

El uso de los α -SME en jabones no es nuevo y existen diversas patentes por parte de Colgate-Palmolive, Procter&Gamble, Lever y Stepan, que incluyen y destacan atributos al emplear los α -SME. Entre las características encontradas, se afirman propiedades de buena sensación en la piel, mejora en el espumado y detergencia, así como mejoras en las características estructurales del jabón. Los α -SME son tensoactivos que por sus propiedades, resultan una excelente alternativa para uso en jabones de tocador, tanto tipo combo, como sintéticos. En esta aplicación específica, la combinación de α -SME y DS resulta ser muy importante, pues también se ha encontrado que la DS añade características especiales en las barras de jabón.

Por un lado el α -SME tiene una buena estabilidad en aguas duras, aunque una estabilidad restringida en cuanto al pH (estables en rango de 4.5 a 9.5). Muestran un buen espumado, son suaves (más suaves que AS, LAS y equivalente a SCI y AES), y por sus propiedades hidrotrópicas permiten la solubilización de diversos aditivos, retienen la plasticidad del jabón (reducen deformación), reducen la arenosidad, y reducen la viscosidad de la base de jabón facilitando su procesamiento. Por otro lado, las DS tienen una pobre tolerancia a la dureza del agua, aunque presentan propiedades superficiales y son estables en un rango de pH de 3 a 12. Tienen un punto de fusión mucho mayor al del α -SME, muestran una menor detergencia ($50\% < \alpha$ -SME), muy baja espuma, y una pobre solubilidad en agua. Sin embargo, entre sus propiedades más importantes se destaca que es un buen estructurante de la barra de jabón, mejora la sensación en la piel y reduce la pegajosidad, permitiendo un mejor proceso de estampado.

En resumen, las ventajas en jabones combo o sintéticos al utilizar una combinación α -SME/DS incluyen una mayor suavidad, mejor espumado (espuma abundante y cremosa), eficiente solubilidad de aditivos, proporciona una excelente sensación en la piel posterior a su uso y mejora el desgaste. Adicionalmente mantiene la plasticidad de la barra, mejorando la resistencia a la deformación o roturas. Finalmente, permite la reducción de viscosidad de la base de jabón y reduce significativamente las partículas duras (arenosidad).

Se ha encontrado que un α -SME con un contenido de DS de entre el 50-70% proporciona las mejores propiedades en cuanto espumado en un jabón de barra con un 15% de activos entre estos dos materiales. Y por otro lado también se ha demostrado que las propiedades de enjuague, pegajosidad, suavidad, tirantez y resequedad son mejores para una relación α -SME /DS de 1:1 con respecto a una relación 8:1, siendo ambas relaciones características de productos comerciales manufacturados por Stepan Co.¹¹¹.

En la Tabla 3-I se muestra una formulación prototipo de un jabón combo con α -SME, desarrollada por Stepan (Combo Stepan), la cual se comparo en diversas características contra dos marcas líderes en el mercado estadounidense (Combo A y

Combo B, año 2000)¹¹¹. El α -SME utilizado es un producto comercial producido por Stepan Co., con un promedio de cadena de C_{13.6} y una relación α -SME /DS de 1.3-1.9:1 (ALPHA-STEP® BSS-45).

Tabla 3-I. Formulación prototipo de jabón combo con α -SME

Componentes	% peso
C _{13.6} SME/DS (\approx 1:1)	14-17
Jabón sebo/coco (85/15)	60-72
Agua	3-10
Glicerina	4-8
Acido Esteárico	3-10
Salas Inorgánicas	2-5
Aditivos menores	\approx 2

La formulación de Stepan mostró ser mejor en espumado tanto en agua con mugre como sin mugre y su efectividad se vuelve más evidente, respecto a los otros jabones, conforme aumenta la dureza de agua, en ambas condiciones (Fig. 3-10). El Combo B mostró un bajo desempeño en espumación en agua con mugre. En cuanto a su ablandamiento (por hidratación de la barra) el Combo Stepan presento el menor valor, siendo entonces más efectivo y resistente a la hidratación por agua en comparación con los otros dos jabones (Fig.3-11)¹¹¹.

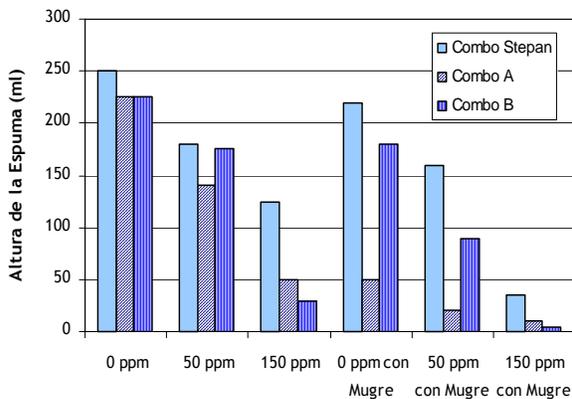


Fig.3-10. Comparación de espumado en jabones combo. Agitación mecánica de soluciones al 0.2% de jabón.

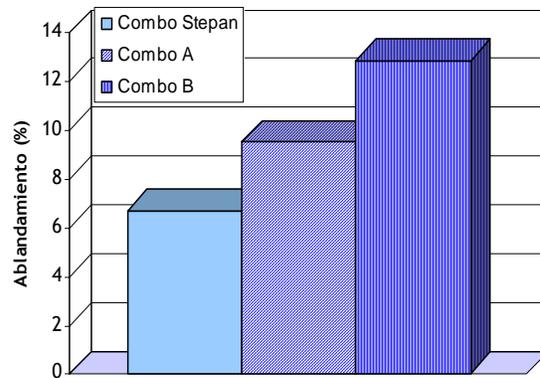


Fig.3-11. Ablandamiento en jabones combo. Jabón blando removido después de 2 horas de inmersión en agua.

En cuanto al ritmo de desgaste, el Combo A mostró el menor desgaste y el Combo B el mayor (Fig. 3-12). Finalmente, en la evaluación de firmeza, el Combo Stepan y el Combo A mostraron ser mucho más efectivos que el Combo B (fig.3-13)¹¹¹.

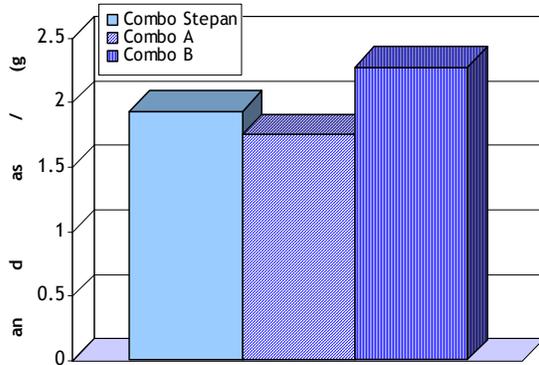


Fig.3-12. Jabón gastado a través de uso controlado (20 frotaciones por uso).

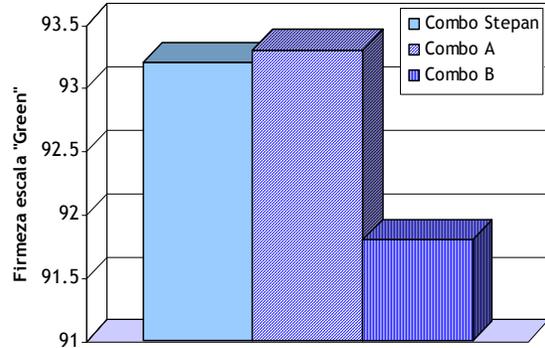


Fig.3-13. Medición de firmeza a través de la dureza superficial del jabón, bajo humedad controlada de 7%.

En la Tabla 3-J se muestran las propiedades y usos recomendados de diversos α -SME, tanto experimentales como comerciales, en jabones combo y sintéticos¹¹². El ALPHA-STEP PS-65 es un α -SME derivado de la estearina de palma ($C_{16}/C_{18} \approx 2:1$)

Tabla 3-J. Propiedades y recomendaciones de uso de diversos α -SME comerciales y experimentales.

α -SME	Propiedades Funcionales y Beneficios de Proceso	Barra Sintética Nivel de Uso Recomendado (% Activo)	Barra Combo Nivel de Uso Recomendado (% Activo)
Alpha-Step® PS-65 (Experimental) Estearina de Palma (C16-C18) SME/DS (=8:1)	Detergencia, Espumado y Dureza en la Barra.	2-15	5-10
Alpha-Step® PS-65 SF (Experimental) Estearina de Palma (C16-C18) SME/DS (=1:1)	Buena Sensación en Piel, Fácil Enjuague, Dureza de la Barra y Disminuye Sensación Pegajosa del Jabón	5-45	5-20
Alpha-Step® BSS-45 (Comercial) Coco (C12-C14=C13.6) SME/DS (=1:1)	Espumado, Buena Sensación en Piel, Fácil Enjuague y Mejora Plasticidad. Reducción de Viscosidad en base de Jabón	3-6	5-10
Alpha-Step® MC-48/PC-48 (Comercial) Coco (C12-C14 = C13.6) SME/DS (=8:1)	Espumado, Detergencia y Mejora Plasticidad. Reducción de Viscosidad en base de Jabón	2-5	2-5

Se han evaluado diversas formulaciones de jabón en barra que muestran los beneficios proporcionados por los α -SME ¹¹². En la Tabla 3-K se muestra una formulación de un jabón combo básico super-engrasado que contiene 4% en activos del $C_{13.6}$ SME. Esta formulación proporciona muchos beneficios funcionales. Tiene un mejor espumado que

un jabón regular super-engrasado basado en jabón sebo/coco 80/20. Muestra un espumado en-vitro equivalente a jabones combo líderes en EU (con 18-20% de tensoactivos sintéticos), y cercano al ofrecido por jabones sintéticos líderes (con 45-50% de tensoactivos sintéticos). Proporciona un tamaño de burbuja mediano a grande, y una placentera sensación en la piel (en seco) posterior a su uso. Además reduce la viscosidad de la base de jabón super-engrasada y ofrece una plataforma de bajo costo para jabones combo.

Tabla 3-K. Formulación de barra de jabón combo super-engrasado.

Ingredientes	% Activos
Jabón Sebo/Coco (80/20)	72-76
C _{13.6} SME (ALPHA STEP® PC-48/MC-48)	4
Acido Graso Esteárico/Coco (85/15)	6
Glicerina	2
Cloruro de Sodio	0-1.0
Agua	10.0-12.0
Material No Activo (MNS y Na ₂ SO ₄)	0.5-1.0
Aditivos adicionales (Fragancia, TiO ₂ , Antioxidante, Color, etc.)	1.0-2.0
TAL	100

MNS= Materia no sulfatada/sulfonada

En la Tabla 3-L se muestra una formulación experimental de jabón sintético de calidad premium con 45% activos de α -SME basado en estearina de palma, 4% en activos del C_{13.6}SME y 4% en activos de una cocoamidopropil betaína hidrogenada. Entre los beneficios ofrecidos se encuentra una mejora en el enjuague, una mejora en la sensación sobre la piel (en seco) posterior a su uso, y una reducción en la viscosidad de la base de jabón, siendo una tecnología de relativamente bajo costo.

Tabla 3-L. Formulación de jabón sintético premium.

Ingredientes	% Activos
Jabón Sebo/Coco (80/20)	10
C ₁₆₋₁₈ SME ALPHA STEP® PS-65 SF (SME/DS 1:2)	45
C _{13.6} SME (ALPHA STEP® PC-48)	4
Cocoamidopropil Betaína	4
Acido Graso Esteárico/Coco (85/15)	25
Material No Activo (MNS y Na ₂ SO ₄)	7
Cloruro de Sodio	---
Agua	4
Aditivos adicionales (Fragancia, TiO ₂ , Antioxidante, Color, etc.)	1.0-2.0
TOTAL	100

MNS= Materia no sulfatada/sulfonada

Los α -SME son tensoactivos adecuados para formular jabones en barra tipo combo, sintéticos, transparentes y translucidos¹¹². Mejora atributos en desempeño, como son, una mejor sensación en la piel, buen espumado (volumen alto, espuma fácil de producir, de textura rica y cremosa), mejora el ritmo de desgaste (mayor duración), reduce el ablandamiento (buena resistencia al agua), mantiene la plasticidad (no deformación), y mejora la procesabilidad.

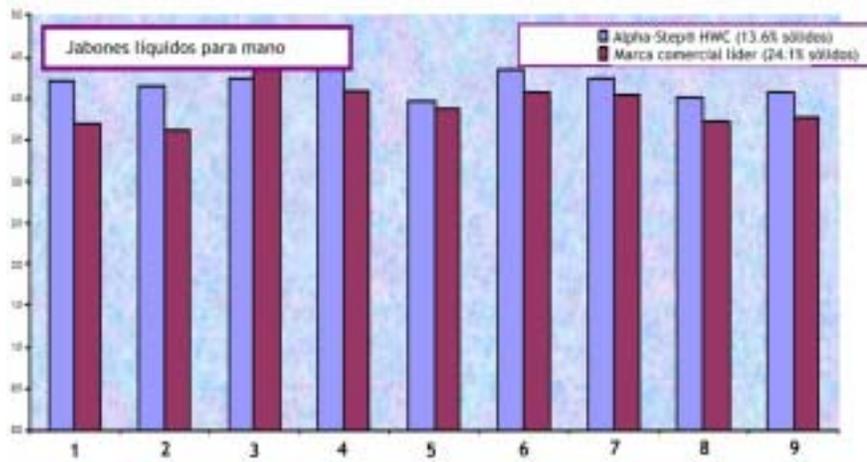
Todos estos atributos hacen de los α -SME componentes ideales para barras de jabón de tocador. Estas características los han llevado a ser parte ya, de marcas líderes en el mercado de EU, siendo utilizados como tensoactivos secundarios por Unilever (a partir del 2004), en sus jabones LEVER 2000 y SUAVE, y recientemente también, como tensoactivos primarios en productos del mercado mexicano como el jabón HUMEDERM (2006).

3.5 PRODUCTOS LÍQUIDOS DE CUIDADO PERSONAL

Los α -SME pueden aplicarse también en muchos otros productos de cuidado personal además de las barras de tocador, como lo son champús, champús para cuerpo (body wash), limpiadores faciales, y jabones líquidos para mano. Todos los atributos ya mencionados, los hacen componentes adecuados para estos productos. Destaca sobre todo, su suavidad (baja irritación), factor muy importante en todos los productos de cuidado personal. Hoy en día los α -SME están incorporados en mezclas comerciales para cuidado personal producidas por Stepan Co., como son los productos ALPHA-STEP® HWC y STEPAN-MILD® PCL. En ambas mezclas el α -SME es el tensoactivo principal. Las mezclas de tensoactivos pueden traer muchas ventajas pues tienen la característica de ser más fáciles de manejar, reducen el inventario, reducen los ciclos de proceso, mejora la consistencia de lote a lote, evitan problemas de seguridad, y muchas veces incorporan productos sólidos ya en forma líquida.

La primera mezcla (ALPHA-STEP® HWC) es una combinación de $C_{13,6}$ SME (con DS), cocoamidopropil betaína, cloruro de cetrimonio (CETAC), lauramida MEA, PEG-150 diestearato y EDTA¹¹³. Esta mezcla es especial pues contiene todos los tipos de tensoactivos incorporados en ella, es decir, es una mezcla de aniónicos, anfotéricos,

catiónicos y no iónicos. Los tensoactivos catiónicos, como ya se ha mencionado, presentan una gran incompatibilidad con los tensoactivos aniónicos produciendo sistemas inestables o de bajo desempeño. Sin embargo, esta mezcla utiliza una tecnología que permite incorporar un tensoactivo catiónico sin ningún inconveniente, como lo es el CETAC, que proporciona una sensación de suavidad en piel y cabello. Esta mezcla permite formular champús, limpiadores faciales, champús para cuerpo y jabones líquidos para mano. Entre las ventajas ofrecidas se destaca una excelente percepción estética en la piel durante y posterior a su aplicación (Fig. 3-14). Adicionalmente exhibe un buen espumado, buena limpieza y es un producto de baja irritación (suave) en los niveles de uso recomendados⁷⁷.



Durante el lavado

- 1) Volumen de espuma: bajo a alto
- 2) Espuma: no cremosa a cremosa
- 3) Enjuague: malo a bueno
- 4) Pegajosidad: pegajoso a no pegajoso
- 5) Evaluación general inicial: mala a buena

Posterior al lavado (15 min. después)

- 6) Resequeadad: seco a no seco
- 7) Suavidad: no suave a suave
- 8) Tirantez: tieso a no tieso
- 9) Evaluación general después de 15 min.: mala a buena

Figura 3-14. Evaluación de diferentes características durante y después del lavado con jabón de manos. Prueba panel. (Escala de 1 a 5; Entre más alta la calificación mejor el desempeño).

En las Figuras 3-14 y 3-15 se muestran pruebas de desempeño de un jabón líquido elaborado a partir de la mezcla con α -SME, en comparación con un producto líder en el mercado. Lo realmente destacado es que aun con un menor contenido de sólidos, el producto con α -SME muestra un desempeño superior o equivalente al de la marca comercial. En las pruebas panel (Fig. 3-14), se evaluaron diferentes características de percepción en una escala de 1 a 5 (siendo 5 la calificación más alta) y en todas ellas el jabón líquido para manos con la mezcla conteniendo α -SME muestra una mejor

calificación. Estas evaluaciones sugieren que la aplicación de los α -SME en jabones líquidos para mano puede resultar muy atractiva.

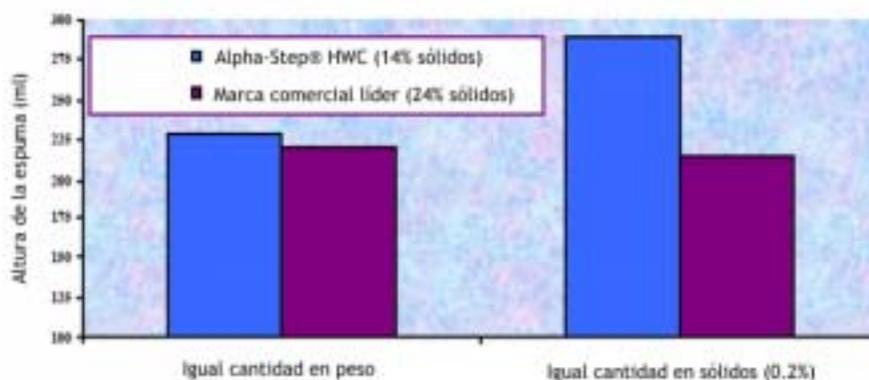


Figura 3-15. Evaluación de espuma por medio de la prueba “shake foam”. Agua dura:150ppm CaCO_3 , 25°C , con aceite (0.2%)

Por otro lado, el producto comercial STEPAN-MILD® PCL (PCL), es una mezcla de únicamente dos componentes, el $\text{C}_{13,6}$ SME acompañado del lauril sulfoacetato de sodio (SLSA). Esta mezcla de tensoactivos aniónicos, exhibe excelentes propiedades de espumado y de percepción de suavidad posterior a su uso, además de brindar una irritabilidad muy baja. Es apropiada para champús, champús para cuerpo y limpiadores faciales. Se han demostrado sobre todo propiedades que resultan ideales en champús para cuerpo⁷⁷. En esta aplicación se recomienda combinar la mezcla $\text{C}_{13,6}$ SME-SLSA con cocoamidopropil betaína, y una relación 4:1 en activos ha probado demostrar diversas cualidades⁷⁷.

En la Fig. 3-16 se aprecia el nivel de espuma generado por una combinación de $\text{C}_{13,6}$ SME-SLSA/cocoamidopropil betaína en comparación con una combinación de C_{12} AES-3EO/cocoamidopropil betaína, tanto en una solución con aceite como en una que no contiene aceite. En ambos casos, cuando se utiliza $\text{C}_{13,6}$ SME-SLSA como tensoactivo primario, se obtiene un espumado mucho mayor que cuando se utiliza el C_{12} AES-3EO, mientras la estabilidad de la espuma es equivalente en ambos casos y esta permanece constante después de 5 minutos.

En una prueba panel sensorial, donde se evaluaron la generación de espuma (difícil a fácil), suavidad (áspera a muy suave) y resequedad (muy seca a no seca) en una escala de 1 a 5, una combinación $\text{C}_{13,6}$ SME-SLSA/cocoamidopropil betaína en una relación 4:1

en activos, resulta ser mucho mejor que una combinación C₁₂AES-3EO/cocoamidopropil betaína en la misma relación (Fig. 3-17). Adicionalmente, la combinación C_{13.6}SME-SLSA/cocoamidopropil betaína (4:1) muestra ser equivalente en suavidad y baja resequedad cuando es comparada con un champú para cuerpo comercial líder en el mercado, aunque con una generación de espuma percibida como mejor (Fig. 3-17).

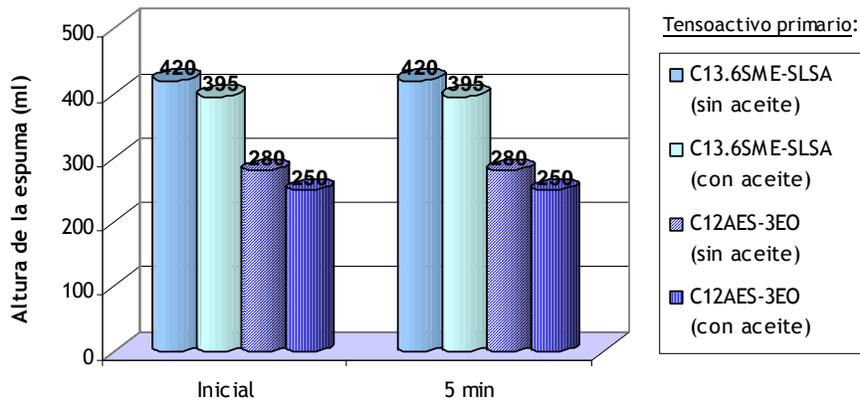


Figura 3-16. Evaluación de espumado a través de “shake foam”. Composición: 10% activo tensoactivo primario con 2% activo cocoamidopropil betaína. Condiciones: 0.2% activos, agua dura: 150ppm CaCO₃, 25 °C, (con aceite:0.2%)

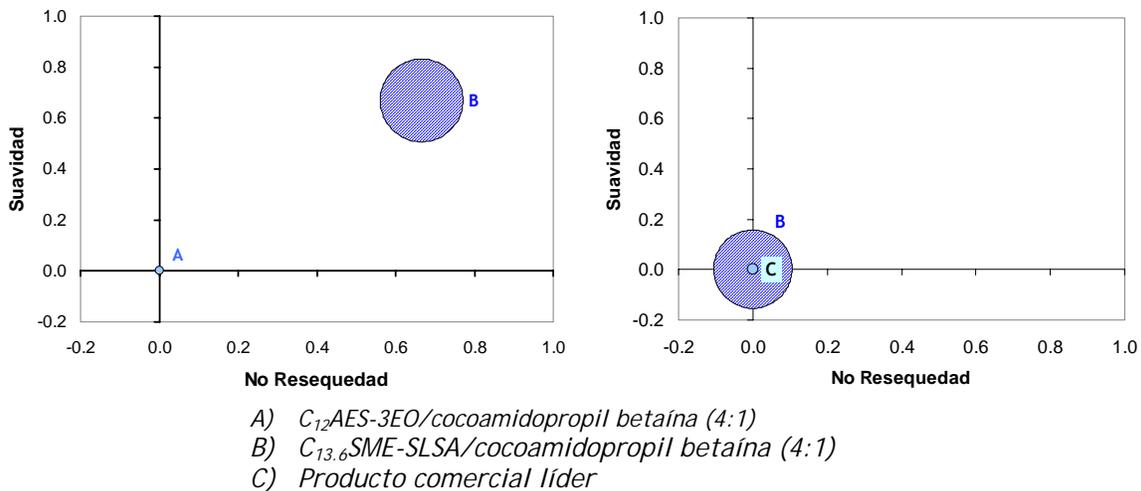


Figura 3-17. Resultados de evaluación sensorial en prueba panel: Espuma, suavidad, y resequedad. (Espuma: tamaño de la burbuja; suavidad y no resequedad: mejor entre más alto el valor). Composición: 12% tensoactivo primario, 3% cocoamidopropil betaína.

Otras características adicionales encontradas en la combinación C_{13.6}SME-SLSA/cocoamidopropil betaína (4:1) incluyen una espuma abundante y cremosa aún en presencia de un alto nivel de aceites como el petrolato y el aceite de soya (25% en peso de aceite y 15% de la combinación de tensoactivos). Ambos aceites son

comúnmente utilizados en champús para cuerpo con la finalidad de brindar una sensación de acondicionamiento y suavidad en la piel, aunque al mismo tiempo son bien conocidos como depresores de la espuma. También permite una distribución (emulsión) uniforme de estos aceites y una reología equivalente a la de productos líderes en el mercado que incluyen estos aceites. En cuanto a la descamación en piel, la mezcla C_{13,6}SME-SLSA exhibe un mejor comportamiento con respecto al C₁₂AES-3EO, disminuyendo la descamación en piel seca (mayor reducción en el número de escamas por área)⁷⁷.

En general la mezcla C_{13,6}SME-SLSA proporciona muchos beneficios en champús para cuerpo al utilizarse en combinación con la cocoamidopropil betaína, y al mismo tiempo muestra mejores propiedades al ser comparada con el C₁₂AES-3EO, tensoactivo comúnmente utilizado en estos productos. Es importante agregar, que esta mezcla representa además, una excelente opción en formulaciones “libres de sulfatos”, tendencia (y/o claim) encontrada en muchos productos de cuidado personal como champús y champús para cuerpo, y que es ampliamente aceptada en mercados como Europa y EU, sobre todo en productos de alta calidad.

3.6 ADITIVOS PARA MATERIALES SINTÉTICOS

Existen algunas aplicaciones de los α -SME en la producción y procesamiento de materiales sintéticos o gomas naturales. Se necesitan emulsificantes para la polimerización-emulsión, los agentes antiestáticos mejoran las propiedades de los polímeros, y los agentes humectantes son necesarios como componentes de separación para elastómeros¹⁸.

Los α -SME son alternativas económicas libres de alquil fenol etoxilados, y que no provienen del petróleo, que pueden ser utilizados en polimerización-emulsión. El empleo de estos tensoactivos permite la eficiente preparación de látex con un buen control del tamaño de partícula y una excelente estabilidad. Dependiendo del tamaño de la cadena hidrofóbica, los α -SME se pueden ajustar a las necesidades en compatibilidad con el monómero utilizado. Cuando se comparan los α -SME contra el

C₁₂AS, muestran una mejor resistencia a la hidrólisis a bajos pH (2.6) y temperaturas elevadas (90 °C)¹¹⁴.

Un ejemplo de un emulsificante para la polimerización de un monómero insaturado del etileno, es una combinación de C₁₂-SME/DS en una relación 88:22. La emulsión es estable por mucho más tiempo que una emulsión con C₁₂LAS como emulsificante¹¹⁵.

Películas antiestáticas de polímero pueden producirse con los α -SME y sus DS. Por ejemplo, un aditivo antiestático para la manufactura del polipropileno puede prepararse a partir del metil α -sulfo palmitato de potasio (C₁₆SME-K), un oligomero del estireno, y 2-propanol¹¹⁶.

3.6 ADITIVOS PARA AGROQUÍMICOS

Cuando los agroquímicos son preparados en la forma de gránulos, los tensoactivos pueden ser utilizados para ayudar en la desintegración y dispersión de los gránulos. Debido a su buena biodegradabilidad y baja fito-toxicidad, los α -SME son adecuados como aditivos agroquímicos. Las propiedades dispersantes de los α -SME son buenas, especialmente en aguas duras, de tal manera que se espera que puedan ser utilizados como agentes dispersantes en un futuro cercano.

Gránulos agroquímicos con C₁₄SME muestran mejores propiedades de desintegración que gránulos conteniendo lignin sulfonatos de sodio¹¹⁷. Un ejemplo de gránulos pesticidas conteniendo α -SME se muestra en la literatura de patentes: 7% de clorometoxinil, 18% de bentonita, 2% de Toxanone GR-30, 2% de Sanex P-252, 0.05% de C₁₂SME, y 70.95% de carbonato de calcio se mezclan en agua, se comprimen, y son secados para obtener los gránulos¹¹⁸.

CONCLUSIONES

El empleo de productos óleo-químicos se ha incrementado enormemente en años recientes y se espera que la posición de la óleo-química llegue a ser cada vez más importante, debido a la preocupación mundial en aspectos como la seguridad, la salud y el ambiente. Por otra parte, se espera que los productos derivados del petróleo lleguen a ser cada vez menos disponibles hasta agotarse, mientras que los aceites y grasas naturales, provenientes de recursos naturales renovables, representan una fuente inagotable de materias primas.

Debido al fuerte crecimiento en Asia de la industria del aceite de palma, éste aceite natural representa una de las materias primas con mayor disponibilidad en los años venideros para la industria óleo-química, dentro de la cual se encuentran los tensoactivos. Esto ha proporcionado una fuente estable y de precio razonable para los metil ésteres (ME), precursores de los alfa sulfo metil ésteres (α -SME).

La industria de los tensoactivos, apegada a las tendencias globales en materias primas, está impulsando con mayor fuerza el uso de aceites y grasas naturales como materias primas alternas a las derivadas del petróleo, en realidad, más por razones económicas y de disponibilidad, que por cualquier otra situación. Por su parte, los tensoactivos derivados de fuentes naturales renovables, han adquirido una buena imagen y aceptación a nivel mundial, por ser considerados como más amigables con el ambiente.

Los α -SME son tensoactivos aniónicos provenientes exclusivamente de recursos naturales. Dentro de los cuatro tipos de tensoactivos de mayor importancia (LAS, AE, AES y AS), sin considerar el jabón, el LAS proviene del petróleo, mientras que los restantes pueden producirse tanto de recursos petroquímicos como óleo-químicos. Sin embargo, tanto el AE como el AES requieren del óxido de etileno, material únicamente derivado del petróleo.

La producción de α -SME comúnmente viene acompañada de otro subproducto, la DS, que tiene una menor actividad superficial y por lo tanto, un pobre desempeño como

tensoactivo. Los α -SME y sus respectivas DS difieren en sus propiedades. La DS muestra propiedades desfavorables debido a su pobre solubilidad en agua y su alta sensibilidad en aguas duras. Sin embargo, pequeñas cantidades de DS no tienen una influencia negativa en el desempeño de los α -SME, y en algunas aplicaciones, de hecho muestran propiedades favorables, como es el caso de los jabones de tocador en barra.

A pesar de que durante muchos años la producción de α -SME sufrió de problemas técnicos como la obtención de productos con un color oscuro y un alto contenido de DS, hoy en día existen tecnologías de manufactura que permiten la elaboración de productos con un bajo color y un nivel bajo y/o controlado de DS. La producción de α -SME de alta calidad, requiere equipo más sofisticado que el requerido para la fabricación de LAS y AS. Sin embargo, los α -SME presentan muchas ventajas en desempeño.

Los α -SME muestran diversas propiedades sobresalientes con respecto a otros tensoactivos. Tienen una excelente tolerancia a las aguas duras, lo que a su vez los convierte en excelentes dispersantes del limo de jabón. Sus excelentes propiedades hidrotrópicas permiten la solubilización de diversos componentes, así como mejorar la estabilidad de productos terminados. Estas dos propiedades hacen de los α -SME excelentes alternativas como co-tensoactivos de los jabones, que son los tensoactivos más utilizados a nivel mundial.

Los α -SME exhiben un notable sinergismo con tensoactivos comúnmente utilizados como el AES y AS. Aquellos α -SME con cadenas de carbón C_{14} hasta C_{18} presentan una excelente detergencia. Los α -SME exhiben una notable superioridad en detergencia con respecto a otros tensoactivos, como el LAS, especialmente conforme la dureza del agua se incrementa.

El perfil ambiental y de seguridad de los α -SME es también excelente. Son clasificados como *fácilmente biodegradables*. Sus propiedades de seguridad son igualmente favorables, ya que presentan una baja toxicidad así como una baja irritación en la piel con respecto a otros tensoactivos. Su toxicidad acuática es mucho menor que la de muchos tensoactivos aniónicos y no iónicos.

Los sistemas tensoactivos basados en α -SME ofrecen propiedades competitivas para una gran variedad de aplicaciones en detergentes y cuidado personal. Mejoran el desempeño general de productos de lavandería y líquidos lavatrastes. Permiten formular productos de lavandería con una alta estabilidad enzimática. Incrementan el desempeño de otros tensoactivos, y el de productos terminados, en aguas duras y en agua fría. Son adecuados para formular productos de baja irritabilidad sobre la piel. También brindan excelentes características de percepción estética y de emolientes en la piel, lo que los convierte en alternativas ideales para productos de cuidado personal. Son un tensoactivo multi-funcional, lo que conduce a una serie de ventajas y beneficios pues logra brindar más de una función dentro de una formulación, permitiendo reducir el número de ingredientes, facilitar los procesos y reducir inventarios. Finalmente, son un material idóneo para formular productos de alto desempeño.

Por todas sus propiedades, los α -SME encajan perfectamente como reemplazo parcial o total de los tensoactivos aniónicos comúnmente utilizados hoy en día, como lo son el jabón, el LAS, el AES y el AS.

Los α -SME son un material versátil con propiedades únicas. Las condiciones mundiales actuales y las tendencias observadas sugieren un buen momento para el empleo de estos materiales, ya que satisfacen las exigencias globales hoy en día requeridas en los tensoactivos, por lo que se puede considerar a los α -SME, como una alternativa promisoriosa para el futuro de los tensoactivos.

BIBLIOGRAFÍA

1. Myers, Drew, *Surfactant Science and Technology*, VCH Publishers Inc., New York, (1992).
2. *A Handbook for Industry Terms*, The Soap and Detergent Association, 3rd edition, (1987).
3. Rosen, Milton J., *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John & Wiley Sons, USA, (1989).
4. Hunter, Robert J., *Introduction to Modern Colloid Science*, Oxford University Press, New York, pp 13-15, (1993).
5. Adamson, Arthur W., *Physical Chemistry of Surfaces*, John & Wiley Sons, USA, pp 493-551, (1994).
6. Shaw, D.J., *Introduction to Colloid & Surface Chemistry*, Butterworths (ed.), London, (1960).
7. Rieger, M.M., *Surfactant Encyclopedia*, Cosmetic & Toiletries Ingredient Resource Series, 2nd edition, Allured Publishing Corporation, USA, (1996).
8. Solomons, T.W.G. *Química Orgánica*, Limusa, México D.F., (1988).
9. Chattopadhyay, Arun K., Mittal, K.L., *Surfactants in Solution*, Surfactant Science Series, vol. 64, Marcel Dekker Inc., USA, (1996).
10. Ogino, Keizo, Abe, Masahiko, *Mixed Surfactant Systems*, Surfactant Science Series, vol. 46, Marcel Dekker Inc., USA, (1993).
11. Berg, John C., *Wettability*, Surfactant Science Series, vol. 49, Marcel Dekker Inc., USA, (1993).
12. Mysels, Karol J., *Introduction to Colloid Chemistry*, Interscience Publishers Inc., USA, pp 184-186, (1959).
13. Quensel, P., Napier, S., *Surfactants*, CIBA-GEIGY REVIEW, Switzerland, (1972).
14. Dillard, Clyde R., Goldberg, David E., *Chemistry*, Mc. Millan, New York, (1989).
15. Israelchvili, J.N., Mitchell, D.J., y Hinham, B.W., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2.*, 72:1925, (1976).
16. Becher, P., *Emulsions: Theory and Practice*, 2nd edition. Reinhold Publishing Corp., Nueva York, (1965).
17. Griffin, W.C., *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 5:249 (1954).

18. Schwuger, Milan J., Lewandowsky, Hans, "α-sulfomonocarboxylic esters", *Surfactant Science Series, Vol. 74* (Novel Surfactants: Preparation, Applications, and Biodegradability), Marcel Decker Inc., (1998), pp 139-177; C.A. 130:83206y (1999).
19. Satsuki, T., "Methyl Ester Sulfonates", *New Products and Applications in Surfactant Technology*, Annual Surfactants Review, Volume 1, CRC Press, USA, pp 133-155, (1998).
20. Satsuki, T., "Application of MES in detergents", *Inform*, 3: 1099-1108 (1992)
21. Kifli, H.; Ooi, TL, "Palm-Based Oleochemical"s, Malasyan Palm Oil Bord, Kuala Lumpur, Malasya. Presentado en SODEOPEC 2002, Orlando, 2002.
22. Gunther, F., Hetzer, U.S. Patent 1,926,442 para I.G. Farbenind A.-G. (1933).
23. Gunther, F., Conrand, J. y Saftien, K., Ger. Patent 608, 831 a I.G. Farbenind A.-G. (1935).
24. Gunther, F., Conrand, J. y Saftien, K., U.S. Patent 2,043,476 (1936).
25. Pahl Greg, *Biodiesel Growing a New Energy Economy*, Chelsea Green Publishing Company, Canadá, (2005).
26. Hauthal, H.J., "Dynamic Surfactants and Nanostructures Surfaces for an Innovative Industry", CESIO 2004. World Surfactant Congress, SÖFW Journal , 130 (10), pp 3-17, (2004).
27. Foster, N.C., Hovda, K., "Manufacture or methyl ester sulfonates and other derivatives", in *Presentation outlines of the Soaps, Detergents and Oleochemicals Conference and Exhibit*, AOCS Publication, (1997).
28. Rockwel, N.M. y Rao, Y.K., " The Increasing Importance of Methyl Ester Sulfonates as Surfactants", *Proceedings of the World Conference on Lauric Oils: Sources, Processing and Applications*, AOCS, Manila, pp:138-146, (1994)
29. Norris, F.A., *Bailey's Industrial Oils and Fats*, Vol. 2, edited by D. Swern, John & Wiley Sons, Nueva York, pp. 436,459 (1982).
30. Stirton, A.J., Weil, J.K., Stawitzke, A.A. y James, S., *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 29:198 (1952).
31. Weil, J.K., Witnauer, L.P. y Stirton, A.J., "Evidence for α-Sulfonation in the Reaction of Palmitic Acid with Sulfur Trioxide", *Journal of the American Chemists' Society*, 75:2526-2527 (1953).
32. Weil, J.K., Bistline, Jr. R.G. y Stirton, A.J., "Sodium Salts of Alkyl α-Sulfopalmitates and Stearates", *Journal of the American Chemists' Society*, 75:4859-4860 (1953).

33. Stirton, A.J., Weil, J.K. y Bistline, Jr. R.G., *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 31:13-16 (1954); C.A. 48:3048h (1954)
34. Weil, J.K., Bistline, Jr. R.G. y Stirton, A.J., *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 32:370-372 (1955).
35. Weil, J.K. y Stirton, A.J., *Journal of Physical Chemistry*, 60:899 (1956)
36. Bistline, Jr. R.G., Stirton, R.J., Weil, J.K. y Port, W.S., *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 33:44-45 (1956).
37. Weil, J.K., Bistline, Jr. R.G. y Stirton, A.J., U.S. Patent 2,806,044 al U.S. Dept. of Agriculture (1957); C.A. 52:3374i (1958).
38. Bistline, Jr. R.G., Port, W.S., Stirton A.J. y Weil, J.K., U.S. Patent 2,844,606 al U.S. Dept. of Agriculture (1958).
39. Weil, J.K., Stirton, A.J., Bistline, Jr. R.G. y Ault, W.C., *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 37:679 (1960).
40. Stirton, A.J., Bistline, Jr. R.G., Weil J.K. y Ault, W.C., "Sodium Alkyl α -Sulfopelargonates, $C_7H_{15}CH(SO_3Na)CO_2R$, Wetting and Related Properties", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 39:55-58 (1962).
41. Stirton, A.J., Bistline, R.G. y Weil, J.K., "Sodium Salts of Alkyl Esters of α -Sulfo Fatty Acids. Wetting, Lime Soap Dispersion, and Related Properties", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 39:128-131 (1962); C.A. 56:11735f (1963).
42. Stirton, A.J., " α -Sulfo Fatty Acids and Derivatives Synthesis, Properties and Use", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 39:490-496 (1962).
43. Stirton, A.J., Bistline, Jr. R.G., Barr, E.A. y Nuñez-Ponzoa, M.V., "Salts of Alkyl Esters of α -Sulfopalmitic and α -Sulfostearic Acids", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 42:1078-1081 (1965).
44. Smith, E.D. y Stirton, A.J., "The Alpha-Sulfonation of Alkyl Palmitates and Stearates", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 44:405-406 (1967).
45. Stein, W.; Weiss, H.; Koch, O.; Neuhasen, H.; y Baumann, H., "The Preparation of α -Sulfofatty Acid Esters", *Fette Seifen Amstrichmittel*, 72: 565, 579-82, 956, (1970).
46. Stein, W. y Baumann, H., " α -Sulfonated Fatty Acids and Esters: Manufacturing Process, Properties and Applications", alfredo.bermudez.c@gmail.com; C.A. 83:181434b (1975).

47. Nagayama, M., Okumura, O., Sakatani, T., Hashimoto, S. y Noda, S., *Yukagaku (Journal of the Japanese Oil Chemists' Society)*, 24:395 (1975); C.A. 83:130805 (1975).
48. Fabry, B. y Giesen, H., *Tenside Surfactants Detergents*, 27: 243-248 (1990).
49. Yamada, K. y Matsutani, S., "Analysis of Dark-Colored Impurities in Sulfonated Fatty Acid Methyl Esters", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73:121-125 (1996).
50. Yamane, I. y Miyawaki, Y., "Manufacturing Process of α -Sulphomethyl Esters and their Application to Detergents", en *Proceedings of 1989 Palm Oil Development Conference-Chemistry, Technology & Marketing*, Malasya, pp.132-141 (1990).
51. Inagaki, T., "Development of α -Sulfo Fatty Acid Esters", World Conference on Oil Chemicals, Kuala Lumpur, 1990 (T. Apple-white, ed.), American Oil Chemists Society, p. 269-278 (1991).
52. Schmid, K.; Stein, W. y Baumann, H., US Patent No 4,671,900 (1987)
53. Fabry, B.; Kratzel, U.; Schmidt, W.; Kreienfeld, G., "Process for the Production of Light Colored Washing-Active Alpha-Sulfofatty Acid Lower Alkyl Ester Salts", US Patent No 5,391,785 (1995).
54. Ogoshi, T. y Miyawaki, Y., "Soap and Related Products: Palm and Lauric Oil", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 62:331-335 (1985); C.A. 102:133985w (1985).
55. Hodva, Keith, *Methyl Ester Sulfonation: Process Optimization*, Chemiton Corporation, (1993).
56. Hodva, K.D., US Patent 5, 587, 500 (1996)
57. Sheats, W. Brad, MacArthur, Brian W., " Methyl ester sulfonate products", (The Chemithon Corporation, Seattle, WA 98106 USA), *World Surfactant Congress, 5th, Firenze, Italy, May 29- June 2*, pp 168-176, (2000); C.A. 136:249408s
58. Tamura, T.; Ohbu, K, "The Future of Methyl Ester Sulfonates", World Oleochemicals Conference, *Managing Change with a Customer Focus*, Abril 14-17, Barcelona, España, (2002).
59. Jap Patent, P2001-64248A a Lion Co.
60. Fujiwara, M., Miyake, M. y Abe, Y., " Colloidal Properties of α -sulfonated fatty acid metil esters and their applicability in hard water", *Colloid & Polymer Science*, 271: 780-785 (1993).

61. Schambil, F. y Schwuger, M.J., "Physico-Chemical Properties of α -Sulpho Fatty Acid Methyl Esters and α -Sulpho Fatty Acid Di-Salts", *Tenside Surfactants Detergents*, 27:380-385 (1990).
62. Schwuger, M.J., *Fette Seifen Amstrichmittel*, 72: 565 (1970).
63. Germain T. *Alpha Step[®] Sufonated Methyl Esters*, Stepan Chemical Company, Boletín Técnico, Septiembre, (1997).
64. Sajic, B.; Ryklin, I., y Frank, B., "High Performance Liquid Dishwash Detergents with SMEs", *Happi*, April 1998, pg: 94, 95, 98, 100 (1998).
65. Satsuki, T., Umehara, K. y Yoneyama, Y., "Performance and Physicochemical Properties of α -Sulfo Fatty Acid Methyl Esters", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69:672-677 (1992).
66. Fujiwara, M., Okano, T., Amano, H., Asano, H. Y Ohbu, K., "Phase Diagram of Alpha- Sulfonated Palmitic Acid Methyl Ester Sodium Salt / Water System", *Proceedings of the 4th CESIO International Surfactant Congress*, Section D, Barcelona, pp 201-10 (1997).
67. Schwuger, M., *Kolloid-Z. Z. Polymer*, 233: 979 (1969).
68. Borghetty, H.A., y Bergman, C.A., *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 27: 88-90 (1950).
69. Kapur, B.L., Solomon, J.M. y Bluestein, B.R., "Summary of the Technology for the Manufacture of Higher Alpha-Sulfo Fatty Acid Esters", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 55:549-557 (1978); C.A. 89:61353b (1978).
70. Knaggs, E.A., et. al., "Alpha sulfo fatty esters in biologically soft detergent formulations", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 42:805-809, (1965).
71. Smith, N.R., "Alpha Sulfo Methyl Esters: A New Alternative", *Soap Cosmetics Chemical Specialties*, Abril, 48-57, 130, 134, 136, (1989); C.A. 111:117324k (1989).
72. Draves, C.Z., y Sherburne O.L., *Am. Dyestuff Repr.*, 39:771-773 (1950).
73. Shapiro, L., *Am. Dyestuff Repr.*, 39:38-45, P62 (1950).
74. Drozd, J., "Use of Sulfonated Methyl Esters in Household Cleaning Products", *Proceedings of World Conference on Oleochemicals*, Kuala Lumpur, Malaysia, October 12, (1990).
75. Lim, W. H. y Salmiya, A., "Surface Tension, Foaming and Detergency Properties of Mixed Alpha-Sulfonated Methyl Esters Derived from Palm Stearin with Some Commercial Surfactants", *Malaysian Palm Oil Board, Kuala Lumpur, Journal of Oil Palm Research*, 13 (1), 75-83, (2001); C.A. 136:233915u

76. "Alpha Step® HWC. An Economical, Mild, Foaming Liquid Blend", Boletín Técnico, Stepan Company (2004).
77. Shapiro, I. "Stepan-Mild PCL in Personal Care Applications", Reporte Técnico, Stepan Company (2005).
78. Brad, S.W., y Foster, N.C., "Concentrated Products from Methyl Ester Sulfonates", The Chemithon Corporation, www.chemithon.com (2000).
79. Pytel, J., "Alpha-Sulfonated Methyl Ester Surfactants", Stepan Company, AOCs meeting, USA, May (2001).
80. Método ASTM D4488-91, Sección 5.
81. Steber, J., et.al., "The Environmental Fate of Fatty Acid alpha-Sulfo methyl Esters", *Tenside Surfactants Detergents*, 26:406-411, (1989).
82. Weil, J.K., A.J.Stirton, "Biodegradation of soap tallow based surface active agents in river water", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 41:355-358 (1964).
83. Maurer, E.W., Weil, J.K. y Linfield, W.M., "The biodegradation of esters of alpha sulfo fatty acids", *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 54:582-584, (1977).
84. Kapur, B.L., Solomon, J.M. y Bluestein, B.R., "Summary of the Technology for the Manufacture of Higher Alpha-Sulfo Fatty Acid Esters", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 55:549-557 (1978); C.A. 89:61353b (1978).
85. Gode, P., Guhl, W. y Steber, J., *Fat. Sci, Technol.* 89: 548-552, (1987).
86. Masuda, M., Odake, H., Miura, K., y Oba, K., "Biodegradation of 2-Sulfonatofatty Acid Methyl Ester I", *Journal of The Japanese Oil Chemists' Society (Yukagaku)*, 42:643-647 (1993)
87. Masuda, M., Odake, H., Miura, K., y Oba, K., "Biodegradation of 2-Sulfonatofatty Acid Methyl Ester II", *Journal of The Japanese Oil Chemists' Society (Yukagaku)*, 42:905-909 (1993)
88. OECD Guidelines for Testing Chemicals, Principles and Strategies Related to the Testing of Degradation of Organic Chemicals, April 2005.
89. Stanley, E.M., *Toxicological Chemistry*, Lewis Publishers. USA (1992).
90. Williams, P.L., y Burson, J.L., *Industrial Toxicology Safety and Health Applications in the Workplace*. Van Nostrand Reinold, USA (1985).
91. "Alpha Step® Sulfonated Methyl Ester Surfactants", Boletín Técnico, Stepan Company (1996).
92. Smulders, E., *Laundry Detergents*, Wiley-VCH, Alemania (2002).

93. "Household Care in Mexico", Market Report, Euromonitor, www.euromonitor.com, (2006).
94. "The World Market for Household Care", Euromonitor, www.euromonitor.com, (2006).
95. Satsuki, T., "Methyl Ester Sulfonates: A Surfactant Based on Natural Fats", *Proceedings of the 3rd World Conference on Detergents*, Montreux, pp. 135-140 (1993).
96. Drozd, J.C., World Conference on Oil Chemicals, Kuala Lumpur, American Oil Chemist's Society, pp.269 (1991).
97. Drozd, Joseph C., et.al., "Liquid Laundry Detergents Based on Soap and Alpha-Sulfo Methyl Esters", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 68:59-62, (1991).
98. "Laundry Soap Bars with Sulfonated Methyl Esters", Información Técnica, Stepan Company (2000).
99. DETERTEC, Performance Evaluation of Laundry Soap Bars Under Specific Laundry Parameters of Latin America", Study No US8J-02, for Stepan Company (2000).
100. Kochavi, D., "Enzymes for Household Detergents", *INFORM*, 4: 990-995 (1993).
101. Sajic, B., Rao, Y.K., "Enzyme Stable High Performance Heavy Duty Liquid (HDL) Detergent Technology Based on Sulfonated Methyl Esters (SME) Surfactants", (Stepan Company), *World Surfactant Congress, 5th, Firenze, Italy, May 29- June 2, (2000)*. pp 1135-1143. C.A. 136:281188f
102. "The Advantages of Sulfonated Methyl Esters in Heavy Duty Liquids", Información Técnica Interna, Stepan Company (1997).
103. Linfield, W.M., *Soap and Chemical Specialties*, 35:51 (1959).
104. Davidson, A., Mildwisky, B., *Synthetic Detergents*, Longman Scientific & Technical, Essex, England, (1987).
105. Kuo-Yann Lai, Elizabeth, F.K., McCandlish, y Azman, H., "Light-Duty Liquid Detergents", *Surfactant Science Series, Vol. 67, Liquid Detergents*, Marcel Decker Inc., USA (1997).
106. Anstett, R.M., y Schuck, E.J., *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 43(10):576 (1966).
107. Sajic, B., Ryklin, I., Frank, B., y Rao, K., U.S. Patent 5,616,781 y 5,637,758(1997)
108. "The World Market for Cosmetics and Toiletries", Reporte de Mercado, Euromonitor, www.euromonitor.com, Octubre (2005).

-
109. “Cosmetics and Toiletries in Mexico”, Reporte de Mercado, Euromonitor, www.euromonitor.com, Septiembre (2005).
 110. Murata, R., y Aronson, M., “ The Relationship Between Solution pH and Clinical Irritancy for Carboxylic Acid-Based Personal Washing Products”, Unilever, *Journal Soc. Cosmetic. Chem.*, pp 239, 240, 242 (1994).
 111. Ospinal, C., “ Alfa Sulfometil Ester y su Derivado Sulfo Acido Graso (SME Y SAG)”, Presentación Técnica, Stepan Co., (1998).
 112. “Sulfonated Methyl Esters (SMEs) for Soap Bars”, Información Técnica, Stepan Co., (2004).
 113. Patente No. US 6,306,805
 114. “Polystep® M- Series. Sulfonated Methyl Esters for Emulsion Polymerization”, Boletín Técnico, Stepan Co.
 115. Hoefer, R., Bartnick, K., Schmid, H., y Wagemud, B., Ger. Patente 3,339,407 para Henkel K.-G.a.A. (1985).
 116. Patente Japón 56,008,444 para Takemoto Oil and Fat Co., Ltd. (1981).
 117. Yamaguchi, K., Sakuma, K., y Kimura, H., Patente Japón 02,167,202 para Lion Corp. (1990).
 118. Fujimoro, M., Tanizawa, K., Yasui, K., Kawagishi, A., Tsubota, K., Nakajima, S., y Satobi, H., Patente Jap. 03,074,305 para Sankyo Co., Ltd. (1991).