

300627



UNIVERSIDAD LA SALLE

ESCUELA DE QUIMICA
INCORPORADA A LA U. N. A. M.

9
24

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES
DEL DODECILBENCENO LINEAL Y RAMIFICADO,
ASI COMO SU IMPORTANCIA EN LA
ELABORACION DE DETERGENTES SINTETICOS.**

**TESIS PROFESIONAL
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
QUIMICA FARMACEUTICA BIOLOGA
P R E S E N T A :
MARIA DOLORES MARTINEZ CALLES**

ASESOR DE TESIS: Q. IRENE DIAZ MARSCH

MEXICO, D. F.

1997

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

A Dios con profundo agradecimiento.

A mis padres por su ejemplo, cariño y apoyo incondicional.

A Beto con todo mi amor.

A Laura, Pancho y Gabriela con cariño y respeto.

A la Q. Irene Díaz Marsch por su valiosa dirección durante el desarrollo de esta tesis.

Al Ing. Jorge García Acevedo por su ayuda incondicional.

CAPITULO 5.- DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE ELABORACIÓN DE DETERGENTES SINTÉTICOS.	19
5.1 Detergencia.	19
5.2 Sulfonación.	19
5.2.1 Definición.	23
5.2.2 Sulfonación con óleum.	23
5.2.3 Sulfonación con SO ₃ .	25
5.2.3.1 Ventajas y desventajas de la sulfonación con SO ₃ .	26
5.3 Dilución y decantación.	27
5.4 Neutralización.	30
5.4.1 Neutralización con NaOH.	30
5.4.2 Neutralización con NaCO ₃ .	33
5.5 Batidora.	33
5.6 Secado.	35
5.7 Enfriamiento y cribado.	35
5.8 Empaque y almacenamiento.	40

CAPITULO 6.- COMPARACIÓN DE LAS PROPIEDADES DEL DODECILBENCENO RAMIFICADO Y LINEAL.	43
6.1 Sulfonación.	43
6.2 Neutralización.	46
6.3 Desempeño.	46
6.3.1 Tensión superficial y humectación.	46
6.3.2 Propiedades espumantes.	48
6.3.3 Detergencia.	48
6.4 Procesamiento a nivel industrial.	53
6.4.1 Color de sulfonación.	53
6.4.2 Viscosidad.	53
6.5 Comparación del dodecilbenceno sulfonato de sodio lineal y ramificado en el aspecto de biodegradabilidad y toxicidad acuática.	53
6.5.1 Introducción.	53
6.5.2 Definiciones.	54
6.5.3 Sulfonatos de alquilbenceno en el medio ambiente.	54
6.5.4 Determinación de la biodegradabilidad.	55
6.5.5 Comparación de la biodegradabilidad del LABS y BABS.	57

6.5.6 Criterio para elegir alquilbenceno lineal o alquilbenceno ramificado.	61
6.5.7 Toxicidad acuática.	63
6.5.8 Biodegradabilidad en plantas depuradoras.	63
6.6 Programa de SEDUE para el mejoramiento de la calidad del agua.	65
CAPITULO 7.- CONCLUSIONES.	68
CAPITULO 8.- BIBLIOGRAFÍA.	69

CAPITULO I

c

CAPITULO I.-

INTRODUCCION:

A mediados de la década de los cuarentas fue el gran cambio de jabones a detergentes sintéticos en los Estados Unidos. El mercado de los detergentes domésticos fue ampliamente convertido a productos basados en sulfonatos de alquilbenceno

El sulfonato de alquilbenceno es el producto de la sulfonación y neutralización del dodecilbenceno tanto de cadena ramificada como lineal y es utilizado como activo primario en detergentes en muchos países del mundo. Un activo de detergente constituye aquella porción de la formulación del detergente que es responsable por la mayor parte del poder de lavado contenido en el producto (2)

La única diferencia existente entre el sulfonato de alquilbenceno ramificado (BBAS) y el lineal (LABS) se encuentra en la estructura de la cadena de hidrocarburo soluble en aceite o grupo alquilo (49)

Hasta 1965 el BBAS era producido por la sulfonación del dodecilbenceno ramificado obtenido por la reacción del benceno y el tetrámero de propileno, dando como producto los detergentes denominados duros, que son difícilmente degradados por bacterias aerobias por su alta naturaleza ramificada del grupo alquilo (21)

En 1965 la industria de detergentes cambió a LABS, dando como producto los detergentes denominados suaves ya que son biodegradables. Estos, en lugar de ser obtenidos a partir de propileno, el grupo alquilo es obtenido a partir de parafinas u olefinas lineales (49)

Al considerar las razones para el uso de un activo de detergente específico, ya sea lineal o ramificado, es esencial reconocer la gran variedad y complejidad de las condiciones económicas y ambientales que existen en todas partes del mundo. Cada país tiene un carácter singular y único, y por esta razón el activo de detergente ideal en un país podría ser menos deseable en otro

Todas estas características, propiedades y condiciones, constituyen el tema central de este trabajo, el cual pretende ser una exposición clara y concisa de la comparación de las propiedades del dodecilbenceno lineal y ramificado, así como su importancia en la elaboración de detergentes sintéticos

CAPITULO II

CAPITULO II.-

OBJETIVO:

1 - Realizar un análisis comparativo de las propiedades del dodecibenceno ramificado y dodecibenceno lineal, a fin de determinar las ventajas y desventajas de su aplicación en la elaboración de detergentes sintéticos.

2.- Conocer la importancia del dodecibenceno como materia prima determinante, en la biodegradabilidad de los detergentes sintéticos, así como su relevancia en el aspecto ecológico a nivel mundial.

CAPITULO III

CAPITULO III.-

GENERALIDADES:

3.1 DODECILBENCENO

3.1.1 DEFINICION E HISTORIA.

El dodecilbenceno o alquilato detergente es una mezcla isomérica comercial, predominantemente monoalquilbenceno, con un grupo alquilo de cadena lineal ó ramificada de 12 átomos de carbono.

El dodecilbenceno usado por primera vez en la década de 1930 ha sido el principal surfactante a nivel mundial utilizado en la elaboración de detergentes sintéticos de uso doméstico desde 1950.

Al principio eran utilizadas fracciones de queroseno clorado. Ahora, las fuentes más comunes del grupo alquilo son:

- 1 - Tetrámero de propileno (cadena ramificada)
- 2 - C10-C14 n-Parafinas (cadena lineal)

A mediados de la década de los 40's se llevó a cabo el cambio de jabones a detergentes sintéticos en los Estados Unidos. El mercado de los detergentes domésticos fue ampliamente convertido a productos elaborados a base de sulfonatos de alquilbencenos (ABS).

El sulfonato de alquilbenceno de cadena ramificada (BABS) fue desarrollado en la década de 1940, pero desde la década de 1960 ya no ha sido usado en los países industrializados debido a aspectos ambientales, basados en su relativamente bajo nivel de biodegradación.

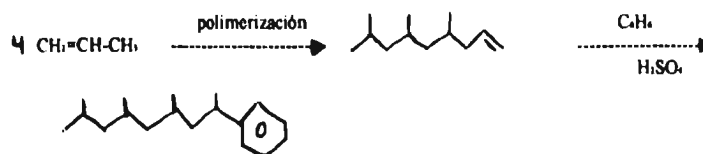
En 1965 la industria de detergentes cambió voluntariamente al uso de sulfonatos de alquilbenceno de cadena lineal (LABS) para el mercado doméstico. Este tipo de detergentes son denominados "suaves", los cuales son biodegradables, a diferencia de los elaborados a partir de sulfonatos de dodecilbenceno de cadena ramificada, denominados detergentes "duros", no biodegradables.

La naturaleza ramificada del grupo alquilo del BABS lo hace muy difícil para ser degradado por bacterias aeróbicas, por lo tanto, causa problemas de contaminación del agua.

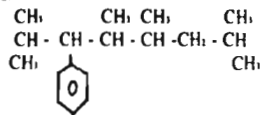
3.1.2 TIPOS DE DODECILBENCENO:

Existen dos tipos de dodecilbenceno en el mercado, cuya diferencia primordial radica en la naturaleza lineal o ramificada del grupo alquilo sustituyente del anillo bencénico.

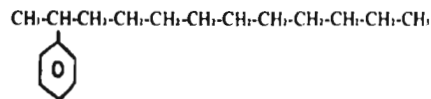
El alquilbenceno ramificado se elabora a partir del tetrámero de propileno (producto de la refinación del petróleo), por lo que la cadena del grupo alquilo sustituyente del benceno es altamente ramificada. El control sobre la estructura de esta cadena es muy difícil ya que la unidad base es una molécula de tres carbonos (propileno).



El alquilbenceno lineal se obtiene de parafinas u olefinas lineales provenientes del queroseno y la cadena del grupo alquilo sustituyente del benceno es completamente lineal. La naturaleza lineal de la cadena ya forma parte de la estructura, y la separación de las parafinas u olefinas lineales de tamaño deseado es fácilmente controlable por medio de destilaciones, de ahí que se puedan obtener alquilbencenos lineales con diferentes características de acuerdo al uso que se les desee dar. Como un ejemplo de esto es que se usan diferentes alquilbencenos lineales para elaborar detergentes en polvo, en lugar de los que se usan para elaborar detergentes líquidos.



Alquilbenceno ramificado



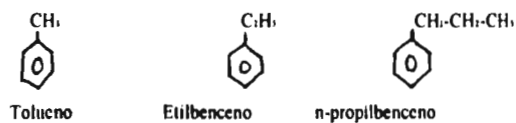
Alquilbenceno lineal.

3.1.3 PROPIEDADES:

Los alquilbencenos son hidrocarburos alifático-aromáticos y son compuestos formados por alcanos y por compuestos aromáticos. De este modo, cada parte de la molécula afecta la reactividad de la otra y determina la orientación de ataque.

3.1.3.1 Estructura y nomenclatura:

El más sencillo de los alquilbencenos es el metilbenceno o tolueno. Los compuestos con cadenas laterales más largas se denominan anteponiendo a la palabra -benceno el nombre del grupo alquilo, como por ejemplo, etilbenceno, n-propilbenceno, o dodecilbenceno. (27)



3.1.3.2 Propiedades físicas:

Como compuestos de baja polaridad, los alquilbencenos poseen propiedades físicas que son esencialmente las mismas de los hidrocarburos. Son insolubles en agua, pero bastante solubles en disolventes no polares como el éter, el tetracloruro de carbono o la ligroína. Son casi siempre menos densos que el agua. Los puntos

de ebullición aumentan con el aumento del peso molecular, siendo el incremento del punto de ebullición de 20-30 °C por cada átomo de carbono (27)

Puesto que los puntos de fusión no solo dependen del peso molecular, sino también de la forma molecular, resulta que su relación con la estructura es muy compleja. Sin embargo existe una relación general entre el punto de fusión y la estructura de los compuestos aromáticos en los bencenos sustituidos. Los isómeros "para" funden a una temperatura considerablemente mayor que los otros dos

3.1.3.3 Preparación de los alquilbencenos:

Varios de los alquilbencenos más simples se obtienen de fuentes industriales como carbón, petróleo y la destilación de carbón de hulla, sin embargo los compuestos más complicados deben sintetizarse por medio de los métodos que se describen a continuación:

3.1.3.3.1 Unión de un grupo alquilo: Alquilación de Friedel-Crafts



Acido Lewis: AlCl_3 , BF_3 , HF , etc.
No puede usarse Ar-X en lugar de R-X

La alquilación de Friedel-Crafts es una reacción muy útil, puesto que permite la unión directa de un grupo alquilo al anillo aromático. Sin embargo, hay varias limitaciones para su uso, incluyendo el hecho de que el grupo alquilo que se combina con el anillo no siempre es el mismo que el del halogenuro original (ya que este último puede sufrir una transposición).

La alquilación de Friedel-Crafts presenta las siguientes limitaciones:

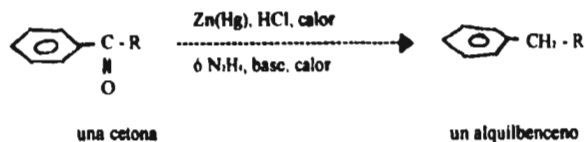
- peligro de polisustitución
- la posibilidad de transposición del grupo alquilo
- el hecho de que los halogenuros de arilo no pueden utilizarse en lugar de los de alquilo

Ejemplo:

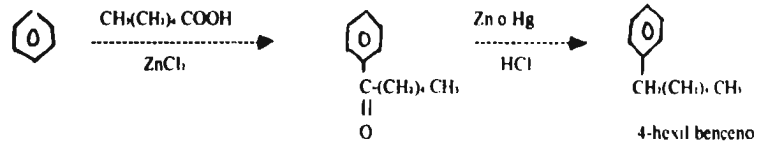


3.1.3.3.2 Conversión de una cadena lateral

Reducción de Clemmensen o de Wolff-Kishner



Ejemplo:

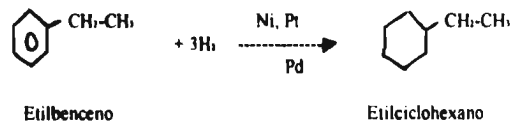


La más importante de las conversiones de cadenas laterales la constituye la reducción de cetonas, ya sea con zinc amalgamado y HCl (reducción de Clemmensen), o bien con hidracina y una base fuerte (reducción de Wolff-Kishner). Es importante este método por que las cetonas necesarias se pueden obtener con facilidad por medio de una reacción de acilación de Friedel-Crafts, la cual usa cloruros de ácidos. Este proceso no involucra transposición, lo que lo distingue de la alquilación de Friedel-Crafts.

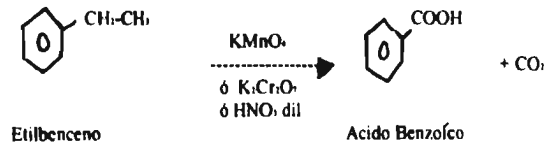
3.1.3.4 Reacciones de los alquilbencenos

A continuación se ilustran las reacciones más importantes de los alquilbencenos, donde se emplean como ejemplos específicos el etilbenceno y el tolueno, los compuestos con otras cadenas laterales exhiben esencialmente el mismo comportamiento. Excepto para la hidrogenación y la oxidación, estas reacciones implican una sustitución electrofílica aromática en el anillo, o bien una sustitución con radicales libres en la cadena lateral alifática (27)

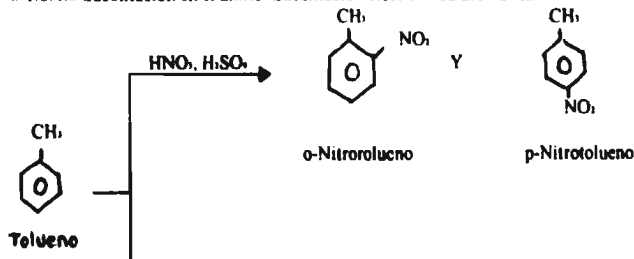
3.1.3.4.1 Hidrogenación.

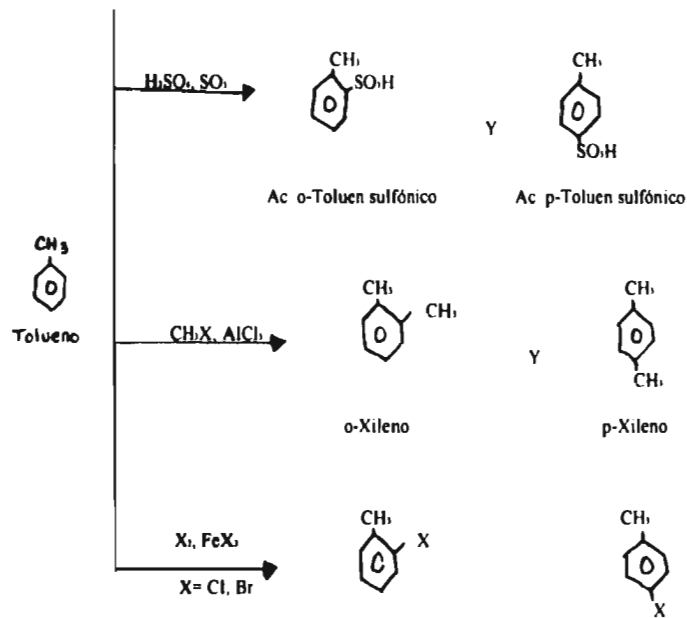


3.1.3.4.2 Oxidación

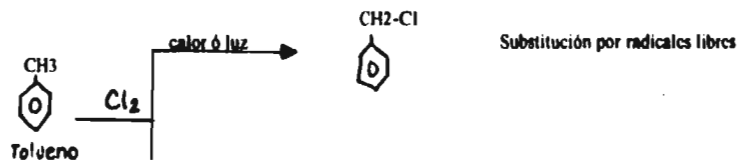
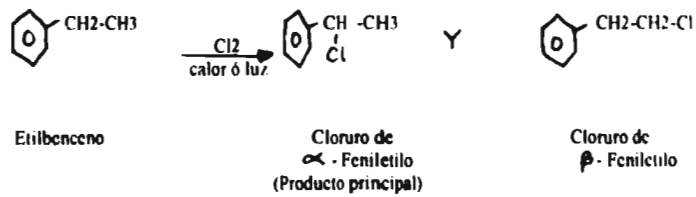


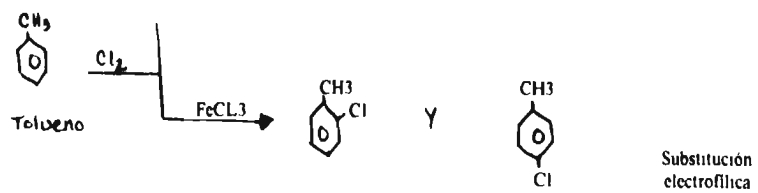
3.1.3.4.3 Substitución en el anillo. Substitución electrofílica aromática.





3.1.3.4.4 Substitución en la cadena lateral. Halogenación por radicales libres.





CAPITULO IV

CAPITULO IV.-

DESCRIPCION DEL PROCESO DE ELABORACION DEL DODECILBENCENO.

El dodecilbenceno, ya sea lineal o ramificado, es producido por la alquilación del benceno con dodeceno en presencia de un catalizador (HF ó AlCl₃).

Para la cadena ramificada de dodecilbenceno, el dodeceno utilizado es el tetrámero de propileno, obtenido por la polimerización de propileno utilizando ácido fosfórico como catalizador.

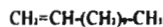
Para el dodecilbenceno de cadena lineal, el dodeceno utilizado se puede preparar a partir del dodecano, el cual se aísla del queroseno o del petróleo. El dodeceno también puede ser formado por una polimerización de Ziegler de etileno o por ruptura térmica de parafinas para obtener alfa-olefinas (24)

4.1 DODECILBENCENO RAMIFICADO

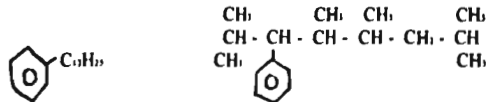
El proceso de elaboración de dodecilbenceno ramificado que se presenta a continuación, y el cual es el utilizado por PEMEX, el único productor de este material en México, por ser un petroquímico básico

El proceso consta de dos unidades.

A) Unidad para la obtención del tetrámero de propileno.



B) Unidad para la obtención del dodecilbenceno (31)



4.1.1 UNIDAD PARA LA OBTENCION DEL TETRAMERO DE PROPILENO:

La materia prima, que es una mezcla de propano-propileno, es enviada a un tratamiento cáustico a base de sosa al 15%, y se efectúa en dos etapas de contacto dispuestas en serie eliminándole H₂S y mercaptanos. Posteriormente pasa a una torre lavadora con agua acidulada extrayendo los compuestos de nitrógeno. Esta corriente se envía a los reactores, los cuales están empacados en varias camas con catalizador de ácido fosfórico soportado sobre tierras diatomáceas.

Por ser una reacción exotérmica, se utiliza una inyección de propano de apagado a cada cama, así como agua de hidratación para el catalizador.

Los productos de reacción se filtran e intercambian calor con la carga, pasando a fraccionamiento, donde son separados el tetrámero de propileno, el propano y los productos de reacciones incompletas y de sobrepolimerización.

4.1.2 UNIDAD PARA LA OBTENCION DEL DODECILBENCENO:

El tetrámero de propileno obtenido en la unidad anterior se introduce en la sección de deshidratación para eliminarle la humedad, con el fin de evitar la dilución del ácido fluorhídrico y los consiguientes problemas de corrosión. La corriente deshidratada pasa a dos reactores horizontales de alquilación, utilizando ácido fluorhídrico anhídrico como catalizador.

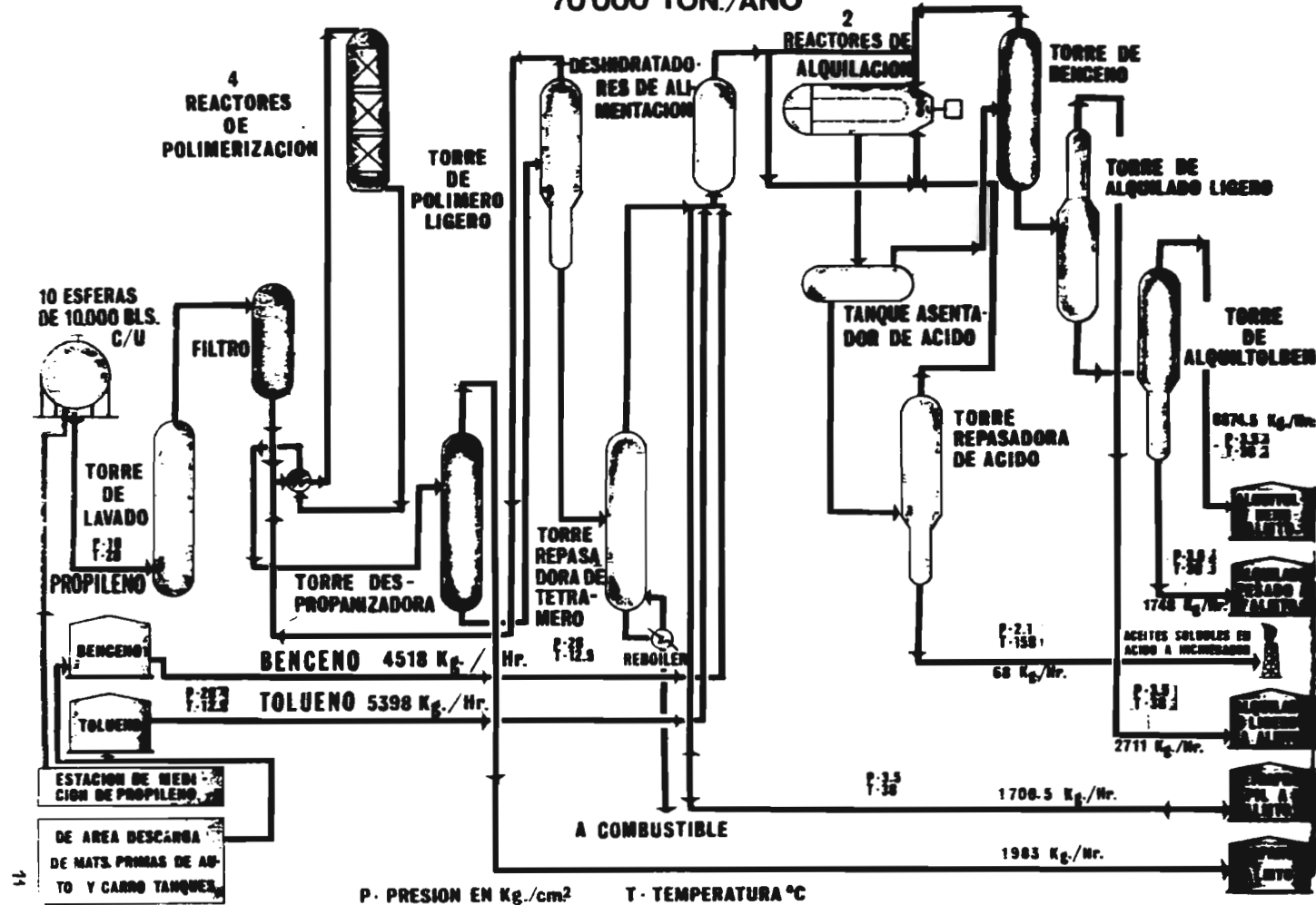
Durante la reacción se forman aceites solubles en ácido (asas) que le restan pureza al catalizador, por lo que éstos son eliminados en una torre raspadora en la que el ácido regenerado es circulado a los reactores, mientras que las asas son enviadas a límites de batería para su incineración.

La corriente de alquilbenceno obtenida en los reactores, previa separación del ácido en el tanque asentador, se manda a la sección de fraccionamiento donde se efectúa su purificación en tres torres sucesivas de destilación, separándose en la primera de ellas el benceno que no reaccionó, recirculándolo al reactor. En la segunda y tercera torres, se separan un alquilato ligero y uno pesado respectivamente, los cuales se envían a los tanques de almacenamiento, obteniéndose así el alquilbenceno purificado en el domo de la tercera torre.

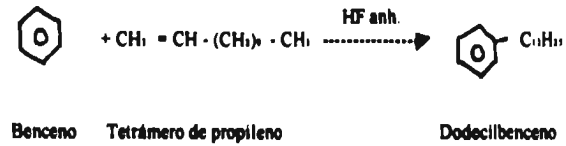
El circuito de aceite de calentamiento que proporciona la carga térmica requerida en diversos equipos de ambas unidades, consta principalmente de un calentador a fuego directo, tanque de expansión y bomba para la recirculación de aceite. Por último, se cuenta con la sección de neutralización de desfuegos ácidos, en donde se elimina el ácido fluorhídrico de las corrientes de desfuegos que lo contengan, con el objeto de evitar problemas de contaminación.

En la página siguiente se muestra el diagrama del proceso de elaboración del dodecilbenceno ramificado utilizado por PEMEX. (34)

DIAGRAMA DE PROCESO SIMPLIFICADO PLANTA DE ALQUILTOLBENO 70 000 TON./AÑO



La reacción que se lleva a cabo en el proceso es la siguiente:



A continuación se muestra la especificación de PEMEX para este producto. (36)

PETROLEOS MEXICANOS
SUBDIRECCION DE TRANSFORMACION INDUSTRIAL
GERENCIA DE OPERACION PETROQUIMICA

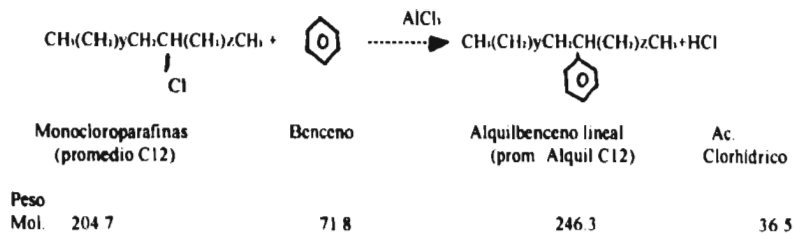
PRODUCTO PETROQUIMICO: DODECILBENCENO
 ESPECIFICACION PEMEX: 552

PRUEBA	METODO	UNIDADES	ESPECIFICACION
Peso específico	ASTM-D-1298	-	0.861-0.875
Grados API a 15.0/15.5°C	ASTM-D-287	-	29.5-32.0
Temp. de inflamación P.M.	ASTM-D-93	°C	124 min.
Temp. de miscibilidad con anilina.	ASTM-D-611	°C	7.6-20.0
Color Saybolt	ASTM-D-156	-	+26 min.
Número de Bromo	ASTM-D-1159	CGBR/G	0.12 max.
Visc. S.U. a	ASTM-D-88	SEG	44-50

37.8 oC			
Indice de refracción a 20°C	ASTM-D-1218		
Como se recibe el producto			1.4875-1.4900
Diferencias entre como se recibe y los primeros 5 ml. de la destilación.			0.0028 max.
Diferencia entre como se recibe y los últimos 10 ml. de la destilación. Temp inicial			0.0026 max.
Materia no sulfonable			3.3 max.
Agua y sedimento.	ASTM-D-96	%	Nada
Apariencia Visual			Clara y brillante
Prueba Doctor	ASTM-D-484		Negativa
Peso Molecular	PHILLIPS 134		234-246
Destilación a 776 mmHg.	ASTM-D-447	°C	
Temp. de ebullición			267 min.
5% Destila a			273 min.
95% Destila a			305 max.
Temp. final de ebullición.			320 max.

4.2 DODECIL BENCENO LINEAL:

El alquilbenceno lineal (LAB) es producido por la alquilación del benceno, utilizando tanto monocloroparafinas u olefinas de cadena de C10 - C14. Cuando se usan monocloroparafinas, estas son obtenidas por la cloración de las n-parafinas. Cuando se usan olefinas, estas pueden ser internas o alfa-olefinas lineales. Las olefinas internas son obtenidas por la dehidrogenación directa de las n-parafinas o por



Las monocloroparafinas utilizadas para la alquilación del benceno se producen mediante una reacción de parafinas líquidas en exceso con cloro gaseoso en una proporción molar de 3-10:1 (24)

Para maximizar la producción de las monocloroparafinas y minimizar la formación de dicloroparafinas indeseables, la conversión de parafinas es restringida a 10-30%.

El cloro sustituye al hidrógeno en cualquier átomo de carbono al azar, pero esta sustitución solo ocurre muy pocas veces en el átomo de carbono terminal. Consecuentemente, el producto crudo de las monocloroparafinas contiene una mezcla de isómeros alquil-clorados en lugar de un solo compuesto.

El ácido clorhídrico y el cloro gaseoso sin reaccionar son separados del producto de la reacción, y las monocloroparafinas crudas (que contienen trazas de agua, parafinas sin reaccionar y cloroparafinas), son usadas para la alquilación directa del benceno en presencia de cloruro de aluminio (AlCl₃) como catalizador (*).

El exceso de benceno (ej. 5-10 moles por 1 mol de monocloroparafinas) es usado para minimizar la formación de dialquilbencenos, y su función es como disolvente de reacción.

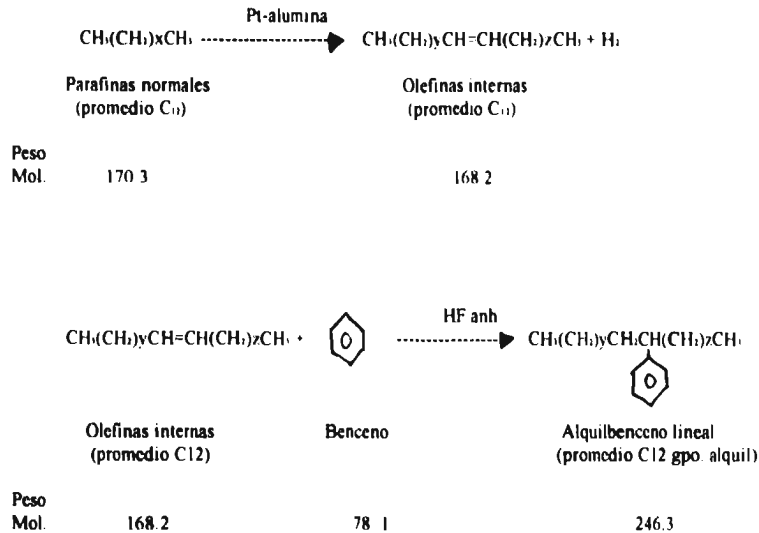
Los monoalquilbencenos lineales son destilados y recuperados. Una fracción de "alquilatos pesados", cuyo punto de ebullición es inferior al del producto que deseamos obtener, contiene difenilalcanos, tetralinas, indanos, naftalenos, dialquilbencenos y alquilbencenos de cadena más larga. Esta fracción se puede utilizar para producir sulfonatos menos costosos que son usados en la producción de petróleo. Las fracciones de punto de ebullición mayor, consisten en dialquilbencenos de cadena larga, que son utilizados para obtener sulfonatos liposolubles para aditivos lubricantes.

(*) También pueden ser utilizados ácido fluorhídrico y otros catalizadores de Friedel y Crafts como cloruro de zinc y bromuro de aluminio. En las plantas comerciales que producen alquilbenceno lineal a partir de monocloroparafinas y benceno, el cloruro de aluminio es el catalizador más utilizado.

4.2.2 PROCESO DE OLEFINAS INTERNAS LINEALES.

El alquilbenceno lineal también se puede producir por la deshidrogenación de parafinas normales

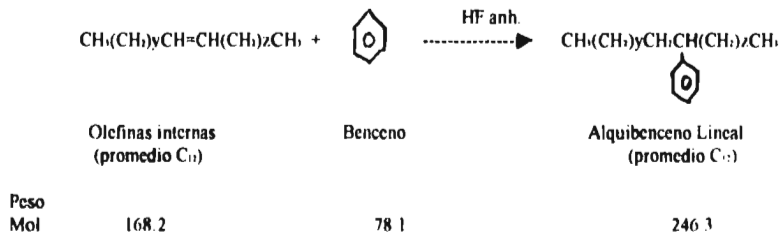
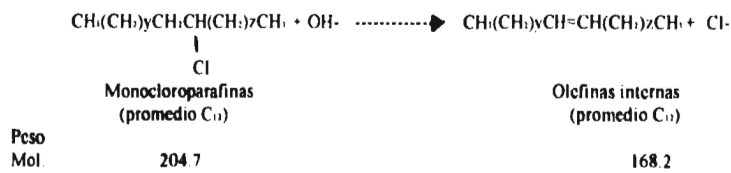
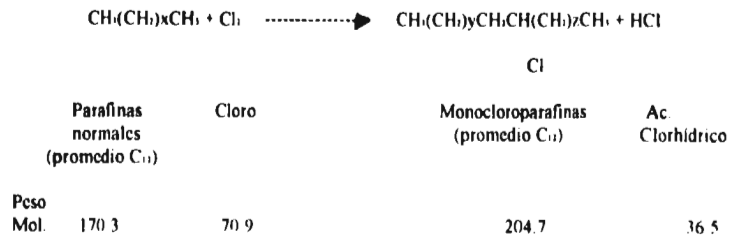
Los pasos de la reacción son los siguientes (24)



Las parafinas normales son deshidrogenadas en presencia de un catalizador de alumina-platino, para producir una mezcla de mono-olefinas internas. Las olefinas tienen un doble enlace localizado aleatoriamente a lo largo de la cadena lineal, y muy poca cantidad de alfa-olefinas es formada. Normalmente se utiliza un exceso de ácido fluorhídrico (alrededor de 20 moles por cada mol de olefina) para la alquilación, el cual después es recuperado para su reutilización a través de una separación de fases del producto de reacción. Los subproductos y materiales sin reaccionar como "alquilatos pesados", "colas", parafinas recicladas, ácido fluorhídrico y benceno, son removidos del alquibenceno lineal de alta calidad. Un ejemplo de este método es el proceso UOP Pacol[®], que es utilizado por numerosos productores alrededor del mundo.

En general, la reacción de alquilación con olefinas internas es más rápida que la de las monocloroparafinas, siendo mejor el rendimiento con olefinas (14). Otra ventaja del proceso de olefinas internas utilizando ácido fluorhídrico como catalizador, es que el alquilato resultante contiene menos del 2% de impurezas (dialquil, tetralina, indano), mientras que el alquilato lineal obtenido por la ruta de las monocloroparafinas contiene de 5-10% de impurezas. Sin embargo, el proceso de olefinas internas produce menos cantidad del isómero soluble 2-fenilo que en el proceso de cloroparafinas, siendo una desventaja cuando el alquibenceno obtenido es destinado para la fabricación de productos líquidos.

Otro proceso es el de olefinas/HF, el cual consiste en la obtención de las olefinas internas por cloración y deshidrogenación de n-parafinas como se muestra a continuación.



En los dos procesos que utilizan olefinas internas, algunas veces se pueden usar alfa-olefinas lineales. Generalmente esto se hace para aumentar el contenido del isómero 2-fenilo, con lo cual se mejoran las propiedades en ciertas aplicaciones, así como el rendimiento. (24)
 Las alfa-olefinas lineales se utilizan cuando hay escasez de n-parafinas (52)

4.2.3 PROCESO DE ALFA-OLEFINAS LINEALES

Las alfa-olefinas lineales necesarias para producir alquilbenceno lineal se obtienen exclusivamente por ruptura de las ceras de parafina. Actualmente se pueden obtener por la oligomerización del etileno. (52)

Cuando se utilizan alfa-olefinas lineales para alquilar benceno, el proceso es casi idéntico al utilizado con olefinas internas, pero con una distribución diferente de los isómeros resultantes. Las alfa-olefinas favorecen la formación del isómero 2-fenil alcano, mientras que las olefinas internas producen un porcentaje más alto de isómeros en los que el grupo fenilo se encuentra más cerca del centro de la cadena del grupo alquilo. (24)

CAPITULO V

CAPITULO V.-

DESCRIPCION DEL PROCESO DE ELABORACION DE DETERGENTES SINTETICOS.

5.1 DETERGENCIA:

La limpieza de un objeto sólido, por ejemplo, el remover una materia extraña de su superficie, generalmente se puede llevar a cabo por una variedad de métodos, desde una separación mecánica hasta remover por la acción de soluciones químicas selectivas (13)

El término de "detergencia" se restringe a sistemas de lavado en los que prevalecen las siguientes condiciones:

La presencia de un baño líquido, el cual es el principal constituyente de limpieza de el sistema.

La acción del baño involucra mas que solo una disolución de la mancha, si bien puede ocurrir una disolución de algunos constituyentes de la mancha.

El efecto de la limpieza es causado básicamente por la presencia de un soluto especial en el baño llamado "detergente", el cual actúa por efectos de alteración interfacial en los límites de las fases dentro del sistema. Un sistema detergente típico consta de tres elementos principales:

1. Un objeto sólido a limpiar llamado el sustrato.
2. Una mancha o suciedad adherida al sustrato que será removida en el proceso de lavado
3. Un baño líquido que es aplicado al sustrato manchado o sucio.

Cada uno de estos componentes es una entidad compleja, cuyas propiedades y composición pueden variar e influenciar ampliamente el proceso de limpieza.

El proceso de lavado ó limpieza en un sistema detergente típico consiste generalmente en la siguiente secuencia de operaciones:

1. El sustrato manchado se introduce en un baño en exceso. Se utiliza un baño en la cantidad suficiente para proporcionar una capa densa sobre toda la superficie del sustrato. Durante este proceso, el aire es desplazado de la mancha y el sustrato

2. El sistema es sujeto a una agitación mecánica. Esta acción ayuda a separar la mancha del sustrato y a dispersarla en el baño. Además, la agitación ayuda a los procesos de transferencia de masa, el cual ocurre en el sistema como en una reacción química heterogénea. (13)

3. El baño sucio, el cual acarrea la mancha, es drenado y removido del sustrato

4. El sustrato es enjuagado ya libre de el baño sucio remanente. El paso de enjuague es muy importante en la determinación de la limpieza final del sustrato.

5. El sustrato limpio es secado o llevado al estado final deseado.

En cuanto a la detergencia, se requiere definir el término "limpio".

En el sentido fisicoquímico, una superficie está limpia si ésta no contiene partículas moleculares diferentes a las de el interior de las dos fases continuas (13) Prácticamente, éste estado solo se logra con gran dificultad, bajo las más cuidadosas condiciones controladas en laboratorio.

En el sentido práctico, una superficie limpia es aquella que ha sido llevada a un estado deseado pre especificado, es decir, está libre de materia extraña indeseable juzgada por pruebas o estándares acordados. Por ejemplo, un lienzo se considera limpio cuando está libre de manchas visibles, aunque puede tener una carga considerable de almidón o suavizante.

Muchos estándares de limpieza involucran juicios visuales u ópticos como la presencia de materia extraña

A continuación se pretende hacer una breve descripción de un sistema típico usado en la producción de detergentes sintéticos.

Los detergentes sintéticos se formulan para cada país, con el objetivo de dar el mejor producto deseado y propiedades de desempeño consistentes con costo y disponibilidad de materias primas. Los ingredientes típicos y sus funciones son los siguientes: (45)

INGREDIENTES	FUNCION
Surfactante (producido de alquilben- ceno o alcohol graso sulfonado con oleum o SO ₃ y posteriormente neutra- lizado con carbonato de sodio o sosa cáustica.	Detergencia, espuma
Silicato	Prevenir la corrosión de aluminio, mejorar las características físicas del producto.
Tripolifosfato de sodio	Agente quelante
Perborato de sodio	Blanqueador
Sulfato de magnesio	Evitar que el producto sea pegajoso.
Carboximetil celulosa	Previene la redepositación de la mugre.
Abrillantador	Mejora la blancura aparente de las prendas lavadas
Colorante	Incrementa la aceptabilidad del producto por el consumidor, ya que este llama su atención.
Perfume	Incrementa la aceptabilidad del producto.cubre el olor base del producto

Sulfato de Sodio

Constructor

Carbonato de Sodio

Edificante, puede reducir el polvo

Agua

Mejora el procesamiento, previene la polvosidad.

En la siguiente página se puede observar un diagrama de flujo de los pasos generales del proceso (Figura 4 I).

DIAGRAMA DE BLOQUES DE FABRICACION DE DETERGENTES SINTETICOS

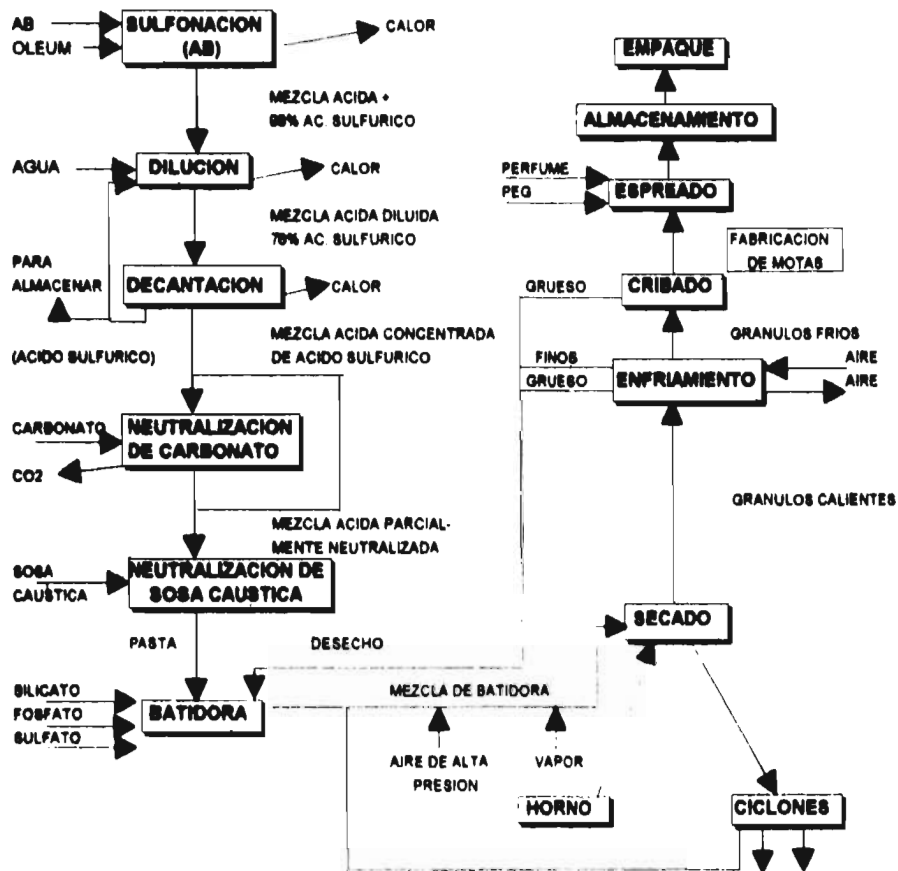


Figura 4.1

Los pasos en el proceso de elaboración de detergentes sintéticos son los siguientes.

5.2 SULFONACION.

La sulfonación es el primer paso en la fabricación de detergentes sintéticos en polvo

5.2.1 DEFINICION:

Sulfonación es el proceso que consiste en añadir un grupo SO_3 a una molécula orgánica. También puede definirse como el proceso para la formación de un ácido sulfónico.

Se distinguen cuatro tipos químicos de compuestos sulfonados: alifáticos y alicíclicos, aromáticos, heterocíclicos y n-sulfonados; las tres primeras categorías son semejantes en que tienen un grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ unido a un átomo de carbono, cuya sola naturaleza determina la clasificación. Tres tipos adicionales de sulfonados derivados de fracciones de petróleo, de la lignina y de los aceites grasos son importantes comercialmente. (17)

La mayor parte de los usos de los sulfonados dependen de la presencia en la molécula del grupo $-\text{SO}_3\text{H}$, hidrofílico altamente polar. En los detergentes y en los agentes humectantes, emulsivos y dispersantes, el grupo sulfonato soluble en el agua está combinado con una porción orgánica soluble en los aceites de varias maneras posibles para producir una variedad de efectos deseados. (32)

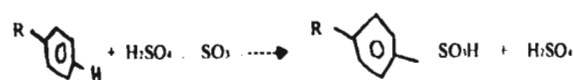
En la industria existen dos tipos principales de sulfonación para la elaboración de detergentes, los cuales difieren entre sí en el agente sulfonante utilizado, ya sea oleum (Ac. sulfúrico concentrado) ó SO_3

5.2.2 SULFONACION CON OLEUM:

El oleum ó ácido sulfúrico fumante es una solución de anhídrido sulfúrico concentrado, un líquido aceitoso, fuertemente fumante en aire húmedo y extremadamente corrosivo e higroscópico. El oleum se utiliza como agente deshidratante para llevar a cabo nitraciones, así como en la fabricación de colorantes y explosivos.

La sulfonación es el primer paso en la fabricación de detergentes sintéticos, y es una operación continua. El proceso continuo es utilizado cuando se desean producciones de una o más toneladas de detergente activo por hora.

El oleum reacciona con el dodecil benceno (AB) para formar el ácido alquil bencen sulfónico (AcABS), que es la parte activa de los detergentes sintéticos en polvo.



AB

Oleum

AcABS

Ac Sulfúrico

Esta reacción se lleva a cabo en un baño dominante, el cual consta de una bomba, un intercambiador y líneas de circulación donde la mayor parte del flujo es reciclado actuando como diluyente (baño) para las materias

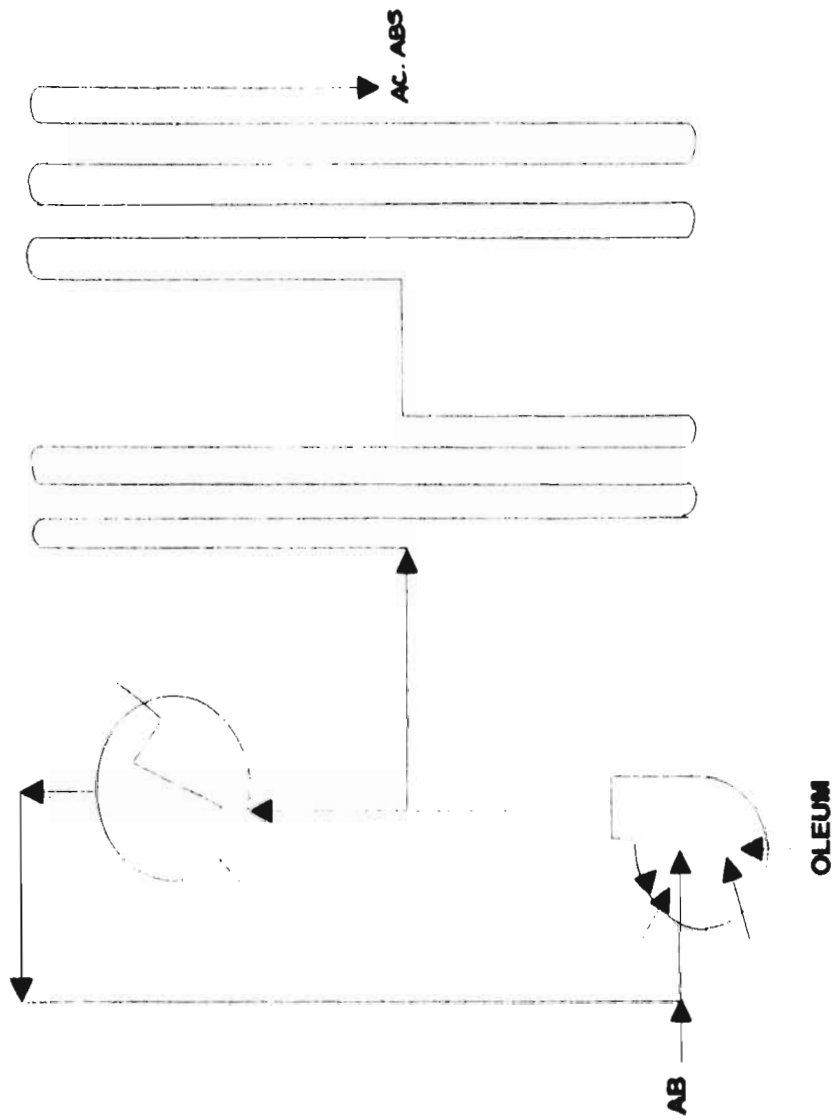


Figura 4.2

primas reactantes que entran al sistema. El oleum es inyectado directa y radialmente dentro de la voluta de la bomba centrífuga por medio de 1 a 4 boquillas. El AB es inyectado a través de una sola boquilla en la succión de la bomba.

La reacción es casi inmediata y fuertemente exotérmica. La mezcla ácida formada (AcABS, H₂SO₄, SO₃ no reaccionado y una pequeña cantidad de agua) sale del sistema por la descarga de la bomba y entra al serpentín de reacción (con un diámetro de 4 pulgadas y con una longitud tal que proporcione un tiempo de residencia de por lo menos tres minutos).

La mezcla ácida procede a dilución y decantación o bien va directamente a neutralización.

Un controlador de contrapresión en la succión de la bomba de sulfonación, regula el flujo que va al siguiente sistema para mantener una presión constante de succión en la bomba y prevenir la cavitación (ver figura 4.2).

5.2.3 SULFONACION CON SO₃:

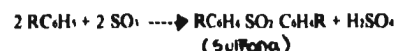
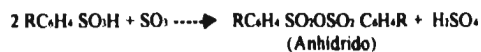
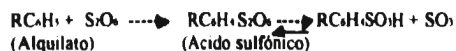
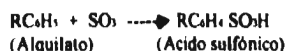
Teóricamente el trióxido de azufre es el agente de sulfonación más eficaz y directo, puesto que solo implica la adición directa.



Las plantas de sulfonación con SO₃ están diseñadas para sulfonar alquilatos en proceso continuo, utilizando la mezcla SO₃-aire como agente sulfonante. Aproximadamente se utilizan 1.08 moles de SO₃ por cada mol de alquilato (9).

La sulfonación con SO₃ se lleva a cabo con un pequeño exceso de SO₃. La temperatura de reacción (49-71°C) se mantiene lo más baja posible con una agitación eficiente. El mínimo del exceso del agente sulfonante es usado, compatible con un contenido satisfactorio de aceite libre en el producto. Parte del exceso de SO₃ aparece en la pasta del detergente como sulfato de sodio, y la otra parte, se libera como gas de SO₃ sin reaccionar y SO₂.

Las reacciones típicas que ocurren durante la sulfonación son: (9)



La primera reacción del alquilato con SO_3 (gas) consiste en la formación del ácido sulfónico. El exceso del SO_3 (gas) es condensado a SO_3 (líquido) formándose el anhídrido del ácido sulfónico. La reacción para formar sulfonas es una reacción lateral, sin importancia

5.2.3.1 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA SULFONACION CON SO_3 :

Antes del desarrollo de la sulfonación con SO_3 , el único método para obtener sulfonatos de sodio con un alto contenido de activo, era la sulfonación con un exceso de oleum para que se completara la reacción. Para aislar el producto se lleva a cabo una dilución con agua para separar el ácido sulfónico de el exceso de ácido diluido

En este proceso el producto obtenido con un alto contenido de activo es el ácido sulfónico con un rendimiento de 85-90%.

En contraste, la sulfonación con SO_3 da un rendimiento de ácido sulfónico del 95-98% de activo

Los reactores para la sulfonación con oleum involucran equipos sencillos, los cuales fueron preferidos en el pasado, pero solo pueden ser utilizados para sulfonar alquilbencenos. Sin embargo, los reactores de sulfonación con trióxido de azufre son más versátiles, por lo que serán cada vez más utilizados en el futuro, ya que tanto olefinas, alcoholes, etoxilados y muchos otros productos más pueden ser sulfonados con SO_3 .

Otras ventajas de la sulfonación con SO_3 son que no existe el problema de la producción de ácido gastado, además de que el olor de la pasta obtenida es mejor que la obtenida con oleum. Sin embargo, el proceso de oleum da un sulfonato de mejor color y con un menor contenido de aceite libre.

Comparado con el oleum, el SO_3 es un material más difícil de manejar debido a su gran reactividad. La sulfonación con SO_3 se lleva a cabo en un intervalo de temperatura de 49-71°C, comparado con el proceso de oleum que va de 29-52°C.

5.3 DILUCION Y DECANTACION

En algunos países se requiere de un producto con un nivel de activo más alto que el que se puede obtener si se neutraliza toda la fase sulfúrica. En otros países el costo del hidróxido de sodio o carbonato es relativamente alto comparado con el del sulfato de sodio. En éstos países, la mayoría de la fase ácida se pasa a un sistema llamado dilución y decantación en una operación continua.

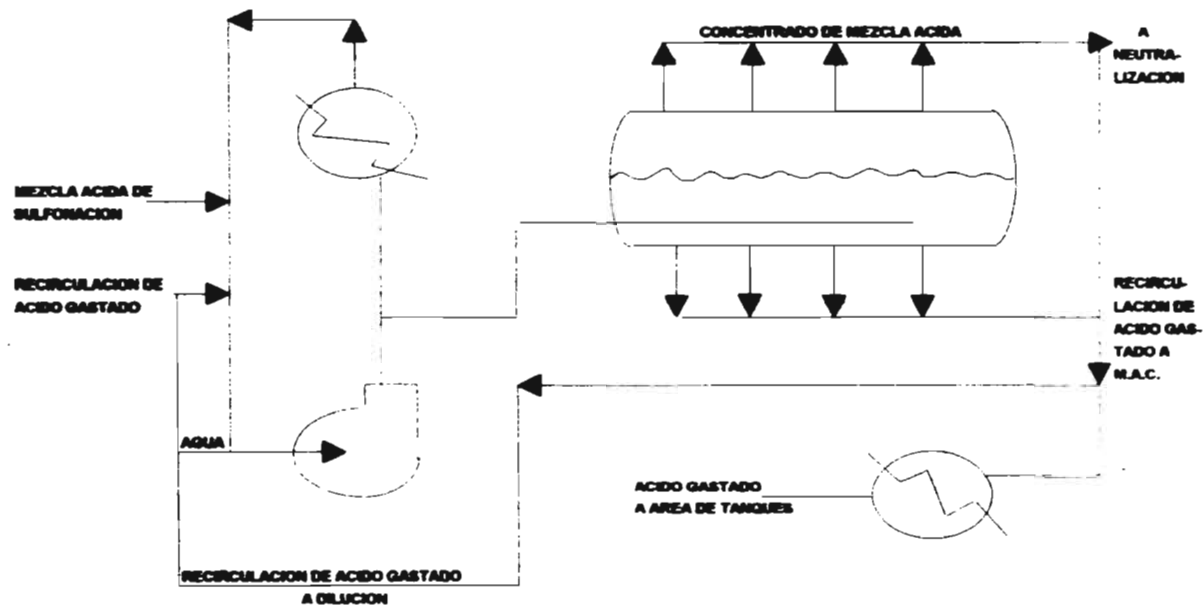
Después de la sulfonación, la mezcla ácida esta constituida por el ácido bencensulfónico (Ac.ABS), una pequeña cantidad del dodecibenceno que no reaccionó, más el ácido sulfúrico (ácido gastado) usado como portador de SO_3 .

La fase de Ac.ABS es la fase dominante y no tiende a separarse rápida o completamente de la fase de ácido gastado. Para facilitar ésta separación, es necesario cambiar la fase de ácido gastado para ser la fase dominante. Hay que tomar en cuenta que el ácido sulfúrico es muy corrosivo cuando se diluye a menos del 78%, sin embargo, ésta cantidad de dilución es insuficiente para una buena separación. Por lo tanto, parte del ácido gastado es reciclado para aumentar la cantidad relativa de la fase del ácido gastado.

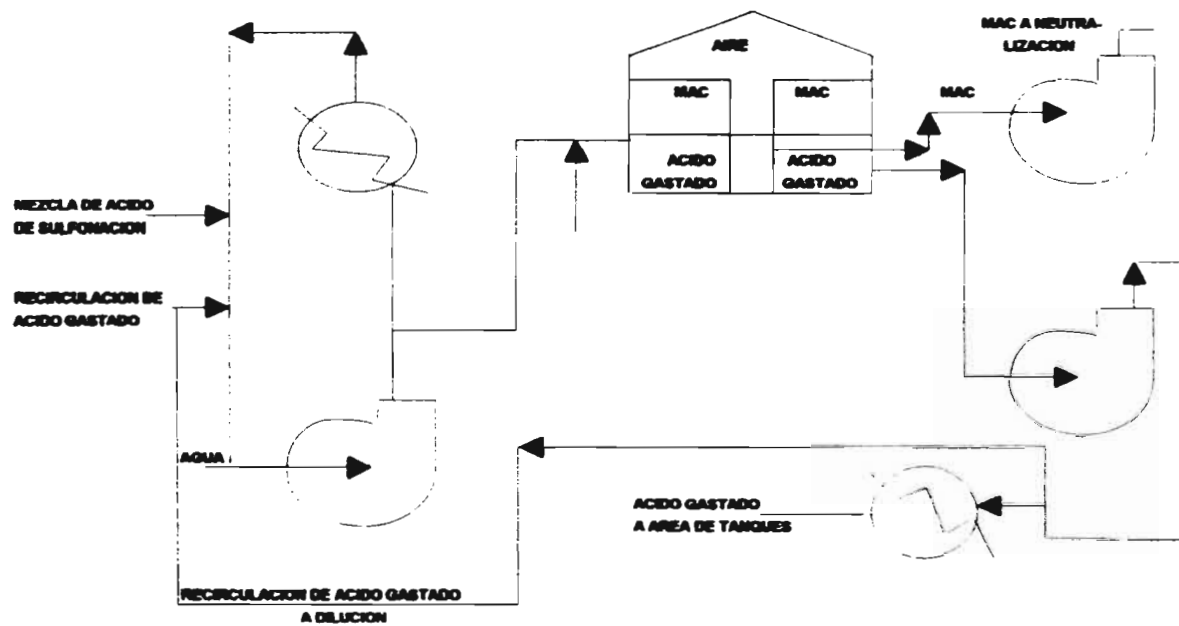
La dilución de la fase ácida al 78% es un proceso altamente exotérmico. Por lo tanto, una combinación de cambiador de calor, baño dominante y bomba es usado para evitar quemar la mezcla ácida.

Se adiciona agua a la succión de la bomba. La adición del ácido gastado reciclado a la mezcla ácida se lleva a cabo antes de que se lleve a cabo la succión por la bomba. El mezclado se lleva a cabo en la bomba.

Una pequeña fracción de la mezcla ácida diluida se saca antes del cambiador de calor y se envía a un gran tanque de decantación por medio de unas boquillas ligeramente abajo del nivel de la interfase. Ya que la fase orgánica del Ac.ABS, ahora llamada mezcla ácida concentrada (MAC), es más ligera que la fase inorgánica del ácido gastado, ésta sube y es removida del tope continuamente. El ácido gastado es removido del fondo y es separado o dividido; parte es reciclado al sistema de dilución, parte es enfriado y llevado al área de tanques para posteriormente ser sacado como producto de deshecho y parte puede volver a adicionarse a la MAC para obtener una mezcla parcialmente decantada para neutralización. (Ver figuras 4.3 y 4.4)



M.A.C. = MEZCLA ACIDA CONCENTRADA



M.A.C. = MEZCLA ACIDA CONCENTRADA

5.4 NEUTRALIZACION

La mezcla ácida concentrada (MAC), el producto de la dilución y de la decantación, es neutralizada inmediatamente.

Es necesario tener un cuidadoso control del pH y de la temperatura para evitar degradaciones de color. El control del pH (7.5-8.0) en los neutralizadores continuos se logra mediante la regulación de la adición de ácido y base (sosa cáustica, trietanolaminas, etc.)

El contenido de agua del agente neutralizante es ajustado para obtener pastas con una viscosidad manejable (46-56% de sólidos).

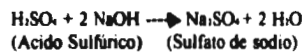
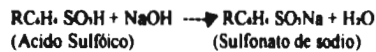
Para obtener una pasta de buena calidad, es indispensable seleccionar una materia prima de buena calidad.

En proceso, la neutralización se lleva a cabo de la siguiente manera:

La mezcla ácida que viene directamente de la sulfonación y/o la mezcla ácida concentrada que viene de la dilución y la decantación es neutralizada continuamente en el sistema.

Una pasta blanca alcalina consistente de la sal de sodio del ácido bencen sulfónico (Ac.ABS), más sulfato de sodio, se forma por las reacciones de neutralización con hidróxido de sodio o por la reacción con carbonato de sodio (Na_2CO_3) con desprendimiento de CO_2 . (45)

Las reacciones típicas de la neutralización son:



La neutralización es también un proceso exotérmico y los sistemas de bombas, cambiadores de calor y baños dominantes son utilizados. El sistema difiere si se utiliza NaOH o Na_2CO_3 para la neutralización.

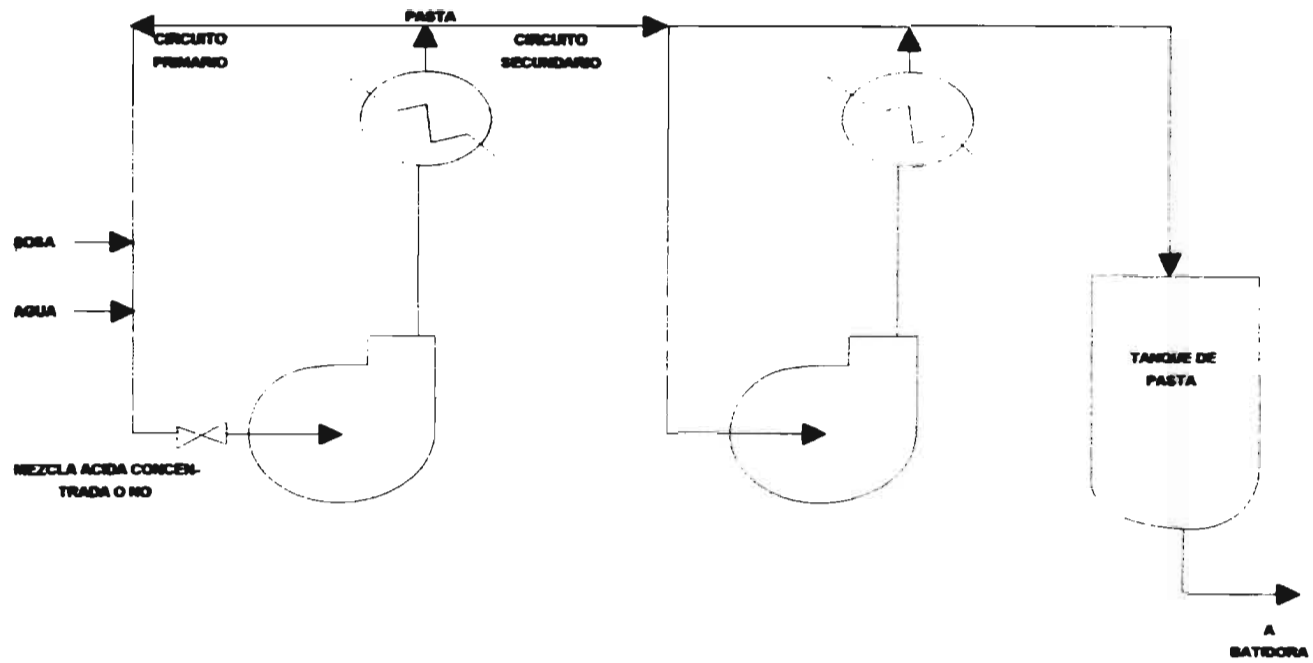
5.4.1 NEUTRALIZACION CON NaOH:

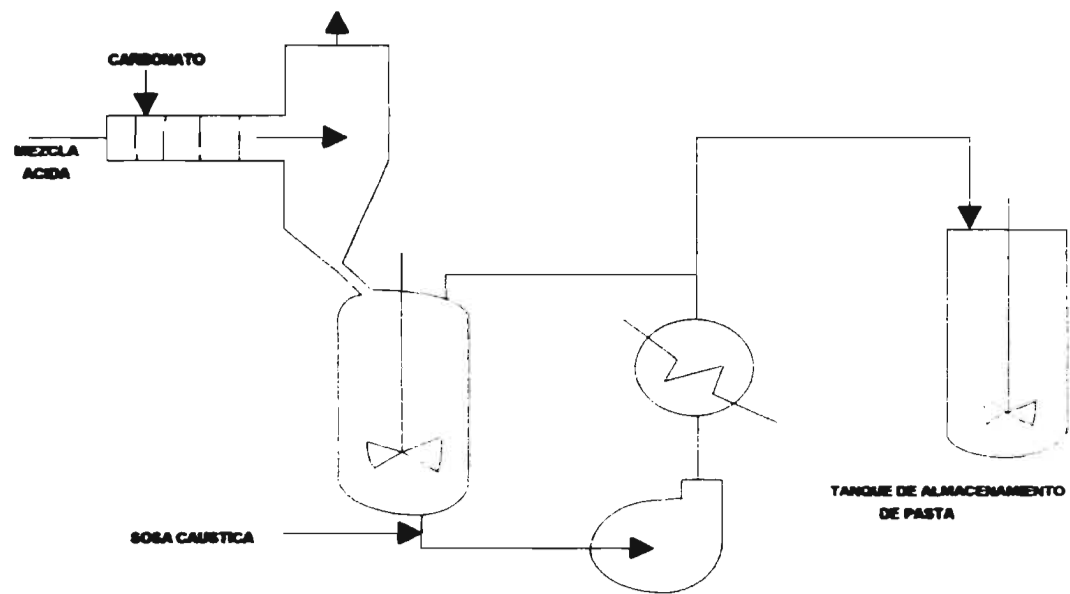
En la neutralización con sosa son utilizados una bomba, un baño dominante y un cambiador de calor.

La mezcla ácida es inyectada en un venturi antes de la bomba. El mezclado se lleva a cabo en la bomba, adicionándose agua para que la pasta pueda bombearse. (ver figura 4.5)

También se puede utilizar un baño dominante secundario en el sistema de neutralización con sosa, donde se adiciona tripolifosfato (edificante) a la batidora. Cuando se utilizan dos baños dominantes, el primero se utiliza para disipar el calor de reacción y el segundo para disipar el calor sensible (para enfriar la pasta) antes de que entre a la batidora para llevar a cabo la hidratación del tripolifosfato.

Después la pasta va a un tanque que sirve de almacenamiento entre la operación continua de la mesa y la operación de batidora.





5.4.2 NEUTRALIZACION CON NaCO₃:

Este sistema consiste en la neutralización con carbonato de sodio a granel a un pH de 2.5-4, seguido por un pequeño flujo de sosa (NaOH) para ajustar el pH.

Debido al desprendimiento de gases de bióxido de carbono (CO₂) en esta reacción, este sistema difiere del de la neutralización con sosa.

Se pone en contacto la mezcla ácida con el carbonato y se mezclan en un reactor que es esencialmente un ducto largo con una sucesión de platos de orificio desalineados. Como resultado del desprendimiento de gas (CO₂), la pasta se salpica contra la pared opuesta del separador al final del reactor de platos de orificio. Se libera la mayoría del CO₂ al aire y la pasta (ahora semilibre de gas de CO₂) cae dentro del tanque. Se chequea el pH y se adiciona la cantidad apropiada de sosa para ajustar el pH final de 9.5-11 utilizando una bomba, un cambiador de calor, un tanque y un baño dominante.

En este sistema la pasta neutralizada también va hacia un tanque de almacenamiento colocado arriba de la batidora. (ver figura 4.6)

La cantidad de calor desprendida en este tipo de sistema de neutralización, es más bajo que en la neutralización con sosa y se requieren menos cambiadores de calor.

5.5 BATIDORA:

Es la operación en la que se mezclan varios ingredientes líquidos y secos del producto para formar una pasta, llamada mezcla de batidora. (45)

Esta operación debe proporcionar:

1. Una formulación apropiada por medio de la medición precisa de los ingredientes.
2. Buen mezclado, sin aglomeraciones de los ingredientes.
3. Nivel correcto de hidratación.
4. Operación uniforme con un mínimo de variación de carga a carga.

El sistema de batidora es normalmente una operación batch. Consiste en tanques y tolvas de uso que alimentan los diferentes ingredientes, una batidora en la que se mezclan los ingredientes, y un tanque intermedio que retiene la mezcla de batidora hasta que se necesite para la operación continua de secado.

El silicato, pasta, ingredientes menores (colorantes abrillantadores, etc.) y desecho disuelto, son alimentados normalmente por gravedad desde los tanques de uso. El fosfato, sulfato de sodio, desecho seco y otros materiales gruesos, se alimentan por medio de gusanos de las tolvas de uso. Los ingredientes líquidos se adicionan primero, y luego se mezclan los materiales secos.

Una vez que termina el proceso, la mezcla fluye por gravedad hacia un tanque intermedio.

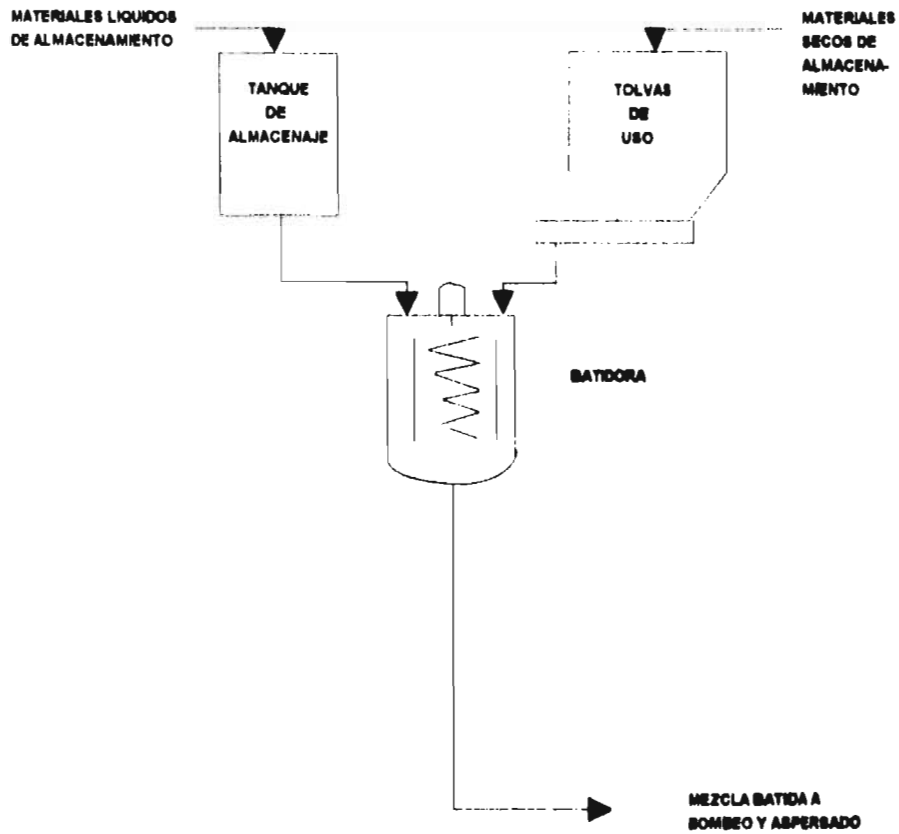


Figura 4.7

La batidora es un tanque cilíndrico vertical que tiene un agitador en forma de tornillo que rota muy cerca de un cilindro ajustado llamado manga. El mezclado se lleva a cabo forzando a los materiales a descender a través de la manga y subir por un lado.

La batidora normalmente es montada sobre celdas de carga para que se puedan pesar los ingredientes mayores mientras se adicionan. Por lo general los ingredientes menores son prepesados o premedidos antes de ser agregados para tener una mayor precisión.

Algunas plantas mayores tienen control de sistemas de batidora por TDC 3000, llamados carga de batidora automática, que reemplaza la medición a la operación manual de batidora. (ver figura 4.7)

Un sistema bombea la mezcla de detergente húmedo formada en la batidora (un fluido de alta viscosidad no Newtoniano en el que la viscosidad se reduce cuando aumenta la velocidad y la densidad aumenta con presión) y se aspersa dentro de la torre de secado. (ver figura 4.8)

5.6 SECADO:

La función de este sistema es la aspersión-secado de la mezcla de batidora con aire caliente para producir los gránulos del detergente sintético. En adición a la torre misma, este sistema tiene subsistemas para proporcionar el aire caliente a la torre, para poder sacar el aire de escape de la torre y para preparar este aire para su re-entrada a la atmósfera.

El subsistema que proporciona aire caliente a la torre está compuesto por un ventilador de tiro forzado, un ventilador de combustión, un calentador de aire, un distribuidor, un tubo de escape, una junta de expansión térmica y ductos. El ventilador de combustión proporciona la cantidad de aire necesaria para un óptimo aprovechamiento del combustible (gas, diesel o combustóleo).

El ventilador de tiro forzado proporciona la mayor parte del aire de secado. Los productos de la combustión se mezclan con el aire del ventilador de tiro forzado en el calentador de aire, para proporcionar la cantidad de aire caliente necesaria para el secado de una carga a la temperatura de aire designada.

El aire puede ir al tubo de escape o a la torre, dependiendo de la posición del distribuidor de aire, que evita el paso hacia la torre al arranque y permite al sistema de aire caliente continuar su operación cuando no se está "soplado" el producto, evitando así el sobrecalefacción de la torre.

La dirección del aire en general dentro de la torre es hacia arriba para que proporcione esencialmente un flujo de contra-corriente relativo a las gotas que caen de la mezcla de batidora. El remolino proporciona un mayor tiempo de residencia de las gotas en la torre y por lo tanto una eficiencia más alta de secado. (ver figura 4.9)

Los gránulos de detergente caliente caen fuera de la torre en una banda transportadora que lleva los gránulos al elevador neumático para su enfriamiento.

El aire de salida caliente y húmedo se saca por la parte superior de la torre, utilizando un ventilador de escape. Este aire contiene polvo de detergente que resulta de la fragmentación de los gránulos. Por razones ambientales, para ayudar a minimizar las pérdidas y evitar que se acumule el polvo en el ventilador de escape, mucho de este polvo es separado y recuperado por medio de unos ciclones separadores, por donde pasa el flujo de aire de salida de la torre antes de los ventiladores de escape. El polvo que sale por la parte inferior de los ciclones se recicla a la batidora por medio de una tolva de almacenamiento o buggies.

El aire que sale del ventilador de escape puede ir a un ducto largo de baja velocidad llamado chimenea (que permite la separación del polvo y descarga a la atmósfera), o puede pasar por un scrubber o a un precipitador antes de ser descargado a la atmósfera. (ver figura 4.10)

5.7 ENFRIAMIENTO Y CRIBADO:

Figura 4.8

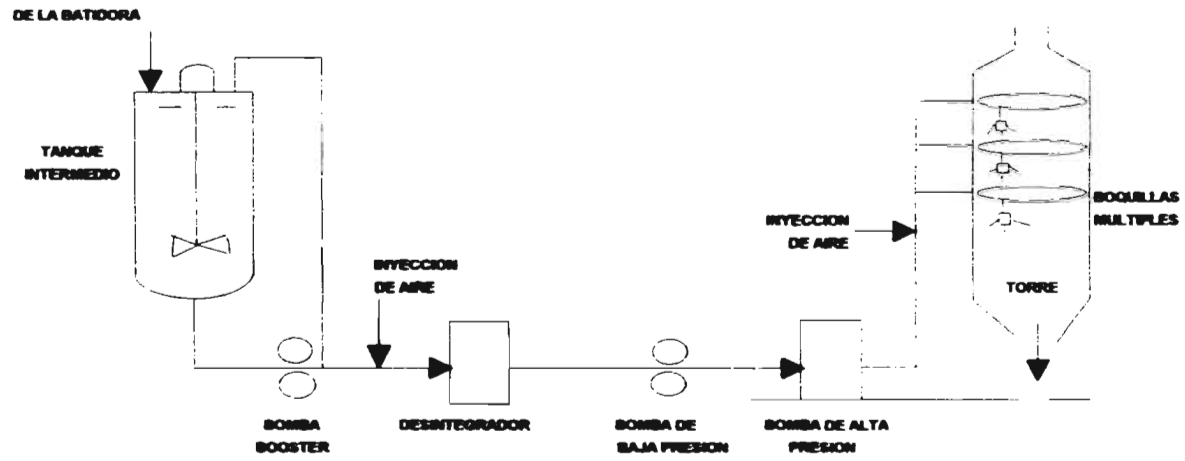


FIGURA 4.9
ESCAPE

EL MOVIMIENTO PRINCIPAL
DEL AIRE MOSTRADO O NO
ES UN MOVIMIENTO TURBU-
LENTO A TRAVÉS DE TODA
LA TORRE

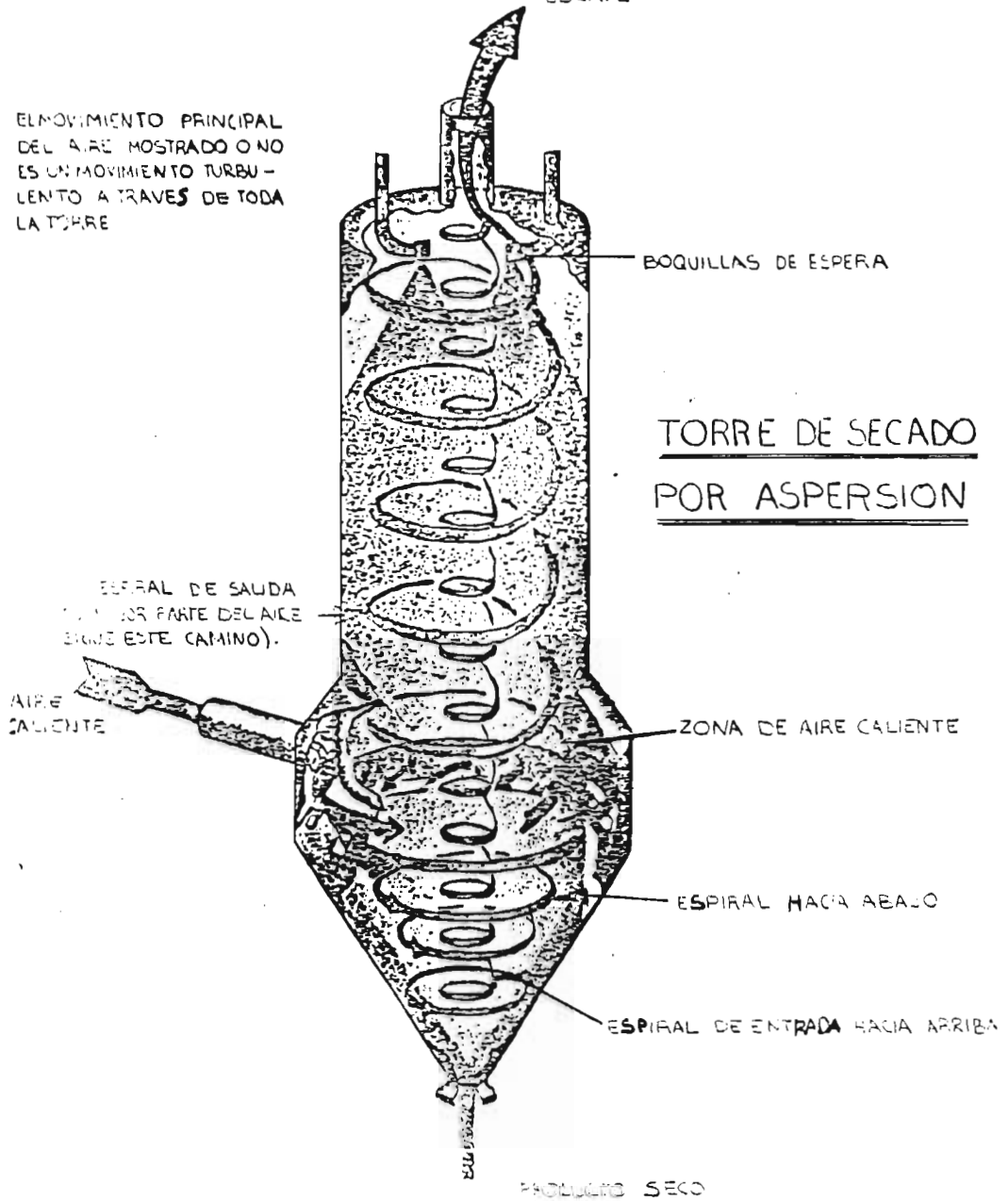
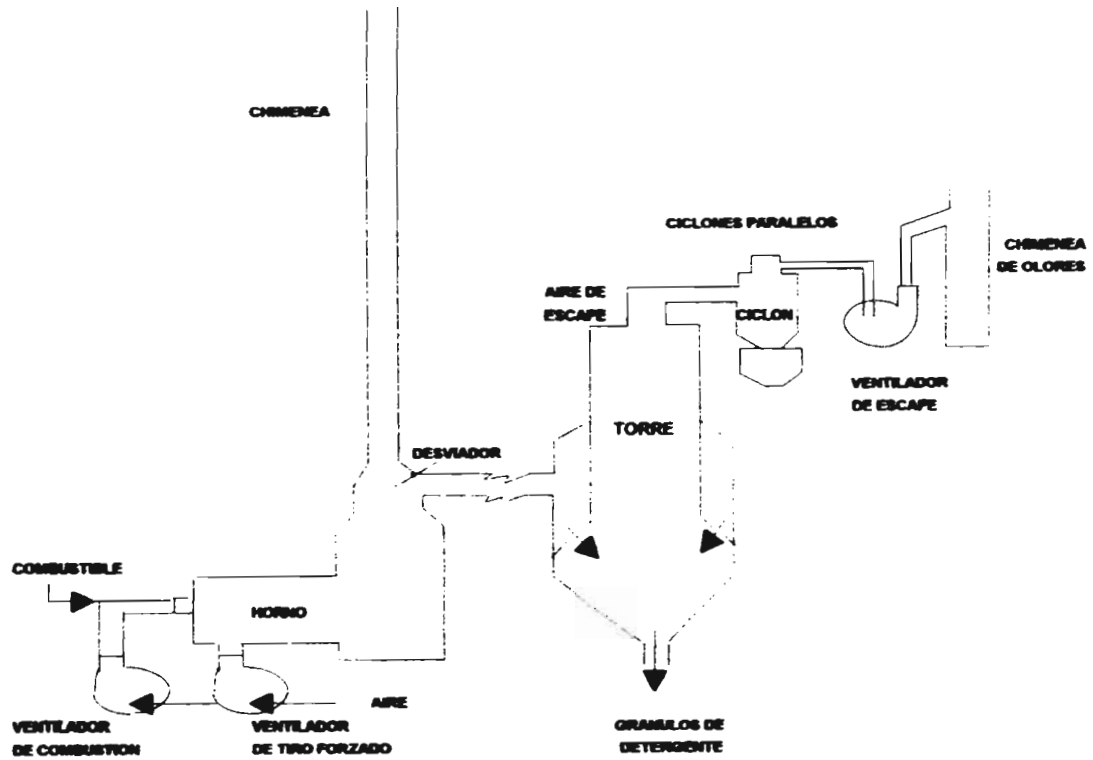


Figura 4.10



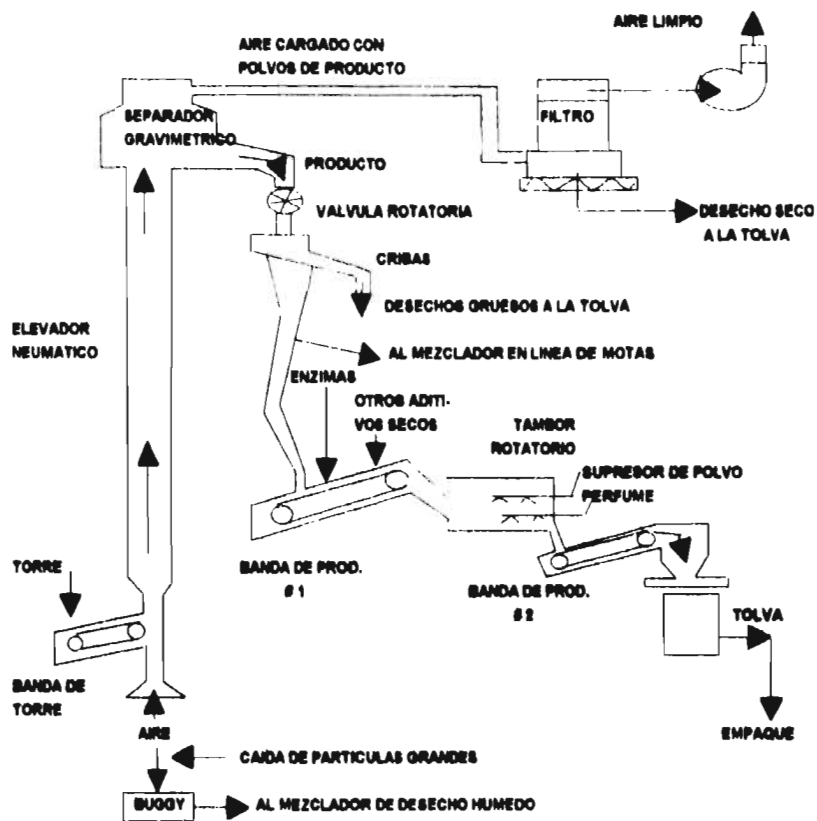


Figura 4-11

En este sistema se hacen las modificaciones necesarias a los gránulos calientes para cumplir el criterio de producto terminado empackable y mandar el producto terminado a los buggies y/o tolvas. (ver figura 4.11)

Los gránulos calientes sopladados son llevados por una banda transportadora de la base de la torre al elevador neumático que:

1. Eleva el producto para que el flujo de gravedad sea utilizado en el resto del sistema.
2. Enfria el producto a una temperatura a la que el perfume no se evapore cuando se asperse al producto
3. Separe grandes bloques (que caen de la base).
4. Proporciona un secado adicional.

En la parte superior del elevador neumático hay un separador gravimétrico o ciclón donde se separan los granos de la mayoría del polvo. El aire que sale de la parte superior del separador gravimétrico pasa por un filtro de aire donde el polvo de detergente es capturado y posteriormente reciclado a la batidora

Los granulitos que salen por la parte inferior del separador, pasan a través de 1 a 6 mallas de alambre (On-28) (llamadas cribas de producto arregladas en paralelo) que dividen el producto en partículas de tamaño aceptable que pasan a través de la criba y partículas de tamaño más grande, llamadas "gruesos", que se reciclan a la batidora.

La mayoría de los granulitos aceptados caen en una banda transportadora donde se adicionan "materiales secos" tales como las enzimas (en detergentes biológicos), que se adicionan antes de que lleguen al tambor rotatorio de perfume y el supresor de polvo y donde los materiales secos se mezclan con el producto

El eje principal del tambor rotatorio está inclinado ligeramente del horizontal para que el producto proceda vía gravedad a otra banda transportadora que, a su tiempo transporta los granulitos a los buggies y/o tolvas que sirven para la estabilización de los gránulos antes de empacarlos y como almacenaje temporáneo entre proceso y el empaque.

5.8 EMPAQUE Y ALMACENAMIENTO:

Básicamente la operación de empaque consiste en tomar el producto terminado de la torre y empacarlo ya sea en cajas, en bolsas o en empaques especiales en corrugados, y transportar estos corrugados a las operaciones de bodega.

Las principales áreas técnicas de operación de empaque son las siguientes. (45)

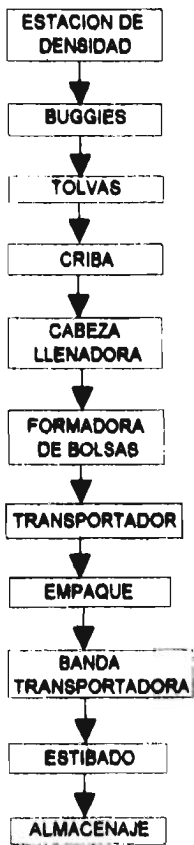
1. Sistema de alimentación del producto.
2. Llenado y sellado de cajas.
3. Llenado y sellado de bolsas.
4. Empaquetado y sellado de corrugados.
5. Manejo de materiales de empaque.
6. Transfencia de producto terminado.
7. Reproceso de desperdicio.

8 Sistemas de limpieza

9 Control de polvo

Vcr diagrama de "Componentes básicos de una línea de empaque".

COMPONENTES BASICOS DE UNA LINEA DE EMPAQUE



CAPITULO VI

CAPITULO VI.-

COMPARACION DE LAS PROPIEDADES DEL DODECILBENCENO RAMIFICADO Y LINEAL.

El alquilbenceno lineal (blando, biodegradable) es la materia prima tensoactiva (aniónica) más usada en el mundo, tanto para formulaciones en polvo como líquidas.

Fue introducido a mediados de los años 60's en sustitución del dodecilbenceno ramificado (duro) debido a los problemas del medio ambiente (espumas en ríos y depuradoras) que ocasionaba el derivado sulfonado de éste último. No obstante, el dodecilbenceno ramificado se sigue usando en diferentes zonas, aunque es previsible que su sustitución por el dodecilbenceno lineal sea cada vez mayor.

El presente estudio tiene por finalidad comparar los distintos aspectos técnicos de los dos derivados sulfonados, el sulfonato sódico de alquilbenceno lineal y el sulfonato sódico de alquilbenceno ramificado, para poder evaluar las ventajas que implica el uso del dodecilbenceno lineal sobre el dodecilbenceno ramificado.

PRODUCTOS USADOS: (42)

	LAB	BAB
C10	10.5	2.4
C11		
C12	32.1	66.2
C13		
C14	1.2	0.5
Alquilbencenos Ramificados	4.39	97.7
Di-Alquil bencenos	0.38	0.36
Otros	0.61	1.74

El dodecilbenceno lineal de peso molecular 242 es el más usado en el mundo, y aunque en algunas zonas (U.S.A. y Canadá) se usa el de peso molecular 255-260 hay una tendencia a disminuir su uso

6.1 SULFONACION:

El proceso se ha realizado sobre productos sulfonados tanto con SO_3 como con oleum, ya que aunque la primera es la más extendida, la segunda todavía se usa en numerosas industrias.

Las tablas I y II resumen las condiciones de sulfonación y los resultados que se obtienen de las mismas

TABLA I (42)
SULFONACION CON SO₃
 (Razón molar SO₃/Alquilato= 1.06)
 Análisis Ac. Sulfónicos

	LAB	BAB
Materia Activa	96.1	94.3
Sulfúrico Libre	1.7	1.9
Inesulfonado	1.2	2.7
Agua	balance	balance
Color Klett (4%)	32	150

TABLA II (42)
SULFONACION CON OLEUM
 (Oleum/Alquilato: 1.2% en peso)
 Análisis Ac. Sulfónicos

	LAB	BAB
Materia Activa	96.1	87.1
Sulfúrico Libre	5.3	7.1
Inesulfonado	1.3	2.7
Agua	balance	balance
Color Klett (4%)	50	410

De los datos de las tablas I y II se pueden deducir las siguientes conclusiones:

- La materia activa (rendimiento) obtenida con el LAB es siempre más alta que con el BAB sea cual sea el proceso de sulfonación usado. La importancia económica de esto es obvia.

- El color Klett obtenido con el LAB es sensiblemente más bajo que con el BAB tanto con SO₃ como con oleum, siendo en éste último caso las diferencias, incluso más notables como puede verse en la figura 6.1

El más bajo color Klett obtenido con el LAB implica que no es necesario blanquear el producto sulfonado con el consiguiente ahorro.

Otro factor importante a tener en cuenta en la sulfonación es la viscosidad de los ácidos sulfónicos correspondientes, cuyos valores se presentan en la tabla III.

TABLA III (42)

VISCOSIDADES DE ACIDOS SULFONICOS (centipoises)

Temp (oC)	SO3		OLEUM	
	LAB	BAB	LAB	BAB
30	267	3,790	889	3,488
40	363	1,657	495	1,362
50	215	750	503	725
60	104	370	180	363

La más baja viscosidad del ácido sulfónico del LAB comparada con la de los del BAB, tiene igualmente repercusiones económicas y operacionales como son:

- Mejor fluidéz.
- Temperatura de reacción más baja dada la mejor miscibilidad.
- Bombeo más sencillo

6.2 NEUTRALIZACION:

La sal de los ácidos sulfónicos más comunmente utilizada es la sódica, tanto en formulaciones en polvo como líquidas.

En el caso de formulaciones líquidas tipo L.D.L. (light duty liquid), lavavajillas, la solubilidad en agua del sulfonato es muy importante, ya que interesa obtener soluciones claras sin precipitados. Esto se controla normalmente mediante el punto de nube, cuyos valores tanto para el alquilbencen sulfonato lineal (LABS) como para el alquilbencen sulfonato ramificado (BABS) están representados en la figura 6.2.

Se observa en la figura 6.2 que ni con el BABS 12 se obtienen soluciones claras, cosa que no sucede con el LABS ya que tiene una solubilidad sensiblemente mejor. De hecho la práctica confirma que para hacer LDL claros con BABS es necesario el uso de hidrótopos, cosa que no sucede con el LABS, con el consiguiente impacto económico.

Los productos obtenidos por sulfonación con oleum no suelen usarse en formulas líquidas ya que la gran cantidad de sulfato sódico formado en la neutralización empeora la solubilidad.

En el caso de la producción de detergentes en polvo, la pasta de la neutralización se envía a las torres de atomización.

El uso del LAB implica también una mejora comparado con el BAB en la seguridad de la operación de las torres de atomización, debido a que el punto de inflamación del LAB no sulfonado (150 °C) es superior al del correspondiente del BAB (126 °C).

6.3 DESEMPEÑO:

Las diferencias en la estructura molecular de los sulfonatos de alquilbenceno lineal comparados con los sulfonatos de alquilbenceno ramificado, imparten diferentes propiedades fisico-químicas a los materiales.

6.3.1 Tensión Superficial y Humectación:

FIGURA G-2
=====

PUNTOS DE NUBE
(SOLUBILIDAD)
(SO₃)

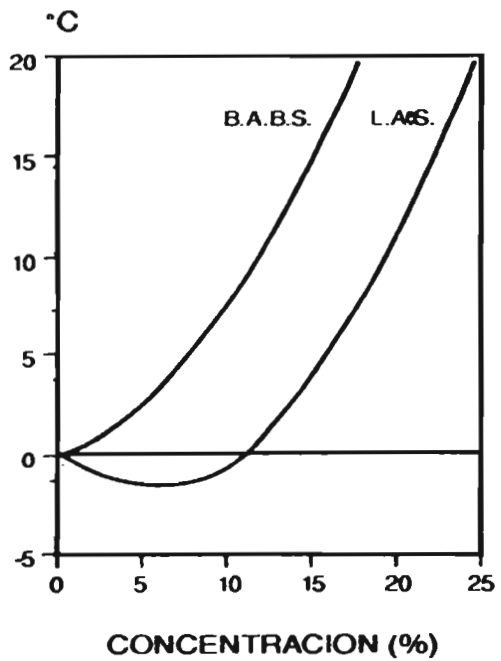
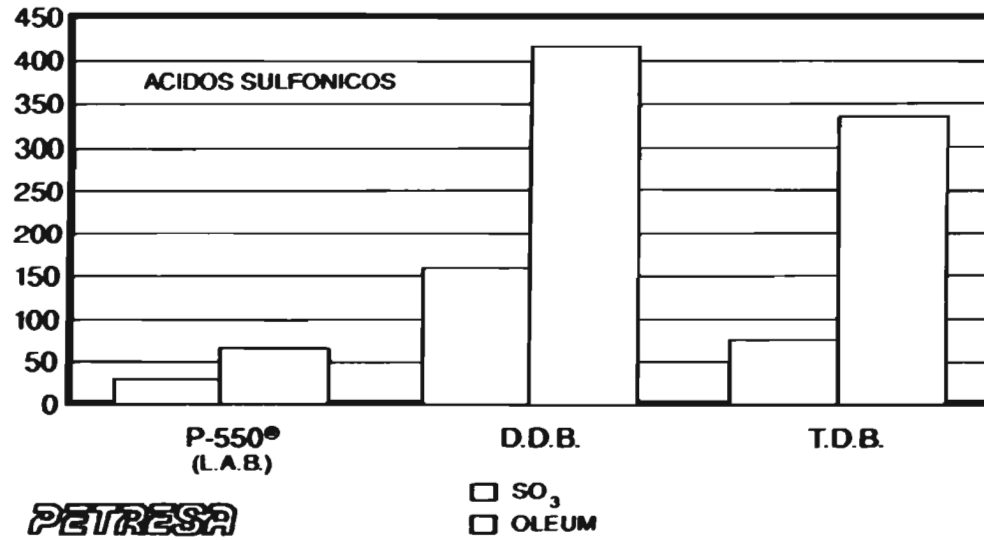


FIG. 6.1

COLOR DE SULFONACION (KLETT) (4% DE MATERIA ACTIVA)



En cualquier proceso detergente, el rendimiento o eficacia está directamente relacionado con la capacidad del detergente para mojar el tejido, "humectación" efecto que a su vez está ligado con la disminución de la tensión superficial del agua, originada por el tensoactivo.

La reducción de la tensión superficial del agua es mayor cuando se utilizan sulfonatos de alquilbenceno lineal comparado con los sulfonatos de alquilbenceno ramificado.

6.3.2 Propiedades Espumantes:

Las diferentes estructuras moleculares del LAB y BAB confieren diferentes propiedades a sus correspondientes derivados sulfonados. Aunque la presencia de espuma no significa necesariamente un potencial detergente o limpiador determinado, la misma tiene una importancia considerable por sus efectos psicológico-comerciales.

Los estudios tanto de evaluación de la altura de espuma como de estabilidad de la misma son pues muy importantes en el desarrollo de fórmulas detergentes.

En las figuras 6.3, 6.4, 6.5 y 6.6 se representan los resultados del ensayo de Ross Miles de altura de espuma a 3 durezas distintas (50, 150 y 300 ppm de CaCO_3), para los sulfonatos derivados de oleum y SO_2 (42). Este ensayo consiste en exponer al detergente a una agitación media, similar a la que se produce en el lavado manual de prendas y medir la espuma generada.

De esto se puede concluir que el LABS tiene una ventaja definitiva sobre el BABS cuando se usan bajos niveles, sin embargo, cuando se utilizan niveles altos el BABS presenta ventajas sobre el LABS.

Dependiendo de las condiciones particulares de lavado, el productor de detergentes puede utilizar estas ventajas para modificar la formulación reduciendo los niveles de activo o fosfato y por tal razón es posible reducir los costos de materias primas ó producir como otra alternativa un producto de mejor calidad con un incremento en costo marginal.

La estabilidad de la espuma de las formulaciones basadas en alquilbencen sulfonatos lineales es equivalente a la de las formulaciones basadas en alquilbencen sulfonatos ramificados.

La estabilidad de la espuma es un aspecto muy importante en el caso de los detergentes líquidos y la misma se determina mediante el ensayo de lavado de platos en unas condiciones determinadas (Temperatura, dureza, concentración, tipo de grasa, etc.).

6.3.3 Detergencia:

La detergencia es la medida del grado de eliminación de la suciedad de un tejido manchado por acción de un detergente bajo condiciones típicas de lavado.(24)

Esto se hace al medir la diferencia de reflectancia (R) antes y después de lavar el tejido.

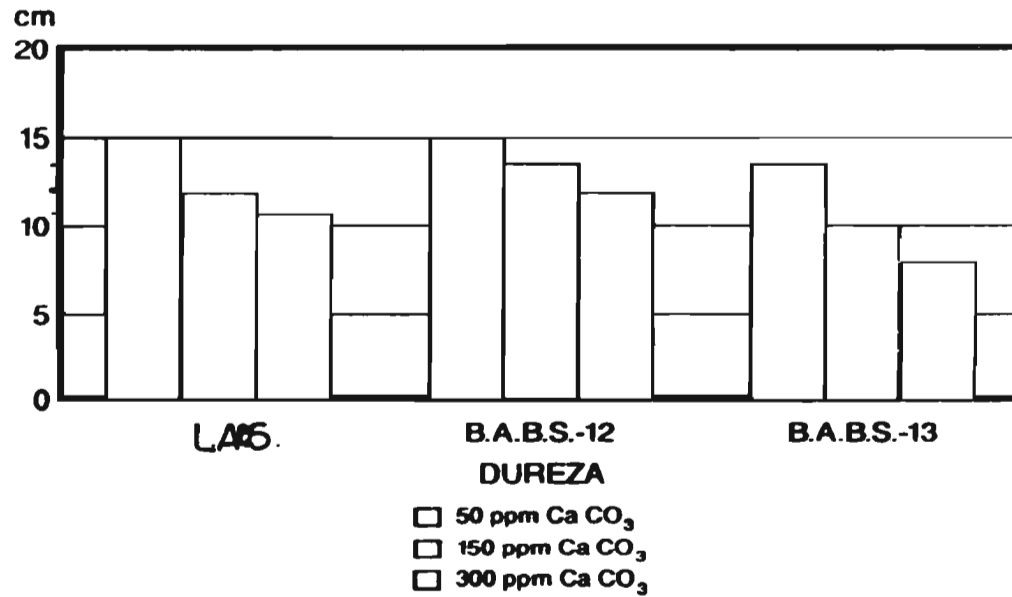
Una característica de interés es que el desempeño de detergencia de las formulaciones con alquilbencen sulfonato lineal no disminuye tan rápidamente como en las formulaciones con alquilbencen sulfonato ramificado cuando el nivel de activo o de fosfato disminuye. Por lo tanto, lo importante es que se puede reducir el contenido de alquilbencen sulfonato lineal en una formulación, y mantener el desempeño del producto terminado, en detergencia, más fácilmente que con una formulación de sulfonato ramificado.

En resumen, las propiedades espumantes y de detergencia del alquilbencen sulfonato lineal son equivalentes o superiores a las del alquilbencen sulfonato ramificado. Además el productor puede reducir el nivel de activo lineal y de fosfato reduciendo significativamente los costos de manufactura mientras mantiene el desempeño.

FIGURA 6.3

ALTURA DE ESPUMA (ENSAYO ROSS MILES)

(OLEUM, 0,5 g/l, TEMPERATURA AMBIENTE)



ESTA TESIS NO PUEDE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

FIGURA 6.4

ALTURA DE ESPUMA (ENSAYO ROSS MILES)

(SO₃, 0,5 g/l, TEMPERATURA AMBIENTE)

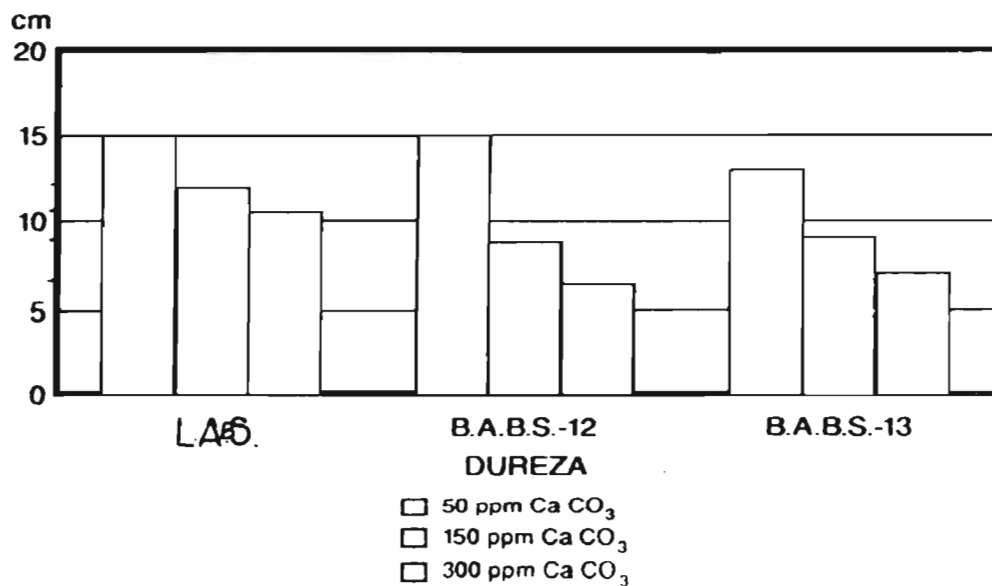


FIGURA 6-5

ALTURA DE ESPUMA (ENSAYO ROSS MILES)
(OLEUM, 1,5 g/l. TEMPERATURA AMBIENTE)

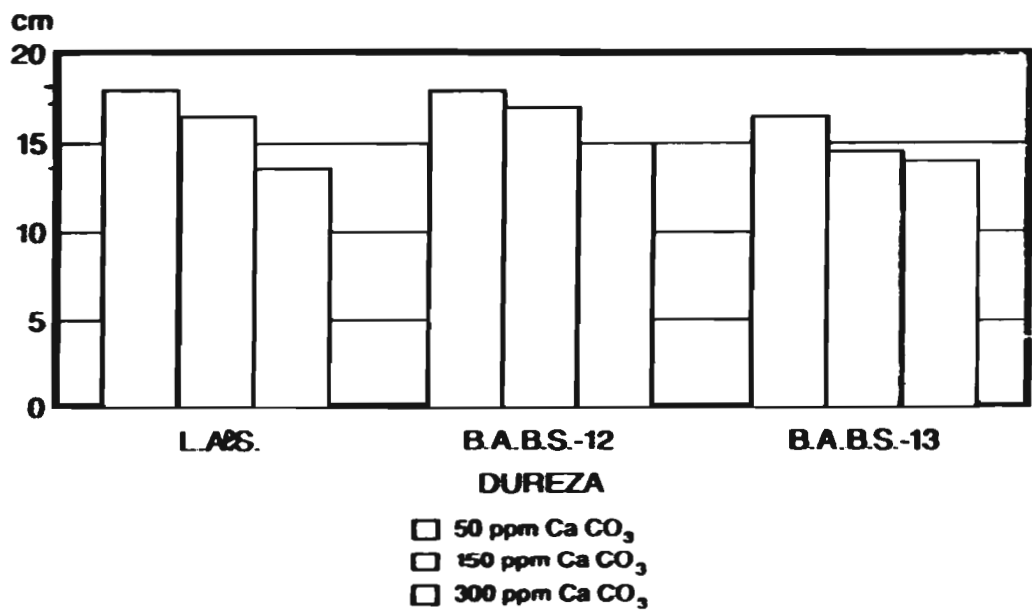
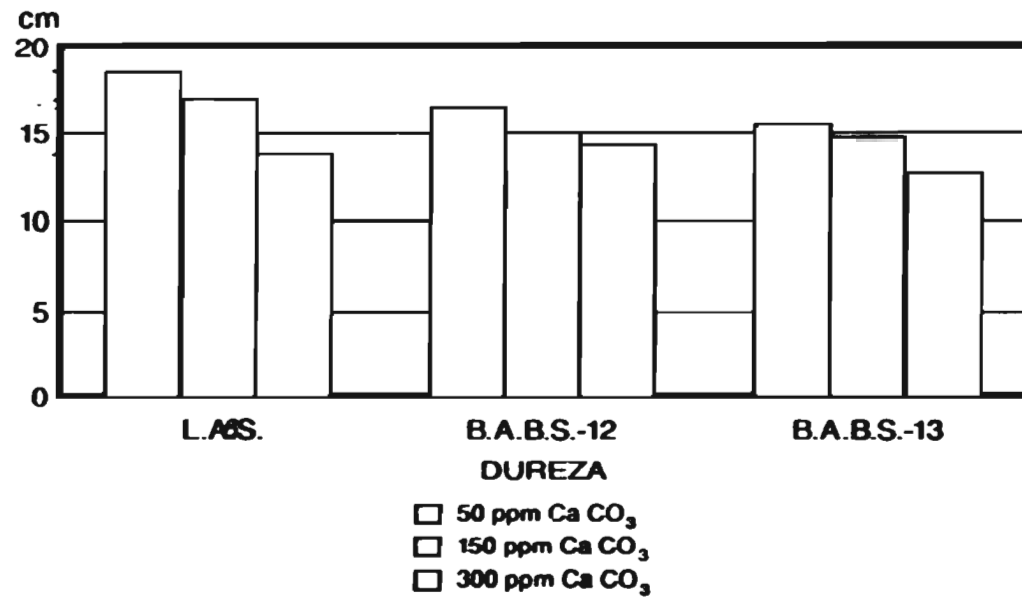


FIGURA 66

ALTURA DE ESPUMA (ENSAYO ROSS MILES) (SO₃, 1.5 g/l, TEMPERATURA AMBIENTE)



6.4 PROCESAMIENTO A NIVEL INDUSTRIAL:

6.4.1 Color del sulfonato:

El color del ingrediente activo es importante para el productor, con el fin de mantener la calidad del producto. En muchos casos, la capacidad de sulfonación está limitada por el color del ácido sulfónico producido. El mejor color del alquilbenceno sulfonato lineal puede resultar en un incremento en la capacidad de sulfonación y seguir cumpliendo los requerimientos de color. Además, cuando se requiere utilizar blanqueador para obtener una pasta de buen color, el color obtenido usando LABS puede resultar en una reducción de los requerimientos de blanqueador. Una mejora en el color del sulfonato resulta en una mejora en la calidad total del producto y se reducen así los costos de manufactura.

6.4.2 Viscosidad:

La reducción en la viscosidad de la pasta y del ácido sulfónico a base de LAB pueden traer muchos beneficios.

La baja viscosidad es un resultado directo de las diferencias en el peso molecular entre el alquilbenceno lineal y el ramificado.

La baja viscosidad permite que se observen mejores propiedades de transferencia de calor tanto para el sulfonato como para el ácido sulfónico. Esta mejora repercute directamente en tiempos de batch más cortos, así como temperaturas más bajas en el proceso de sulfonación, obteniendo un ácido sulfónico con la misma o mejor calidad.

En cuanto a la operación de secado, la viscosidad de la pasta es de extrema importancia para la calidad del producto final y de los costos de manufactura. En ocasiones es necesario utilizar hidrótopos como xilensulfonato de sodio para obtener la viscosidad de la pasta deseada para las operaciones de secado en polvos a base de alquilbenceno sulfonatos ramificados. La más baja viscosidad de los alquilbenceno sulfonatos lineales ayuda a los productores a reducir o eliminar el sobrecosto del hidrótopo. Al mismo tiempo, los sólidos de la pasta se pueden incrementar y seguir manteniendo la viscosidad deseada.

El incremento de sólidos en la pasta proporciona dos beneficios:

1. Menor costo de energía por grano de detergente.
2. Aumento en la productividad de la torre.

6.5 COMPARACION DEL DODECILBENCEN SULFONATO DE SODIO LINEAL Y RAMIFICADO EN EL ASPECTO DE BIODEGRADABILIDAD Y TOXICIDAD DEL AGUA:

6.5.1 Introducción:

El cambio del dodecilbenceno ramificado a dodecilbenceno lineal como materia prima tensoactiva fue debido a problemas de contaminación del medio ambiente originados por la poca biodegradabilidad del BABS (sulfonato sódico del dodecilbenceno ramificado) y que ocasionaba serios problemas de espumas en depuradoras, ríos, etc.

El sulfonato de alquilbenceno lineal se biodegrada mucho más rápido que el sulfonato del alquilbenceno ramificado por la acción de microorganismos aeróbicos, y los productos de su biodegradación (metabolitos)

son totalmente inocuos, ya que el resultado final del proceso de degradación es la formación de CO₂, H₂O y sulfato sódico. (49)

De cualquier manera, ambos sulfonatos se degradan completamente en un ambiente aeróbico.

La introducción del LABS (alquilbenceno sulfonato de sodio lineal, blando, biodegradable) como sustitución del BABS (alquilbenceno sulfonato de sodio ramificado, duro, no biodegradable) trajo como consecuencia la inmediata estandarización de medidas de determinación de la biodegradabilidad, así como la introducción de límites para regular el uso de productos no biodegradables en muchos países.

6.5.2 Definiciones.

La gran cantidad de publicaciones y normativas sobre temas del medio ambiente hacen a veces confusa la precisión de lo que entendemos por biodegradabilidad y sus diferentes grados, por lo que a continuación se resume la terminología más comúnmente usada:

- Biodegradación

Proceso biológico -por mediación de microorganismos- que conlleva la conversión de una sustancia orgánica en productos orgánicos y/o inorgánicos distintos químicamente de la sustancia de partida. (40)

- Biodegradación primaria (biotransformación):

Pérdida de la identidad química de la sustancia de partida. (40)

Este es el tipo de biodegradación más comúnmente sujeto a control en regulaciones oficiales, ya que en el caso de los tensoactivos como el LABS, la pérdida de su identidad química va pareja con la pérdida de la propiedades tensoactivas y con la formación de espumas.

- Biodegradación última o mineralización:

Es la transformación de una sustancia orgánica en biomasa y productos inorgánicos como el CO₂ y H₂O. (40)

6.5.3 Sufonatos de alquilbenceno en el Medio Ambiente:

Los sulfonatos de alquilbenceno utilizados como surfactantes en la elaboración de detergentes domésticos, después de ser utilizados, siempre tienen como destino final el medio ambiente (ríos, lagos, mares) como componentes de las aguas de drenaje. Esta situación es muy importante, ya que esto significa que los sulfonatos de alquilbenceno siempre se encuentran mezclados con corrientes nocivas que deben ser tratadas o altamente diluidas para evitar contaminación en las aguas que llegan al medio ambiente (30).

Los sulfonatos de alquilbenceno (ABS) también pueden llegar al medio ambiente por usos industriales o agrícolas.

La concentración de ABS en las aguas de drenaje es frecuentemente en el rango de 1-20 ppm. El nivel encontrado depende de algunos factores como son el consumo de agua y detergente per capita, y los tipos de las formulaciones de detergente usados.

Una concentración de 1-20 ppm en el agua forma espuma cuando se agita y ésta fue una de las principales causas de la atención puesta al dodecibenceno ramificado en la década de los 50's.

Antes del uso de los detergentes, el surfactante más utilizado era el jabón, pero éste no presentaba el problema de la formación de espuma, ya que el jabón forma un precipitado con los iones que causan dureza en el agua (Ca y Mg) y que además se degrada rápidamente.

La manera más efectiva para tratar las aguas de drenaje es propiciar la asimilación oxidativa de la materia orgánica por microorganismos. Para esto se debe proveer un adecuado suministro de microorganismos y oxígeno.

La asimilación total de los compuestos orgánicos sucede a través de una serie de pasos enzimáticos consecutivos que ocurren por varios caminos. El camino que lleva al paso más rápido es el que se ve favorecido, así como el compuesto que contiene la estructura más sencilla de atacar.

Experimentos de degradación indican que la molécula de ABS normalmente es atacada primero en el extremo de la cadena del grupo alquil, y después toda la molécula es convertida en CO_2 , H_2O y iones de sulfato paso a paso (24). Es importante mencionar que la velocidad de degradación depende de la estructura molecular específica del ABS.

Tanto el ABS como cualquier otro surfactante componente de las aguas de drenaje no representa un problema sobre el medio ambiente significativo mientras las aguas de drenaje permanezcan presentes. El drenaje en sí es el verdadero problema, ya que éste contiene organismos patógenos y requiere una alta demanda de oxígeno biológico y esto es dañino para la vida acuática. Si de cualquier modo, el ABS permanece presente después de que las aguas de drenaje han sido tratadas adecuadamente, puede significar un problema si se encuentra ya que es dañino de alguna manera.

Esta fue la situación que se presentó con el uso de el dodecibenceno ramificado en países industrializados a finales de la década de 1950 y principios de la década de 1960 (7). En numerosos casos, una cantidad suficiente de dodecibenceno ramificado permanecía en las aguas después del tratamiento causando problema de formación de espuma en las plantas de tratamiento de aguas y sus alrededores. Generalmente la concentración en este punto era en el rango de 1-5 ppm. Después de una dilución de las aguas llevándolas a una concentración de 1 ppm, el efecto de la formación de espuma no se observó.

Cuando un surfactante se degrada, este se convierte en moléculas más pequeñas por la acción de microorganismos, y son eventualmente totalmente asimiladas. Los intermediarios de la oxidación del ABS, generalmente contienen un grupo carboxílico iónico así como un grupo sulfonado. Debido a que estas moléculas han ganado el grupo carboxílico polar y han perdido algo de su cadena hidrocarbonada hidrofóbica, éstas han perdido su balanceado carácter hidrofóbico/hidrofílico de surfactante. De esta manera, ya no responden a las pruebas analíticas de surfactantes y ya no mostrarán más un comportamiento de surfactante, y por lo tanto no presentarán los efectos biológicos del surfactante original (24).

6.5.4 Determinación de la Biodegradabilidad.

El método ideal para determinar la biodegradabilidad de una sustancia sería aquel que consiguiera simular perfectamente en el laboratorio las condiciones existentes en el medio ambiente. Esto lógicamente no es posible por la gran variedad de parámetros distintos que existen en los compartimentos medioambientales como ríos, mares, depuradoras, suelos, etc., por lo que conviene tener siempre presente que los resultados del laboratorio son por lo tanto representativos de unas condiciones limitadas.

El siguiente aspecto que conviene tener presente es que para controlar una sustancia desde un punto de vista medioambiental con exactitud, habría que disponer de métodos analíticos específicos para dicha sustancia. Además de la complejidad inherente al seguimiento de una sola sustancia en mezclas tales como las que se encuentran en el medio ambiente hay que añadir la disponibilidad muy limitada de métodos específicos, lo cual presupone el uso de otras técnicas que engloban a familias de compuestos como se verá a continuación.

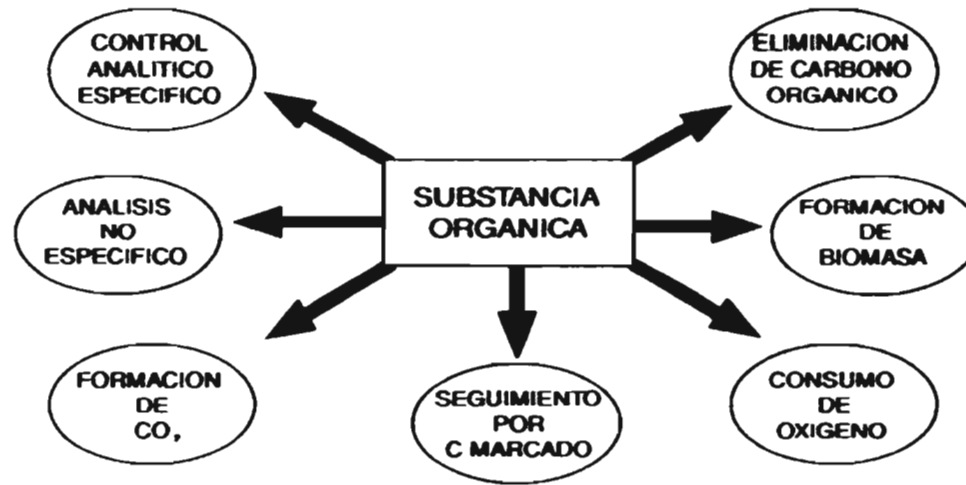
Como se ha mencionado anteriormente en los procesos de biodegradación de una sustancia orgánica, se descompone en otras llegando en el mejor de los casos a convertirse en CO_2 , H_2O y biomasa celular. Este proceso se sobre entiende que es en presencia de oxígeno (medio aeróbico) como en el medio ambiente natural, ya que los procesos de biodegradación anacróbica tienen un tratamiento distinto.

Todo esto ya nos da una primera idea de la forma como podríamos controlar o medir la biodegradación de una sustancia y que se resumen en el diagrama de la figura 6.7.

Los ensayos suelen dividirse en tres grupos:

FIG. 6.4

POSIBILIDADES DE SEGUIMIENTO DE LA BIODEGRADACION



- a) Ensayos en los que la sustancia a ensayar es la única fuente de carbono orgánico.
- b) Ensayos en los que existen otras fuentes adicionales de carbono.
- c) Ensayos dinámicos de simulación con lodos activos.

En el primer grupo hay una gran variedad de métodos entre los que cabe destacar

- Ensayo de selección O.C.D.E.
- Ensayo de botella cerrada
- Método Sturm de CO₂
- Ensayo Zahn & Wellens.

En el segundo grupo tenemos:

- Bunch Chambers.
- Cultivo agitado de la S.D.A.

y finalmente en el tercer grupo los más usados suelen ser:

- Método confirmatorio de la O.C.D.E.
- Método S.D.A.
- Método inglés del "Porus Pot"

Entre todos ellos se destaca, por ser el más usado, el de la O.C.D.E., tanto el de selección (screening) como el dinámico, aunque el segundo es el que mejor representa las condiciones que pueden encontrarse en una planta depuradora de aguas residuales. El equipo que suele usarse es el que se muestra en la figura 6.8.

La materia a ensayar se encuentra en el recipiente A, desde el que se bombea al depósito de aireación en el cual se ha inoculado el cultivo microbiano que puede provenir de una planta depuradora, tierra de jardín, etc. Los lodos activos que se van formando se sedimentan en el recipiente de separación del cual se reciclan al de aireación con una bomba de aire. El agua sobrenadante (tratada) se recoge en el último recipiente y se efectúan los correspondientes análisis para ver la desaparición (biodegradabilidad) de la sustancia. Este ensayo tiene un periodo previo, denominado de adaptación, para permitir que la población bacteriana inoculada se adapte a la sustancia a ensayar.

La duración total del ensayo es de 42 días y la eliminación de la sustancia ensayada la podemos medir mediante diversas técnicas analíticas por comparación entre las concentraciones usadas en el producto de partida y la del agua tratada.

A continuación veremos la aplicación práctica en los casos de los alquilbencen sulfonato de sodio lineal y ramificado.

6.5.5 Comparación de la Biodegradabilidad del LABS y BABS:

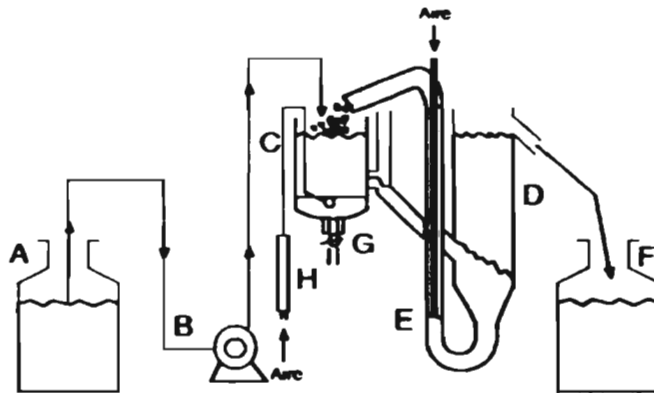
Tanto el dodecibencen sulfonato lineal como el ramificado son tensoactivos aniónicos y por lo tanto su detección en el medio puede hacerse por el método de reacción con azul de metileno (M.A.B.S.). Este no es específico para ninguno de los sulfonatos mencionados, ya que reacciona con todos los tensoactivos aniónicos que pudiera haber presentes

- LABS
- BABS
- Alcoholes sulfatados
- Alcoholes eter-sulfatos
- Alfa olefinas sulfonadas
- Parafinas sulfonadas
- Esteres metílicos sulfonados
- Etc.

así como con otras sustancias tales como ácidos húmicos, algunas proteínas, etc.

FIG. 6 B

**EQUIPO PARA LA DETERMINACION DE
LA BIODEGRADABILIDAD
(ENSAYO DE CONFIRMACION - O.C.D.E.)**

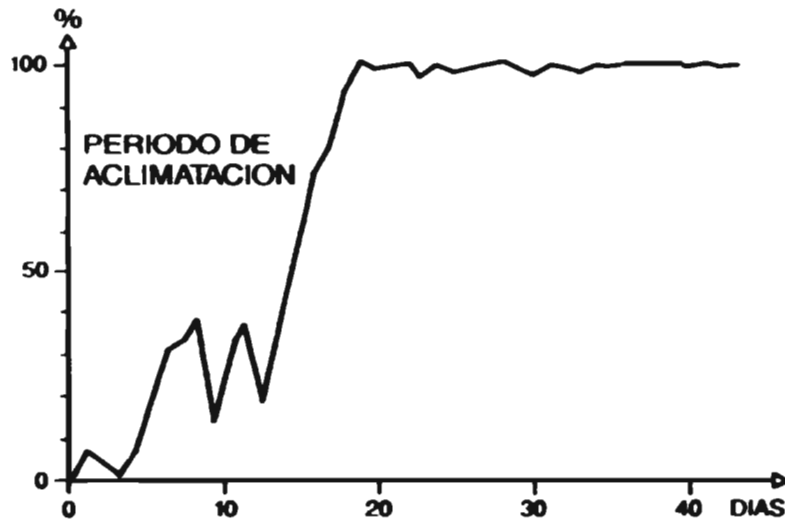


- A. DEPOSITO DE ALMACENAMIENTO
- B. BOMBA DOSIFICADORA
- C. DEPOSITO AIREADOR
- D. DECANTADOR
- E. BOMBA DE AIRE
- F. RECOGEDOR FINAL
- G. AIREADOR
- H. ROTAMETRO

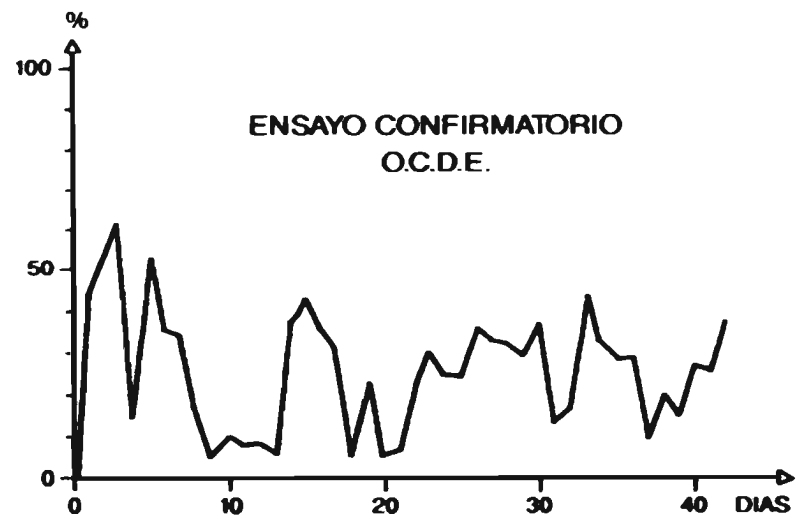


FIG. 6.9
=====

BIODEGRADABILIDAD DEL L.A.S.-Na / P-550® ENSAYO CONFIRMATORIO O.C.D.E.



BIODEGRADABILIDAD B.A.B.S. 12/13



Sin embargo si la única sustancia que se está ensayando es el LABS ó el BABS, la medida de M.B.A.S. puede usarse con seguridad. El azul de metileno forma un complejo coloreado con los tensoactivos aniónicos que se usa como indicador en la medida de la desaparición de la sustancia por comparación con concentraciones de patrón conocidas.

En muestras complejas sin embargo, donde puede haber presencia de otras sustancias activas al azul de metileno, el método no es específico del LABS y la contribución del mismo al M.B.A.S. puede variar entre grandes márgenes (25-75%).

En las figuras 6.9 y 6.10 se representa la biodegradabilidad del LABS y BABS según el método de confirmación de la O.C.D.E. que usa como detección analítica la medida de M.B.A.S.

Puede observarse que en el caso del LABS (figura 6.9) la biodegradabilidad alcanza prácticamente el 100% después del periodo de adaptación, mientras que en el caso del BABS (figura 6.10) ni se llega a diferenciar claramente el periodo de adaptación ni se supera el límite de 30-35% de eliminación media.

Este comportamiento, de hecho motivó que en las normas de la O.C.D.E. se definan como tensoactivos aniónicos duros y blandos respectivamente los siguientes productos:

- Patrón aniónico duro

Alquilbenceno sulfonato poco degradable del tipo tetrapropileno benceno. Bajo las condiciones del ensayo de degradación este producto se degrada entre 0-35%. (40)

- Patrón aniónico blando

Alquilbenceno sulfonato lineal comercial. Bajo las condiciones del ensayo de biodegradabilidad este producto se degrada más del 92%. (40)

Estas diferencias de biodegradabilidad son las que sirvieron para fundamentar la prohibición del uso de tensoactivos como el BABS en muchos países.

Debido a la presencia de un anillo aromático en la molécula del LABS y el BABS la medida de la densidad óptica (absorbancia UV) puede también usarse como indicativo de la biodegradabilidad, ya que durante este proceso el LABS se destruye totalmente mientras que el BABS no.

Otro método que cada vez tiende a usarse más es el que utiliza como control analítico la determinación del carbono orgánico disuelto (D.O.C.) y que se estima que este parámetro está más cercano de la indicación de biodegradación última.

6.5.6 Criterio para elegir Alquilbenceno lineal (LAB) ó Alquilbenceno ramificado (BAB):

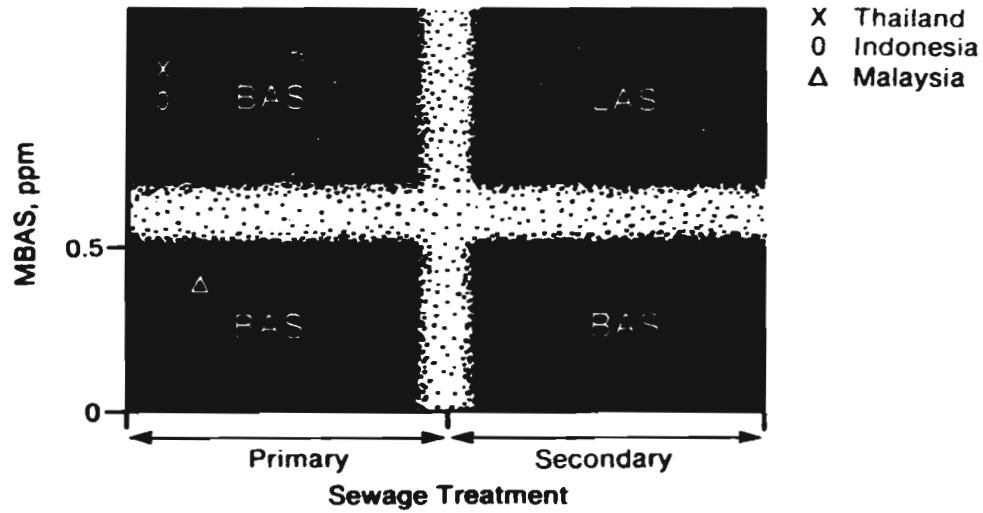
En este capítulo se ha enfatizado la diferencia significativa entre el LAB y el BAB en cuanto a su biodegradabilidad aeróbica, y precisamente por esta diferencia el LAB es utilizado en los países industrializados. De cualquier manera, una gran cantidad de BAB se sigue utilizando a nivel mundial. Respecto a esto nosotros nos podemos preguntar si el BAB ocasiona problemas de contaminación en los lugares donde es utilizado. La respuesta en muchos casos es "No, por dos razones", la primera es que la cantidad utilizada es baja para producir problema de espumas en las aguas del drenaje en que es encontrado, y la segunda es que el agua no es tratada adecuadamente antes de que ésta llegue a el mar. Estos dos aspectos se incorporan en la Figura 6.11, que es un diagrama que sugiere las circunstancias bajo las cuales un país debe decidir si el LAB es preferible que el BAB.

En la Figura 6.11 hay cuatro cuadrantes. En los dos cuadrantes inferiores, el BAB no representa un problema de contaminación debido a que el nivel de uso da como resultado una concentración en las aguas residuales menor a 1 ppm.

En el cuadrante superior izquierdo, la concentración es mayor a 1 ppm, pero no existe un adecuado tratamiento de aguas residuales, ni en las plantas de tratamiento ni en los ríos. La inadecuada naturaleza de

FIGURE 6.11

Surfactant Selection



algunos ríos o sistemas de canal se pueden observar midiendo la cantidad de oxígeno disuelto, si éste es bajo debido al efecto de carga pesada en las aguas de drenaje, ni el BAS ni el LAS se degradarán. Por lo tanto en este cuadrante, el uso de BAB sigue siendo aceptable, ya que las aguas de drenaje en sí siguen siendo el problema de contaminación.

Solo el cuadrante superior derecho, en donde las aguas reciben un tratamiento adecuado, el LAB es necesario. Este cuadrante corresponde a la situación en lugares de Estados Unidos, Europa y Japón.

A pesar de la lógica de la Figura 6.11, algunos países en desarrollo han comenzado a usar el LAB simplemente por que los países industrializados lo usan. El método más inteligente es estudiar la situación local para ver si existen problemas serios con el uso del BAB para decidir el cambio a LAB si éste produce un beneficio. En muchos países, la conclusión ha sido continuar usando el BAB, además de que éste tiene ventajas de costo sobre el LAB.

6.5.7 Toxicidad Acuática:

Los fenómenos de biodegradación van unidos a la formación de productos de descomposición (metabolitos) de la materia de partida y desde un punto de vista de protección del medio ambiente es importante asegurarse que dichos metabolitos sean menos tóxicos que el producto original.

Dicha toxicidad suele medirse frente a diferentes organismos representativos del medio acuático ya que es éste el que recibe primordialmente los vertidos de aguas residuales. Uno de los organismos usados comúnmente es la Daphnia, pequeño crustáceo de agua dulce, tanto en ensayos de toxicidad crónica como aguda reflejados todos ellos en distintas normativas de la O.C.D.E. (40)

Una forma de medir esto es usando el agua tratada que se va produciendo en las unidades de biodegradación cuando se ensaya LAB o BAB ya que los metabolitos a los que se hace referencia se encuentran ahí disueltos.

Estudios de éste tipo han demostrado (representando la toxicidad como % de dafnias inmóviles), que a lo largo del proceso de biodegradación del LAB se puede observar que a partir del momento que se alcanza el periodo de aclimatación la toxicidad desaparece totalmente. Es decir, los productos de biodegradación del LAB son totalmente inocuos.

Sin embargo en el caso del BAB, se ha observado que incluso después de 42 días de ensayo sigue quedando un cierto nivel de toxicidad que eventualmente podría suponer un peligro ecológico si existiera acumulación de la misma. (40)

En zonas altamente contaminadas, el balance ecológico natural de la vía fluvial es destruido. Otros usos benéficos del agua como el suministro de agua pública, para recreación y el baño son grandemente dañados. Los ríos pueden contener niveles significativos de detergente que puede ser dañino para la ecología.

En el agua que se encuentra arriba en la zona contaminada, la ecología natural del río no es afectada ya que ahí hay niveles insignificantes de detergente.

En el agua que se encuentra abajo, los ríos descargan dentro de el área marina, donde los contaminantes son altamente diluidos, por lo tanto la ecología marina no se ve afectada. La concentración de detergente descargada por los ríos es diluida a niveles muy por debajo de los que pueden ser dañinos para la ecología acuática. Además, las evidencias disponibles indican que los sedimentos del fondo contienen una acumulación insignificante de BAB la cual pueda entrar a la cadena alimenticia de los peces. (40)

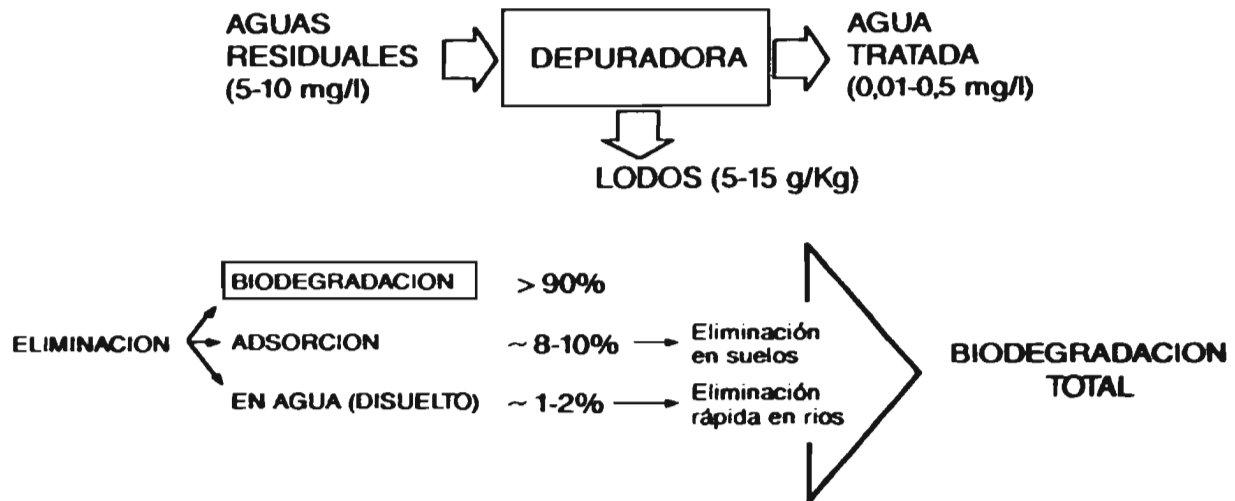
6.5.8 Biodegradabilidad en las plantas depuradoras:

Durante los últimos 5 años aproximadamente, se han desarrollado nuevos métodos específicos para el alquilbenceno sulfonato lineal (LABS) con niveles de detección muy bajos y que han permitido obtener una gran cantidad de información sobre el comportamiento real de este tensoactivo en el medio ambiente.

Existen numerosos trabajos de seguimiento a lo largo de procesos de depuración de los distintos tipos así como la posterior evolución de los restos no degradados que puedan ir a aguas de ríos ó con los lodos que se producen en las depuradoras y que se usan en agricultura para enmendar suelos.

FIG. 4.12

BALANCE GLOBAL EN LA ELIMINACION DEL L.A.S.



En general en una depuradora convencional del LABS se elimina en un 98-100% según el cuadro de la figura 6.12.

El 2% que puede ir al agua (0.01 mg/lit) se degrada rápidamente en aguas de río con una vida media de unas pocas horas.

El LABS que sale con los lodos se degrada también rápidamente una vez que se encuentra en medio aeróbico como se ha comprobado usando LABS marcado radioactivamente en el anillo para poder seguir con precisión su degradación y conversión final en CO₂ y H₂O, cuando los lodos se usan en agricultura (enmendado de suelos).

6.6 PROGRAMA DE SEDUC PARA EL MEJORAMIENTO DE LA CALIDAD DEL AGUA:

México es un país rico en recursos naturales. Su territorio con una extensión de 2 millones de kilómetros cuadrados, y el cual contiene diferentes regiones y climas que propician la existencia de un gran número de especies de flora y fauna silvestre. Sin embargo, "el desarrollo nacional" y los modelos de consumo que lo caracterizan han seguido un patrón incompatible con el cuidado del medio ambiente. Así, parte importante del costo del desarrollo ha sido financiado mediante la utilización irracional de los recursos naturales y la depredación de ecosistemas". (48)

Por estas razones la Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología ha creado El Programa Nacional para la Protección del Medio Ambiente 1990-1994, el cual engloba los principales puntos que desde años atrás vienen causando serios problemas. Los fenómenos que se analizan ahí son la destrucción de bosques y selvas, el deterioro de la calidad del aire, la escasez y contaminación del agua, el empobrecimiento y subutilización de suelos, el inadecuado manejo y disposición de residuos municipales e industriales y la insuficiente educación ambiental.

"El Programa Nacional de Protección al Medio Ambiente se orienta a compatibilizar el proceso general de desarrollo con el reestablecimiento de la calidad del medio y la conservación y respeto a los recursos naturales." (48)

Para lograr el objetivo que plantea el Programa, es necesario mejorar los sistemas productivos y una parte importante es el cambio de algunos hábitos y prácticas de la sociedad. También es necesario que participen de una manera conjunta el Gobierno y los sectores social y privado.

Dentro de este Plan, se toma en cuenta la importancia que tiene el desarrollo del país y de los individuos, ya que los rezagos en diferentes áreas no han permitido brindar a la población mexicana un nivel de bienestar deseable.

Se tiene que romper con esta forma de desarrollo, la cual va unida con la destrucción y depredación de los recursos, siendo fuente de contaminación y de la cancelación de expectativas de una vida mejor para la población.

A través de la planeación ambiental, se corrigen los procesos y se les da una estabilidad a los ecosistemas, dando esto como resultado el aprovechamiento al máximo de los recursos naturales y la creación de áreas naturales protegidas.

Es importante tomar en cuenta que las actividades socioeconómicas implican por lo general un impacto ambiental. Pero no se puede frenar el desarrollo de un país, por lo que al proyectar algo nuevo es necesario evaluar el impacto que éste tendría y con una buena planeación las repercusiones ambientales pueden reducirse al mínimo.

"El proceso de modernización que experimenta el país debe descansar en una adecuada protección al medio ambiente. Para ello, es imprescindible un cambio de actitud de la sociedad mexicana. Hay que pasar de las acciones correctivas a los deterioros causados, a un hábito permanente de prevenir daños al medio natural. Esto implica buscar nuevas formas de organizar la producción para que sus actividades no rompan el equilibrio de los procesos naturales". (48)

Los nuevos proyectos ó ideas a realizar deben tener como base que los recursos naturales son el patrimonio de futuras generaciones.

Así pues, el objetivo general de éste Programa es:

"Armonizar el crecimiento económico con el reestablecimiento de la calidad del medio ambiente, promoviendo la conservación y el aprovechamiento de los recursos naturales." (48)

En cuanto el objetivo específico con respecto a el agua se propone:

"Detener y revertir la contaminación del agua, preservar su calidad y propiciar su aprovechamiento óptimo." (48)

En cuanto a la calidad del agua, las fuentes principales de contaminación de los sectores agropecuarios e industrial aportan residuos de diferentes características, que es indispensable conocer con precisión para determinar los sistemas más adecuados de control y tratamiento.

Los principales contaminantes que modifican la calidad natural de la corrientes de agua son: materia orgánica, que ocasiona la disminución de oxígeno disuelto, nutrientes, que provecan eutroficación; grasas y aceites que ocluyen las agallas de los peces y disminuyen la transferencia de oxígeno; organismos patógenos, metales pesados, detergentes y plaguicidas que afectan a la salud humana y a la flora y fauna acuáticas.

A escala nacional se genera una carga contaminante de materia orgánica total, medida en términos de demanda bioquímica de oxígeno (DBO), de 2.4 millones de toneladas por año, de éstas corresponden 36% al ambito municipal y 64% al industrial.

En cuanto a los sistemas de tratamiento de aguas, en 1990 (tiempo en que se desarrolló éste Plan), se contaba con 223 plantas de tratamiento de aguas residuales municipales, con una capacidad detectada de 16.5 metros cúbicos por segundo; en lo que se refiere a plantas de tratamiento de aguas residuales de origen industrial, se tenían 177 con una capacidad aproximada de 12 metros cúbicos por segundo.

De lo anterior se deriva que de la descarga total de aguas residuales municipales, sólo se trata el 15.7%, del cual la mitad se reutiliza. De las aguas residuales industriales, únicamente se trata el 15.5% (48)

Las cifras antes mencionadas son estimadas de acuerdo a la capacidad instalada y a que no todos los sistemas de tratamiento están en operación.

En cuanto a las estrategias que se están desarrollando, se encuentra la construcción y operación de plantas de tratamiento y así mismo se efectúan trabajos sistemáticos de control de la calidad del agua y de rehabilitación, para garantizar la preservación de los ecosistemas a largo plazo.

El sector privado y las empresas paraestatales, según su nivel de responsabilidad en los procesos de contaminación, deben absorber los costos de las obras y de las acciones que deban realizarse para reestablecer la calidad del agua.

Es importante destacar la importancia que tiene la preocupación del Gobierno de México para el tratamiento de aguas residuales, en relación con la biodegradación de los detergentes sintéticos, ya que, independientemente del tipo de dodecibenceno utilizado en su elaboración (lineal ó ramificado), es

indispensable contar con un sistema de plantas de tratamiento de aguas adecuado para proporcionar el oxígeno necesario para su biodegradación

Estos avances en materia ecológica nos acercan cada vez más al bloque de países desarrollados consumidores del dodecibenceno lineal, lo cual nos permitirá reducir de manera considerable el impacto ambiental del uso de detergentes sintéticos.

CAPITULO VII

CAPITULO VII.-

CONCLUSIONES:

Existen dos tipos de dodecibenceno utilizados para la elaboración de detergentes sintéticos, cuya diferencia primordial radica en la naturaleza lineal ó ramificada del grupo alquil sustituyente del anillo bencénico.

El dodecibenceno, ya sea de cadena lineal ó ramificada, es el surfactante responsable de la detergencia y formación de espuma en las formulaciones de los detergentes.

Comparando las propiedades del dodecibenceno lineal y el dodecibenceno ramificado se concluye lo siguiente:

1. Sulfonación:

La materia activa (rendimiento) obtenida con el dodecibenceno lineal es siempre más alta que con el dodecibenceno ramificado, sea cual sea el proceso de sulfonación. Además, el producto de la sulfonación del dodecibenceno lineal presenta un color más claro, y con ésto no es necesario blanquear el producto. Ambos resultados traen consigo repercusiones económicas.

2. Viscosidad:

El ácido sulfónico proveniente del dodecibenceno lineal tiene una viscosidad más baja que el obtenido con dodecibenceno ramificado, ésto tiene ventajas operacionales como: mejor fluidez, temperatura de reacción más baja y bombeo más sencillo.

3. Tensión Superficial:

La reducción de la tensión superficial del agua es mayor cuando se utilizan sulfonatos de alquilbenceno lineal, comparada con los sulfonatos de alquilbenceno ramificado.

4. Propiedades espumantes y Detergencia:

Las propiedades espumantes y de detergencia del sulfonato de alquilbenceno lineal son equivalentes o superiores a las del sulfonato de alquilbenceno ramificado.

5. Biodegradabilidad y Toxicidad del agua:

El sulfonato de alquilbenceno lineal se biodegrada mucho más rápido que el sulfonato de alquilbenceno ramificado por la acción de microorganismos aerobios, y los productos de su biodegradación son totalmente inocuos. De cualquier manera ambos se degradan completamente en condiciones aerobias.

Si no se dan las condiciones en las aguas residuales en cuanto al oxígeno disuelto y presencia de microorganismos aerobios, ningún tipo de dodecibenceno se degradará y provocará contaminación del agua.

CAPITULO VIII

CAPITULO VIII.-

BIBLIOGRAFIA:

- 1 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS; Standard test method for biodegradability of alkylbenzene sulfonates; ASTM D2667-89; Annual book of ASTM Standards Vol. 11.02
- 2 ANDERSON, Robert G.; Las características del BAS (sulfonato de alquilbenceno ramificado); Chevron Research Company; 1985.
- 3 BEGLEY, Ronald; Surfactants heading for choppiier waters; Chemical Marketing Reporter, Detergents '90; January 29, 1990.
- 4 BERNA, J.L.; Linear Alkylbenzene: Cost Effectiveness and Market trends; Journal of Theory, Technology and Application of Surfactants; 1986.
- 5 BRADY, C., TANILLO, L., WILKINSON, S.; Soaps and Detergents special report; Chemicalweek International; January, 1990
- 6 CARLOTTI, R. ; Detergent intermediates from petroleum - The natural choice; Shell International Chemical Company Ltd.; England, 1989.
- 7 CHEMICAL AND ENGINEERING NEWS, March 18, 1963; pag. 102.
- 8 CHEVRON CHEMICAL CO.; BAS versus LAS: The facts; Petrochemical division; San Francisco, Cal.; 1982.
- 9 CHEVRON CHEMICAL CO.; Sulfonation of alkene with sulfur trioxide; U.S.A., 1982.
- 10 DAVIES, J.T., RIDEAL, E.K.; Interfacial Phenomena; Second Edition, Academic Press; London, 1985.
- 11 DE JONG, A.L. . Current trends in soaps and detergents in European market place; J. Am. Oil Chem. Soc.; March, 1983.
- 12 DROZD, Joseph C., GORMAN, Wilma; Formulating characteristics of high and low 2-phenil Linear alkylbenzene sulfonates in liquid detergents; J. Am. Oil Chem. Soc., Vol. 65 No. 3, March, 1988.
- 13 ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY; Detergency; Vol. 4, pp. 938-960.
- 14 EUROPEAN CHEMICAL NEWS; Febrero 2, 1968; pag. 20.
- 15 FESSENDEN, Ralph, FESSENDEN, Joan; Química Orgánica; Grupo Editorial Iberoamérica; Segunda Impresión; México, 1983.
- 16 INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO; Seminario sobre tensoactivos; 9 de Septiembre de 1985.
- 17 KIRK-OTHEMER, Enciclopedia de Tecnología Química; Primera edición en Español; Unión Tipográfica Editorial Hispanoamericana; Tomo 14, pag. 757-773.
- 18 KRAVETZ, L.; The changing role of surfactants in liquid detergents; Presented at the CSMA/AOCS Symposium "New Horizons"; Lake Harmony, Pennsylvania, June 1985.

19. KRAVETZ, L.; Ultimate biodegradation studies of alpha olefins; Shell International Chemical Company Technical Bulletin; 1982.
20. LAITINEN, H.A.; Chemical Analysis; Mc. Graw Hill; Capítulo 2; New York, 1960.
21. LOWENHEIM, Frederick A., MORAN, Marguerite K.; Industrial Chemicals; John Wiley & Sons Inc.; Fourth Edition; U.S.A. 1975.
22. MATHESON, Leek; Detergency performance comparisons between LAS and ABS using calcium sulfonate precipitation boundary diagrams; J Am. Oil Chem. Soc.; Vol. 2 No. 8; August, 1985.
23. MILMO, Sean; European soapers con environmental path; Chemical Marketing Reporter, Detergents '90; January 29, 1990.
24. MODLER, Robert F.; Linear and branched alkylbenzenes; Chemical Economics Handbook-SRI International; 1989.
25. MOFFETT, J.G. Jr.; Detergent alcohol surfactants-a growing role in the U.S.; Presented at the Second World Surfactants Congress. Paris, May 24-27, 1988.
26. MOFFETT, J.G. Jr., VON HENNING, D.H.; Surfactants raw materials outlook for the U.S.; Presented at the World Surfactants Congress; Munich, May 1984.
27. MORRISON, Robert T., BOYD, Robert N., Química Orgánica; Fondo educativo Interamericano, S.A.; Tercera Edición; U.S.A., 1976.
28. MYSELS, SHINODA AND FRANKEL; Soap Films; Pergamon Press; First Edition; London, 1979.
29. NAUDE, Alice; Concentrating on the consumer; Detergents '91 Special Report; Chemical Marketing, Reporter; January, 1991.
30. NEW SCIENTIST; May 21, 1987, pag. 28.
31. NIELSEN, A.M., MEYERS, J.D., BLECKMEN, C.A., HUDDLESTON, R.L.; Biodegradability of LAS; Conoco Chemicals Company; Houston Tx., 1979.
32. PARASURAM, K.S.; Sulphonation of Dodecyl Benzene-Part I; Chemicals & Petrochemicals Journal; Vol. 8, No. 7, Pag. 8-10; July 1977.
33. PARASURAM, K.S.; Sulphonation of Dodecyl Benzene-Part II; Chemicals & Petrochemicals Journal; Vol. 8, No. 11, Pag. 9-13; November 1977.
34. PEMEX; Planta de Alquitolbano del complejo petroquímico Texmelucan; Marzo 1985.
35. PEMEX; Anuario estadístico 1988; Ediciones gráficas Zeta, S.A. de C.V.; Julio 1989.
36. PEMEX; Dodecibenceno, Especificación No. 552; Subdirección de Transformación Industrial
37. PEMEX; El Petróleo; Publicación mensual especializada de análisis; Gerencia de información y relaciones públicas de Petróleos Mexicanos; Vol. 1, No. 2; Agosto 1983.
38. PEMEX; El petróleo en el mundo; Publicación mensual especializada de análisis; No. 11; Sep-Oct 1990.
39. PEMEX; Programa de operación para 1988.

40. PETRESA; Linear Alkylbenzene Sulfonate (L.A.S.) versus Branched Alkylbenzene Sulfonate (B.A.B.S.), Biodegradability and aquatic toxicity; Petroquímica Española, S.A.; Madrid, España 1992.
41. PETRESA; Influence of L.A.B. molecular weight and sulfonation process on L.A.S. properties; Petroquímica Española, S.A.; Madrid, España 1992.
42. PETRESA; Linear Alkylbenzene Sulfonate (L.A.S.) versus Branched Alkylbenzene Sulfonate(B.A.B.S.); Petroquímica Española, S.A.; Madrid, España 1992.
43. PETRESA; Technical Bulletin and Quality control; Petroquímica Española, S.A.; Madrid, España 1991.
44. PETROLEOS MEXICANOS; Memoria de labores 1989; Subdirección General de capacitación y desarrollo profesional del Instituto Mexicano de Petróleo; Marzo 1990.
45. PROCTER & GAMBLE DE MEXICO; Proceso de elaboración de Sintéticos; México, D.F., Febrero 1989.
46. SCHLAUDT, C.M., PIERCE, H.F.; World petrochemical feedstock for detergents: The next decade; Presented at the Second World Conference of Detergents; Montreux, Switzerland; October 7, 1986.
47. SCHWARTZ, A.M., PERRY, J.W.; Surface Active agent, their chemistry and technology; Interscience Publishers; First Edition; E.U.A. 1980.
48. SECRETARIA DE DESARROLLO URBANO Y ECOLOGIA; Programa Nacional para la protección del medio ambiente 1990-1994; Febrero 1990.
49. SWEENEY, W.A., ANDERSON, R.G.; Biodegradability of Alkylbenzene Sulfonates; J. Am.Oil Chem.Soc. Vol. 66 No. 12; December 1989.
50. SWISHER, R.D.; Surfactant Biodegradation; Willard Grant Press; Third Edition; E.U.A. 1979.
51. TILTON, Helga; Detergents seek "Greener" pastures; Chemical Marketing Reporter, Detergents '90; January 29, 1990.
52. TURNER, A.H.; Purity aspects of higher alpha olefins; Shell International Chemical Company Technical Bulletin; Sep. 1983.
53. VON HENNIG, Dieter H.; The role of detergents alcohols in the soap and detergents industry; Presented at the Chemical Industry Association, Inc. Workshop Meeting; Absecon, New Jersey; June 14, 1976.
54. WILKINSON, Sophie, BRADY, Catherine, TANTILLO, Lisa; Soaps and detergents, New oportunities in a mature business; Chemicalweek International; January 31, 1990.