

26
26j



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION
MANCOMUNADO**

**QUIMICA DE TENSOACTIVOS
NO IONICOS**



**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A N

ROCIO DEL PILAR MARTINEZ CAMARENA
OSCAR ANGEL VIRUEGA HERNANDEZ

1 9 8 7



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 está 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.

INDICE GENERAL

Introducción	1
Antecedentes Históricos	3
Tipos de Interfases	9
Tensión Superficial e Interfasal	9
Efecto de la Temperatura	13
Medición de la Tensión Superficial e Interfasal	13
Angulos de Contacto	18
Imbibición y Extensión	21
Estructura y Propiedades de los Agentes de Superficie Activa	26
Clasificación de los Agentes Tensoactivos	33
Agentes Tensoactivos Aniónicos	33 y 36
Agentes Tensoactivos Catiónicos	33 y 47
Agentes Tensoactivos Anfotéricos	35 y 51
Agentes Tensoactivos No Iónicos	53
Equilibrio Hidrofilo Lipofilo	61
Química Analítica de Surfactantes No Iónicos	74
Consideraciones Analíticas	75
Métodos de Análisis no Instrumentales	89
Métodos Gravimétricos	90
Métodos Volumétricos	93
Métodos Espectrofotométricos	101
Métodos Físicos	105
Caracterización Estructural	109
Análisis de Trazas	113
Determinación de Surfactantes No Iónicos por Espectroscopia de Absorción Molecular	120
Métodos Ultravioleta	121
Métodos del Infrarrojo Cercano	127 y 130
Espectros de Infrarrojo de algunos tipos de productos No Iónicos representativos y componentes asociados.	134

Detección de Impurezas por Infrarrojo	153
Determinación de Surfactantes No Iónicos por Infrarrojo	154
Caracterización de Surfactantes No Iónicos por RMN	157
Métodos de Separación	163
Métodos de Intercambio Iónico	164
Aplicaciones de mezclas conteniendo surfactantes No Iónicos	168
Métodos Cromatográficos	175
Cromatografía en Papel	178
Cromatografía en Capa Fina	181
Cromatografía en Columna	184
Cromatografía de Gases	188
Aplicaciones de la Cromatografía de Gases	195
Cromatografía de Gases y Técnicas de Pirrolisis	205
Cromatografía por Permeación-Gel	208
Preparación de Alcoholes Polioxietilénicos	211
Preparación de Alquilfenoles Polioxietilénicos	213
Preparación de Esteres Polioxietilénicos de Ácidos Grasos	217
Preparación de Esteres Polioxialquilen Poliolicos	224
Preparación de Polioxietilen Amidas	230
Otras Amidas Polioxietilénicas	234
Preparación de Polioxietilen Mercaptanos	240
Conclusiones	243
Bibliografía	244

INTRODUCCION

Tomando en cuenta que el campo de los tensoactivos no iónicos es ampliamente usado en la manufactura de numerosos productos, que se usan extensivamente en: Agricultura, Curtiduría, Limpiadores Caseros, Limpiadores Industriales, Textiles, Petróleo y como intermediarios en la fabricación de otros surfactantes, hemos considerado interesante tratarlo como tema de nuestra tesis.

Adentrándose un poco más en la importancia de este tipo de agentes de superficie activa, diremos que mediante el uso de dichos tensoactivos es posible mezclar sustancias no miscibles tales como el aceite y el agua, o incorporar los líquidos mutuamente insolubles en un tercer líquido.

Algunos de estos agentes tensoactivos se clasifican de acuerdo con su uso final como humectantes, espaciadores, agentes penetrantes, agentes espumantes o antiespumantes, detergentes o agentes de flotación. El mismo agente tensoactivo puede ser útil en más de una aplicación y puede desempeñar dos o más de estas funciones al mismo tiempo. Por ejemplo un agente de esta clase se puede usar como emulsificante en una mezcla de insecticida con disolvente aceitoso para que al usarla se le pueda añadir agua libremente obteniendo así una emulsión homogénea. Al aplicar dicha emulsión sobre las plantas, el agente tensoactivo también puede funcionar como humectante o agente penetrante.

Sin embargo, los requisitos para cada uno de los citados usos son variados y divergente, y únicamente en casos excepcionales un solo agente tensoactivo tiene igual eficiencia en varias aplicaciones.

Resumiendo, nuestro propósito al desarrollar este tema fue la recopilación de información lo más completa posible hasta la fecha sobre surfactantes no iónicos, esperando que sea de utilidad como texto de consulta y para trabajos posteriores.

ANTECEDENTES HISTORICOS⁽¹⁾

Los tensoactivos o surfactantes, son sustancias que presentan actividad, disminuyendo la tensión superficial del líquido en que está disuelta, o bien la tensión de la intercara si hubiera otra fase presente.

Para que una sustancia sea surfactante, es necesario que contenga dos grupos: uno polar o hidrófilo (afinidad acuosa) y otro no polar o hidrófobo (antagonista acuoso).

Un ejemplo de surfactante es el jabón, que tiene un grupo ácido hidrófilo y una cadena hidrocarbonada hidrófoba que generalmente va de 16 a 18 átomos de carbón. El jabón se fabrica haciendo reaccionar un aceite vegetal o una grasa animal con un álcali. En México se usan mezclas de sebo y aceite de coco refinados, que se saponifican con sosa cáustica.

Durante más de 2,000 años el unico surfactante fabricado y usado por el hombre fue el jabón. Así vemos como ya en la Biblia el jabón es mencionado, (Viejo Testamento, Jeremías II:2; Malaquías III:2). Los mismos fenicios 600 años antes de cristo comercializaban un tipo de producto que servía para "confortar el cuerpo"; éste era precisamente el jabón. Plinio se refiere a éste como un producto emoliente y remedio para uso externo; el lo llama Savinum Caprinum Cum Calce. Galeno (131-200 A.C.), el físico griego del emperador romano Marco Aurelio, escribió que el jabón era un excelente producto por sus propiedades emolientes y porque removía la suciedad tanto de la ropa como del cuerpo. Los romanos bajo el reinado de Julio César, aprendieron a fabricar el jabón y lo introdujeron como agente de limpieza para la comodidad personal.

Los primeros métodos registrados sobre la fabricación del jabón, a partir de grasas animales y cenizas, han sido atribuidos a los Galos del Norte de Italia, y los romanos ya disponían de una fábrica de Jabón en Pompeya, la cual fue descubierta durante las excavaciones de las ruinas de esa ciudad.

Alrededor del siglo VII y VIII se incrementó la fabricación de jabón, principalmente en Marsella y posteriormente en Francia, Alemania e Inglaterra. Durante los siglos XIV y XV, el jabón fue manufacturado en Savona, Italia. La palabra SAVON (francés), JAVON (español), SEIFE (alemán) y SOAP (inglés), se derivan del nombre de la ciudad donde se fabricaba. Sin embargo, los fabricantes de jabón de Marsella dominaron el mercado europeo por cuatro siglos; otro centro importante de manufactura fue Castilla, España, donde hacían el jabón tomando como base el aceite de olivo. Aún en la actualidad se sigue hablando de jabones de Marsella y de Castilla.

Los procesos y aplicaciones de la manufactura de jabones fueron revolucionados durante la primera mitad del siglos XIX, como un resultado de la investigación de M.E. Chevreul sobre la constitución de aceites y grasas, y de la introducción del proceso de Leblanc al principio del siglo XVIII en la manufactura del Carbonato de Sodio a partir de la solución saturada de sal. Las propiedades adsorbentes de las arcillas es lo que permitía que las grasas, que es el vehículo de las partículas que ensucian, fueran removidas, alcanzándose una limpieza parcial.

La limpieza lograda por el agua al machacarse algunas raíces y plantas, se debía a las propiedades que tienen las saponinas presentes en algunas plantas, de bajar la tensión superficial, como el amole (Agave Hetherocan). Aún hoy en día se

utilizan, aunque en muy pequeña escala, para el lavado de prendas hechas con fibras finas como la seda.

A mediados del siglo XIX, la industria textil pone de manifiesto las desventajas del jabón como detergente industrial: forma jabones calcáreos insolubles, por reacción con los iones Ca^{++} y Mg^{++} presentes en aguas duras; es inestable en medio ácido y frente a otros agentes químicos; tiene baja solubilidad, especialmente en frío.

En 1831, se le ocurrió al francés Fremy agregar ácido sulfúrico en lugar de sosa cáustica al aceite de oliva, y observó que se producía un líquido viscoso de color café, que espumaba y disolvía la grasa.

El aceite de oliva sulfatado se conoció con el nombre de "aceite de carmesí", pues se encontró que asistía notablemente en la coloración de la lana con el colorante carmesí, color que estaba de moda a mediados del siglo XIX.

Cuando se lava una prenda con jabón en agua dura, se tiene el inconveniente de que se forma un precipitado insoluble de jabón de calcio o de magnesio que se adhiere a la prenda. En un agua dura el jabón comienza a actuar como detergente, cuando todo el calcio y magnesio ha sido eliminado, lo cual representa un desperdicio.

Se observó que las sales de calcio y de magnesio del "aceite carmesí" no precipitaban y que por lo tanto el aceite de oliva sulfatado podía utilizarse con las aguas más duras.

El éxito notable que alcanzó el "aceite de carmesí" como agente humectante en la coloración de la lana o de la seda, se explica por tener un grupo sulfato y sulfonato que en el medio

ácido de los baños de colorante, da origen a un sulfato ácido y ácido sulfónico, ambos ácidos fuertes que se ionizan extensamente. El jabón no moja una tela en medio ácido, pues se forma el ácido graso, que al ser débil e ionizarse escasamente, se insolubiliza en el agua.

En 1836 Dumas y Peligot prepararon el cetil sulfato sódico ($C_{16}H_{33}OSO_3Na$) en fase experimental, sin considerar sus propiedades tensoactivas. En 1986, Moslinger descubría que la sal de Bario de un alcohol de alto peso molecular sulfatado era parcialmente soluble en agua, y que la sal potásica era un material de propiedades similares al jabón, dando así la primera referencia de que estos agentes encontrarían uso como auxiliares de lavado. En 1913 Reyhler efectuó un estudio comparativo entre el cetil sulfato sódico y el jabón correspondiente (palmitato sódico).

En 1915, con el descubrimiento en Alemania del di-isopropilnaftalensulfonato sódico, se originó un gran desarrollo en la manufactura de una variedad de "Alquilarilsulfonatos" que se desarrollaron comercialmente para convertirse en la actualidad en los detergentes de mayor uso.

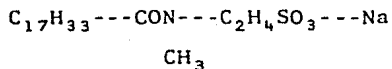
Los alquilarilsulfonatos pertenecen al tipo de los verdaderos sulfonatos, ya que los grupos sulfónicos, se halla unidos al núcleo aromático, ocupando un lugar preponderante el alquilbencensulfonato (ABS) de origen petrolífero, cuyos representantes principales son los derivados del ácido dodecilbencensulfónico.

Badische Anilin-und Soda Fabrik, pone en el mercado en 1916, el primer surfactante que no requiere de una grasa o aceite para su fabricación. Al detergente lo denominan Nokal y se trata de un sulfonato de alquilarilo, pues se produce con

naftaleno, alcohol isopropílico y ácido sulfúrico. Desde entonces hasta la fecha, se ha investigado activamente en dos ramas: la primera, está orientada a la síntesis de surfactantes y a la preparación de formulaciones que tengan aplicación industrial, en las operaciones de dispersión, mojado, emulsificación, espumado, rompimiento de espuma e impermeabilización. La segunda, está dirigida a reemplazar el jabón en el lavado.

El método de obtención de los derivados alquilarfílicos a partir de hidrocarburos aromáticos y parafínicos, mediante la reacción de Friedel y Crafts, fue investigado en Alemania en 1932, sin llegar a su aplicación comercial por escasez de petróleo. Este proceso fue utilizado en Estados Unidos, y en 1936 aparecen los primeros alquilbencensulfonatos, conteniendo grupos alquílicos de C_{12} a C_{18} .

Durante el período de 1920 a 1930, la I.G. Farbenindustrie también en Alemania, introduce al mercado los productos derivados de la condensación de Cloruros de Acidos Grasos con ácido metilaminoetano sulfónico (metiltaurina), conocido con la marca de Igepon, útil por sus propiedades detergentes y dispersantes de jabones calcáreos en la Industria Textil:



A raíz del descubrimiento en Alemania por Schrauth y Norman del proceso catalítico de obtención de alcoholes grasos mediante reducción de ácidos grasos, se hizo posible el desarrollo de los alcoholes grasos sulfatados y de otros compuestos hidroxilados convertidos a ésteres sulfúricos.

En 1935, el desarrollo de los tensoactivos catiónicos llegó a ser de gran importancia cuando las características germicidas del cloruro de alquildimetilbencilamonio, fueron descubiertas por Domagk, iniciandose la aplicación de las cuaternarias de amonio en diferentes industrias como: bactericidas, algicidas, germicidas, fungicidas, etc.

En ese mismo año la fabricación de óxido de Etileno mediante el proceso comercial de oxidación directa del etileno, dió principio a la serie de tensoactivos no iónicos, útiles por sus propiedades detergentes y emulsionantes en la industria textil, cosmética, alimenticia, piel, cuero, papel, etc.

TIPOS DE INTERFASES

El límite entre dos fases se conoce con el nombre de interfase. Hay cinco tipos de interfase de importancia al considerar la acción de los agentes tensoactivos: entre líquido y gas, entre sólido y líquido, entre líquido y líquido, entre sólido y gas, y entre sólido y sólido.

Hay tres principios importantes que deben comprenderse para discutir las interfases. Primeramente. Los linderos interfasales tienen un espesor no mayor de una a dos moléculas. En segundo lugar, existe una cantidad definida de energía libre asociada a cada unidad de área interfasal. En tercer término, existe una diferencia de potencial eléctrico a través de los lindes interfasales.

TENSIONES SUPERFICIAL E INTERFASAL

La superficie de un líquido (interfase entre un gas y un líquido) posee propiedades especiales debido a la falta de equilibrio de la fuerza de atracción molecular en la superficie (fig. 1). Las moléculas en la superficie son atraídas hacia adentro por las otras moléculas del líquido, y el líquido tiende a ajustarse a sí mismo para ofrecer el mínimo de área superficial. Este fenómeno explica la formación esférica de las gotas de lluvia.

La tendencia de un líquido a reducir su propia área superficial se denomina tensión superficial, γ , y su valor es independiente del tamaño de la superficie líquida. Puede definirse como la fuerza en dinas por centímetro en la superficie de un líquido que se opone a la expansión del área superficial.

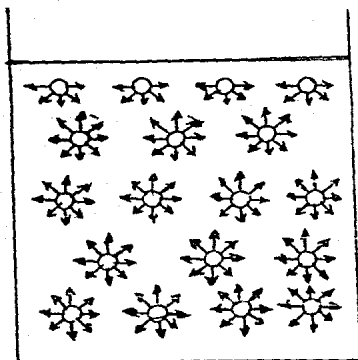


FIG. 1 Las fuerzas cohesivas de las moléculas obran en la superficie y en el interior del líquido.

Esta definición está ilustrada en la fig. 2, en que la fuerza, f , está arrastrando una barra móvil contra una película líquida que está estirada como la película de una pompa de jabón sobre un marco de alambre. Entonces tenemos:

$$\gamma = \frac{f}{2l}$$

en que l es la longitud de la barra en centímetros, y se introduce el factor 2 porque hay dos superficies líquidas: una en frente y otra para atrás.

Becher (2) ha propuesto una definición física de la tensión superficial con objeto de relacionarla con la extensión de una superficie líquida y con la energía necesaria para realizar una extensión.

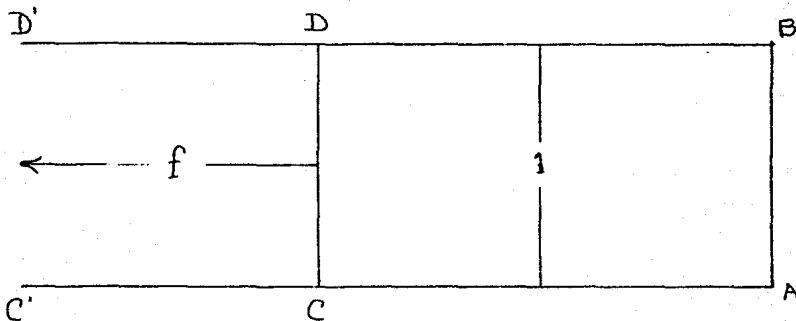


FIG. 2 Definición de la tensión superficial.

Imagínese un marco rectangular de lambré, ABCD, con un lado móvil (Fig. 2). Si la longitud AB o CD es 1, y la longitud AD o BC es d, el área de una película o líquido contenido en un marco será $2\gamma d$.

Si el lado móvil CD se mueve una distancia Δd a una nueva posición C'D' aplicando una fuerza f, el trabajo realizado en el líquido es:

$$W = f \Delta d$$

La fuerza, f, está equilibrada por una fuerza contraria que opera a lo largo de la longitud CD. Si γ se define como la fuerza en dinas por centímetro que actúa a lo largo de esta longitud, entonces la fuerza que se opone a la expansión de la película es $2\gamma 1$, y la ecuación anterior se reduce a:

$$W = 2\gamma 1 \Delta d = \gamma \Delta S$$

en que $\Delta S = (2\gamma \Delta d)$ es el aumento en superficie. Así:

$$\gamma = \frac{W}{\Delta S}$$

TABLA I. Tensión superficial de varias sustancias a 20°C⁽²⁾

SUSTANCIA	Tensión Superficial dinas/cm
Mercurio	485.00
Agua	72.80
Aceite de Ricino	39.00
Aceite de Oliva	35.80
Vaselina líquida	33.10
Aceite de oleico	32.50
Benceno	28.86
Alcohol n-octílico	27.53
Cloroformo	27.13
Tetracloruro de Carbono	26.66
n-Hexano	18.43
Eter etílico	17.10

TABLA II. Tensión Interfasal de líquidos con agua a 20°C⁽²⁾

SUSTANCIA	Tensión Interfasal dinas/cm
Mercurio	375.00
n-Hexano	51.10
Tetracloruro de carbono	45.00
Tolueno	36.10
Benceno	35.00
Cloroformo	32.80
Aceite de oliva	22.90
Acido oleico	15.59
Eter etílico	10.70
Alcohol n-octílico	8.52

es decir, γ puede definirse como el trabajo en ergios necesario para generar un centímetro cuadrado de superficie. Puesto que la tensión superficial puede definirse también en función de una fuerza actuando a lo largo de un centímetro de longitud superficial, es también apropiado usar dinas por centímetro, puesto que un ergio es igual a una dina/cm.

La fuerza o tensión existente en la interface entre dos líquidos inmiscibles y expresada también como dinas/cm se conoce con el nombre de tensión interfasal. A causa de la tensión interfasal de los linderos entre aceite y agua, las gotas de aceite toman la forma esférica en el agua. No existe tensión interfasal si dos líquidos son miscibles.

Las tensiones superficiales e interfasal de algunos líquidos aparecen en las tablas I y II.

EFECTO DE LA TEMPERATURA.

La tensión superficial de la mayoría de los líquidos disminuye con un aumento en la temperatura. Esto se debe al aumento en la energía cinética impartida a las moléculas superficiales por la elevación de la temperatura, que tiende a contrarrestar las fuerzas atractivas netas de la masa líquida. Por ejemplo: siendo la tensión superficial del agua 75.6 dinas/cm a 0°C., se reduce a 63.6 dinas/cm a 75°C.

MEDICION DE LA TENSION SUPERFICIAL E INTERFASAL.

Los métodos para medir la tensión superficial e interfasal son numerosos. Aquí se describen los tres métodos más co-

múnmente usados:

1. Método del ascenso capilar. Este método está ilustrado en la fig. 3. Si se coloca un tubo capilar en un líquido que moje su superficie el líquido se eleva en el capilar. Se ve un ejemplo de este fenómeno cuando se coloca un capilar de vidrio en agua.

Trabajan en este fenómeno las fuerzas cohesivas y adhesivas a la vez. La fuerza debida a la atracción entre moléculas similares en la superficie de un líquido se conoce con el nombre de fuerza cohesiva o cohesión. La fuerza debida a la atracción entre moléculas diferentes, como un líquido y la pared de un tubo capilar de vidrio, se conoce con el nombre de fuerza adhesiva. Si la fuerza adhesiva entre las moléculas del líquido y la pared del capilar de vidrio es mayor que la cohesión entre las moléculas del líquido mismas, el líquido moja la pared capilar, se extiende sobre ella y se eleva en el tubo. La tensión superficial puede medirse directamente como resultado de estos fenómenos.

Si un líquido cuya tensión superficial ha de medirse llena la parte inferior del recipiente de la fig. 3, asciendo en el tubo capilar a causa de su tensión superficial hasta que su movimiento ascendente este bien equilibrado con la fuerza de gravedad. La diferencia de nivel entre la superficie del cuerpo principal del líquido y el menisco es proporcional a la tensión superficial del líquido. Si llamamos h a la diferencia del nivel, d al peso específico, r al radio del capilar y g a la aceleración de la gravedad, podrá expresarse la tensión superficial en la forma siguiente:

$$\gamma = \frac{1}{2} h d g r$$

Los valores g , r , h y d se expresan en unidades c.g.s., si a de estar en dinas/cm.

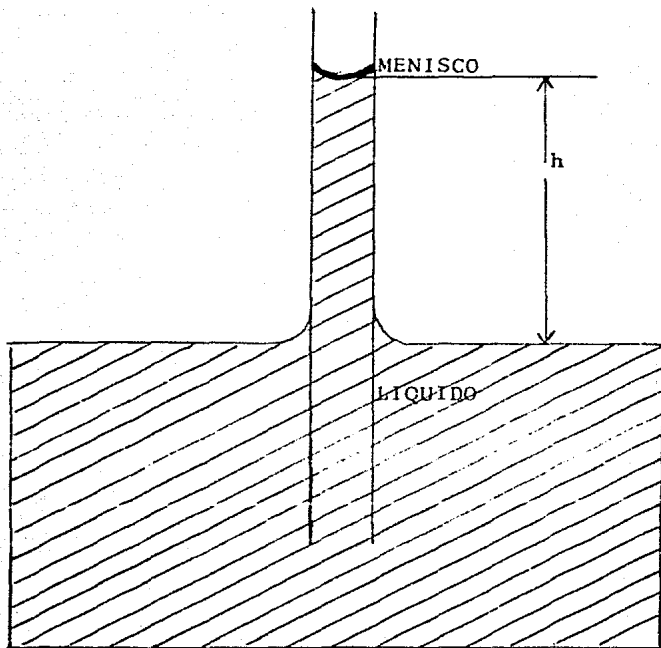


FIG. 3 Ascenso de un líquido a través de un capilar.

2. Método del Anillo. Este método que emplea el tensiómetro de Du Nouy, ha llegado a ser uno de los más usados para medir las tensiones superficial e interfasal. El instrumento está compuesto de un anillo horizontal de platino e iridio que se sumerge en una superficie

líquida. La fuerza necesaria para levantar el anillo desde la superficie la proporciona un alambre de torsión y se registra en dinas en un cuadrante graduado.

El instrumento se equilibra cuando el anillo está en contacto con la película exterior de la superficie del líquido y la lectura del cuadrante es de 0. A medida que se aplica fuerza por medio de un tornillo de ajuste que se hace girar (que produce una tensión en sentido de las manecilla del reloj en el alambre de torsión al que está acoplado el anillo), hay una tendencia a que el anillo levante parte de la película superficial. Cuando se aplica fuerza suficiente, el anillo se separa de la superficie. La magnitud de la fuerza está indicada por la lectura en dinas en el limbo graduado del tensiómetro.

La tensión superficial de un líquido puede calcularse usando la expresión:

$$Y = \frac{\text{lectura en dinas en la esfera}}{2 \times \text{circunferencia del anillo}}$$

Esta fórmula da la tensión superficial aparente, y es necesario emplear un factor de corrección, cuya magnitud depende de las dimensiones del anillo y de la densidad del líquido. Corrige el efecto de las pequeñas gotas del líquido que se adhieren al anillo cuando se separa de la superficie y ciertos errores introducidos por el líquido elevado por el anillo. La determinación y uso del factor de corrección, que frecuentemente tiene un valor cercano a la unidad, se discuten detalladamente en la literatura proporcionada con los instrumentos por el fabricante.

3. Método del peso de la gota. Este método se usa frecuentemente en laboratorios biológicos y clínicos. Se basa en el principio de que la tensión superficial y la densidad de un líquido determinan el peso de la gota que cae constantemente del extremo de un tubo sostenido en forma vertical. El instrumento usado frecuentemente para la determinación de la tensión superficial siguiendo el método del peso de la gota es el estalagnómetro. Un instrumento más completo que permite determinaciones más exactas de la tensión superficial es el aparato de Harkins.

Teóricamente, debería ser posible determinar la tensión superficial de un líquido determinando el peso de las gotas que caen de una punta de radio conocido usando la ecuación siguiente:

$$\gamma = \frac{mg}{2r}$$

en que m es la masa de una gota, g es la aceleración de la gravedad y r es el radio de la punta. Sin embargo, los resultados calculados con esta fórmula no son correctos pues cuando cae la gota, una parte de ella se queda en la punta. Harkins y sus colaboradores (3 y 4), han hallado que la ecuación mencionada puede usarse siempre que se aplique un factor de corrección. Este factor es función del tamaño de la gota y del radio de la punta. Se han preparado tablas de valores, pero su uso es algo complicado de manera que el procedimiento ordinario es determinar la tensión superficial de un líquido relacionada con la de otro líquido cuya tensión superficial se conoce. El

líquido de comparación deberá de tener valores de densidad y tensión superficial bastante parecidos a las del líquido ensayado. Entonces los dos factores de corrección son esencialmente iguales y son aplicables las siguientes relaciones:

$$Y_1 = \frac{m_1 g}{2 r} \quad \text{y} \quad Y_2 = \frac{m_2 g}{2 r}$$

$$\frac{Y_1}{Y_2} = \frac{m_1}{m_2}$$

OTROS METODOS

Se han utilizado otros procedimientos para medir la tensión superficial y la tensión interfaseal. Entre éstos pueden mencionarse el método de presión de la burbuja y el método modificado de la gota pendiente (5).

ANGULOS DE CONTACTO

Los ángulos de contacto, llamados también ángulos de humectación se explican en la figura 4, que representa una gota sobre una superficie sólida. Se puede ver que la superficie de la gota forma ángulos θ y $180^\circ - \theta$ con la superficie del sólido. Este ángulo θ se suele nombrar ángulo de contacto; sólo en casos especiales, por ejemplo, cuando la gota está rodeada de otro líquido, es necesario especificar que el ángulo se ha de tomar a través del líquido y no a través del aire que circunda la gota.

Los ángulos de contacto son el índice de extensión del líquido sobre superficies sólidas. Cuando es pequeño el ángulo

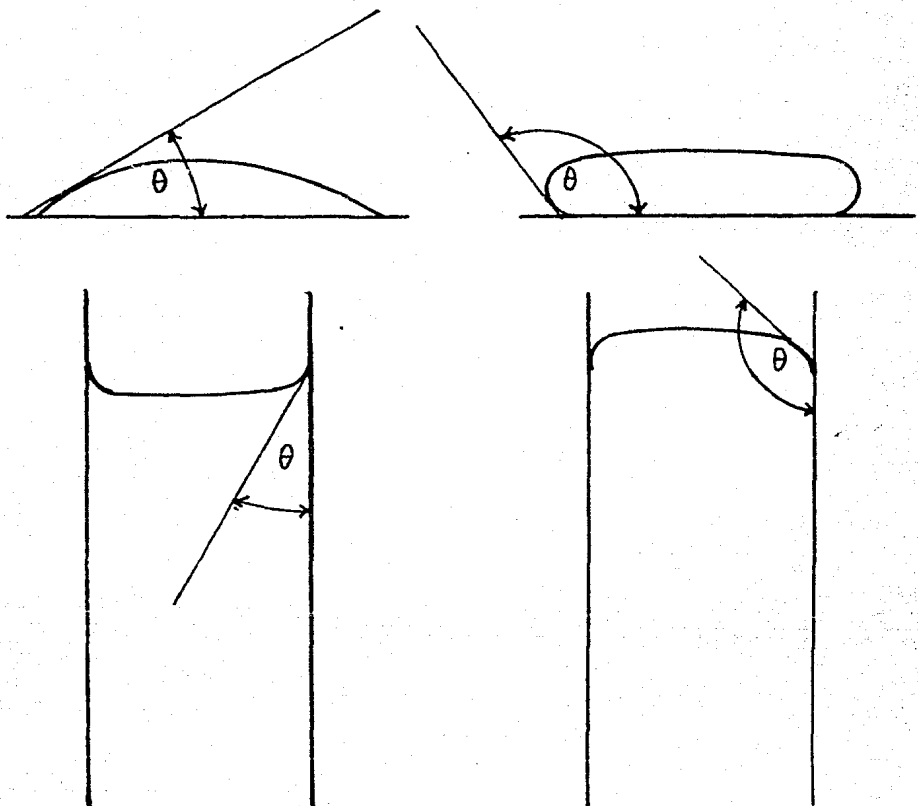


FIG. 4 Diagrama del ángulo de contacto. El de la izquierda ilustra un líquido que tiene un ángulo de contacto menor de 90° y por ello moja una superficie plana y asciende en un tubo capilar. Cuando el ángulo de contacto es mayor de 90° , como ocurre entre el mercurio y una superficie de vidrio, el líquido no moja la superficie y desciende en el punto de contacto con la pared de un tubo como en el caso de la derecha.

θ , la gota es plana y cubre un área mayor del sólido que cuando θ es grande. Si dicho ángulo es igual a cero, el líquido cubre toda la superficie sólida que es accesible. En el momento del ascenso en el tubo capilar, antes mencionado, se ha de procurar que el líquido moje la pared del tubo para que se extienda por arriba del menisco, y entonces el ángulo de contacto entre el líquido y la pared del tubo capilar es igual a cero y puede operar el mecanismo antes descrito.

El ángulo de contacto es cero entre la superficie de un vidrio limpio y el agua, el alcohol o el éter, o bien entre un alambre limpio de cobre y el mercurio. El mercurio sobre vidrio forma un gran ángulo de contacto (aproximadamente 130°), y el agua forma con la parafina un ángulo aproximadamente de 100 a 110° . Todos los demás ángulos que se observan comúnmente en el laboratorio quedan comprendidos dentro de los límites de 0° y 100° .

Los valores del ángulo de contacto a menudo son sumamente sensibles a las impurezas. Basta tocar con un dedo un portaobjeto de microscopio para que el ángulo de contacto del agua en él ascienda de 0° quizá hasta 50° . Se pueden originar variaciones de igual magnitud modificando la humedad relativa del aire. Hay además ciertas histéresis de la humectación. Esto denota, por ejemplo, que los ángulos de contacto formados con una superficie sólida por una gota que va deslizándose sobre esa superficie, son diferentes por delante y por detrás de la gota. Con todo, a pesar de su defectuosa reproducibilidad, los ángulos de contacto son importantes en las investigaciones de Física y muy útiles para entender la imbibición y fenómenos similares.

MEDICION DE ANGULOS DE CONTACTO.

Se emplean los siguientes métodos:

1. Se proyecta la sombra de una gota sobre una pantalla, y con un transportador se mide el ángulo de contacto.
2. Se miden el volumen de la gota y el radio de su base, o bien se miden dicho radio y la altura de la gota y se calcula el ángulo de contacto. Claro que cuando mayor sea el radio de la base en comparación con el volumen de la gota, tanto menor será θ .
3. Se sumerge parcialmente una lámina sólida en un líquido, y luego se inclina hasta la superficie del líquido quede plana junto a la línea de contacto entre el aire, el líquido y el sólido. La inclinación de la lámina es entonces igual a .

IMBIBICION Y EXTENSION

El grado de imbibición y extensión es modificado tanto por la tensión de superficie como por el tamaño del ángulo de contacto.

El ascenso del líquido en el tubo capilar está regido por la ecuación:

$$\gamma = 1/2 h d g r \quad \text{o} \quad h = \frac{2\gamma}{g d r}$$

sólo mientras el ángulo de contacto es cero. En general el ascenso en el tubo capilar es:

$$h = \frac{2\gamma_r \cos \theta}{gdr}$$

Cuando $\theta = 0$ entonces $\cos \theta = 1$ y resulta la primera ecuación. Si $\theta = 90^\circ$, $\cos \theta = 0$, el líquido no sube ni baja en el tubo capilar. Si, $\theta > 90^\circ$, $\cos \theta$ es negativo y el menisco en un tubo capilar esta situado por debajo del plano del nivel del líquido. Este fenómeno se ve claramente cuando se introduce en mercurio un tubo capilar de vidrio.

La ecuación:

$$h = \frac{2 \gamma \cos \theta}{g d r}$$

indica que el ascenso en el tubo capilar es mayor cuando mayor es el coseno de θ (esto es, cuando menor es θ), y cuando mayor es la tensión de superficie γ . También la extensión de gotas sobre cuerpos sólidos es tanto mayor cuando menor es θ , pero aumenta cuando disminuye γ . Se entenderá fácilmente la relación inversa entre extensión y la tensión de superficie si de consideran las clases de energía que participan en la extensión. Se cree generalmente que cuando $\theta = 90^\circ$, las propiedades del sólido no influyen en los fenómenos de extensión. En este caso sólo dos fuerzas modifican la forma de la gota sobre una superficie sólida horizontal. La fuerza de la gravedad propende a desviar el centro de la gravedad de la gota; esto es: a dar a la gota la forma más plana posible. Por otra parte, la tensión superficial opera de tal suerte que la superficie sea lo más pequeña posible; a saber: da a la gota forma se miesférica, ya que la esfera tiene menor área que cualquiera otra forma de igual volumen. La forma real de la gota depende de la relativa magnitud de estas fuerzas antagónicas, y cuanto

menor es la tensión de superficie tanto más plana es la gota.

En términos generales, los ángulos de contacto son más importantes que la tensión de superficie en lo que atañe a la imbibición y a la extensión. El agua retrocede de la piel del suero humano; la lluvia se escurre de la lana de las ovejas; los patos no se hunden en el agua. Todos estos fenómenos y muchos otros similares se deben a los crecidos ángulos de contacto entre el aire, el agua y la piel grasosa, la lana o las plumas. Cuando no son muy activas las glándulas sebáceas, es necesario el engrasamiento adicional. Los nadadores que hacen largas travesías se cubren antes la piel con espesa capa de grasa. Una de las operaciones más importantes en la industria del cuero en su impregnación con gras. Es una industria importante la fabricación de telas hidrófobas.

En muchos casos conviene la penetración de agua en poros e intersticios. Entonces el coseno de θ debe de ser grande esto es: el ángulo θ debe de ser lo más pequeño posible. A veces se consigue esto mediante previo acondicionamiento de la superficie sólida que se ha de humedecer. En litografía, en el método de flotación para concentrar minerales y en otras operaciones industriales se aprovecha este medio. Otras veces el líquido contiene sustancias añadidas que le dan mayor potencia humectante. Según se dijo el jabón tiene esta propiedad que le hace útil para el lavado.

Las sustancias que disminuyen el ángulo de contacto se denominan agentes humectantes. La mayor parte de estos compuestos reducen también la tensión superficial del agua y, por consiguiente, tienen actividad superficial. Los campos de acción de los agentes de actividad superficial, de los agentes humec-

tantes y de los emulsificantes tienen zonas comunes.

En galvanoplastia se emplean agentes de actividad superficial, que se disuelven en el baño para evitar revestimientos irregulares. Si faltan esos agentes, las burbujas de hidrógeno quedan adheridas por algún tiempo al depósito, y cuando escapan dejan depresiones. Los agentes de actividad superficial permiten que el líquido penetre entre la burbuja y el sólido, la burbuja asciende en cuanto se forma y no deja depresión alguna.

Los agentes humectantes ordinarios son jabones o compuestos saponáceos.

La rapidez de la imbibición y la extensión se puede medir directamente esto es: sin que sea necesario recurrir a tensiones de superficie y ángulos de contacto. A continuación se describen brevemente tres de los métodos que se emplean para hacer tales mediciones:

1. En la industria papelera se deposita una gota de agua, de tinta para imprenta o de otro líquido sobre una hoja de papel, y se registra el tiempo que tarda la gota en desaparecer en el papel.
2. En las industrias papelera y textil se extiende una hoja de papel o un trozo de tela sobre la superficie del líquido, y se deja que este ascienda libremente en la membrana porosa, o bien se introduce por la fuerza en ésta mediante presión hidrostática. Se toma nota del tiempo que necesita el líquido para llegar hasta el lado superior de la membrana.

3. En la industria textil, el método usual para determinar la rapidez de imbibición aprovecha la fuerza o presión ascendente del aire encerrado en los poros de las telas. Se llena con el líquido una probeta de vidrio y se introduce en ella una madeja atada por un extremo a un trozo de metal. Los espacios comprendidos entre las fibras contienen aire, de suerte que la madeja queda en posición vertical lastrada por el trozo de metal y mantiene en tensión el hilo con que está atada al mismo. Cuando el líquido a desalojado bastante aire, la madeja se hace más pesada que el líquido y se hunde. Se determina el tiempo que transcurre entre el momento de la inmersión y aquel en el que se hunde la madeja. Cuanto mayor es la potencia humectante del líquido, menor tiempo se necesita para que se efectúe la sumersión, y más cortos son también los intervalos medidos por los métodos 1 y 2.

ESTRUCTURAS Y PROPIEDADES DE LOS AGENTES DE SUPERFICIE ACTIVA

Hay ciertas sustancias que, aun cuando estén presentes en concentración muy baja, tienden a concentrarse en la interfase entre el disolvente y alguna otra fase, ocasionando una reducción en la tensión superficial o interfasal entre las dos fases. Las sustancias que tienen esas propiedades se conocen con el nombre de agentes de superficie activa y su efecto se conoce como actividad superficial.

La reducción de la tensión superficial de un líquido puede tener efectos prácticos convenientes. Por ejemplo: puede permitir que un líquido haga espuma fácilmente o que moje la superficie de los cuerpos sólidos más completamente. La reducción de la tensión interfasal entre dos líquidos inmiscibles facilita su emulsionamiento. La reducción en la tensión interfasal entre un sólido y un líquido ayuda considerablemente a lograr la suspensión del sólido en el líquido o permite que el sólido se moje por un líquido y no por otro.

La actividad de superficie se ha estudiado muy extensamente en los sistemas acuosos, y la mayoría de los agentes activos superficiales son sustancias hidrosolubles. Sin embargo, la actividad superficial puede aparecer también en soluciones no acuosas, como, por ejemplo, en el caso del ácido oléico, que reduce la tensión superficial de los aceites de hidrocarburos.

CARACTERES GENERALES.

En general, la mayoría de los agentes tensoactivos están

compuestos de moléculas predominantemente no polares, pero que contienen cuando menos un grupo o sector molecular de polaridad relativamente elevada. Cuando se colocan en un disolvente polar, por ejemplo, el agua, la parte polar o hidrófila de esta molécula tiende a disolverse, mientras que el grupo no polar, hidrófobo o lipófilo, resiste la disolución. Si la tendencia disolvente del grupo hidrófilo es lo bastante fuerte, toda la molécula será arrastrada a la disolución a pesar de la resistencia de su parte hidrófoba. Si una molécula de esta clase llega hasta la interfase aire-agua, su parte hidrófoba penetrará en la fase gaseosa de baja polaridad, aun cuando el grupo hidrófilo reprima esta tendencia. El resultado de esto es que las moléculas del agente tensoactivo se orientan en la interfase de modo que sus grupos hidrófobos se insertan en la fase gaseosa y sus partes hidrófilas permanecen en el líquido. Este fenómeno se denomina adsorción positiva. Grupos característicos no polares y polares que se hallan en los agentes de actividad superficial aparecen en la tabla III.

Los métodos para enlazar los grupos no polares y polares para formar una molécula de un agente tensoactivo son numerosos. Las estructuras más comúnmente usadas son las siguientes:

a) Enlace directo, como en los ésteres sulfúricos, n-alquílicos, ácidos sulfónicos alquílicos y bencenosulfonatos alquílicos.

b) Enlace mediante un grupo éster. El grupo hidrófobo tiene un carboxilo o un hidroxilo alcohólico y el grupo polar está fijo en una estructura intermedia que tiene también un hidroxilo o un carboxilo. Estos últimos grupos están esteri-

TABLA III. Algunos grupos característicos no polares y polares hallados en los agentes tensoactivos.

Grupos no polares	Grupos polares
<p>a. Alquilos de cadena recta de 8 a 18 o más átomos de carbono.</p> <p>b. Alquilos de 3 a 8 átomos de carbono.</p> <p>c. Núcleos aromáticos (benceno, naftaleno).</p> <p>d. Propeno, isobuteno y algunos de los isómeros de penteno y hexeno que pueden polimerizarse a un grado bajo produciendo cadenas con ramas de monoolefinas de 8 a 20 o más átomos de carbono.</p> <p>e. Hidrocarburos de petróleo en la clase de 8 a 20 o más átomos de carbono.</p> <p>f. Alcoholes superiores e hidrocarburos superiores.</p> <p>g. Acidos de la colofonia</p> <p>h. Terpenos y alcoholes terpénicos.</p> <p>i. Grupos de polioxipropileno.</p>	<p>a. Grupo hidroxilo.</p> <p>b. Grupo carboxilo</p> <p>c. Grupos de sales metálicas.</p> <p>d. Grupo aldehído.</p> <p>e. Esteres sulfúricos.</p> <p>f. Grupos de sulfatos metálicos.</p> <p>g. Grupo sulfónico.</p> <p>h. Grupos de sulfonatos metálicos.</p> <p>i. Esteres fosfóricos</p> <p>j. Grupo nítrico.</p> <p>k. Grupo amino.</p> <p>l. Grupo éter.</p> <p>m. Halógenos .</p> <p>n. Grupo ceto.</p> <p>o. Grupo polioxietileno.</p>

ficados con su contraparte en la cadena hidrófoba.

c) Enlace mediante un grupo aminoácido.

d) Enlace mediante un grupo éter, muy común en la serie no iónica.

e) Enlace mediante dos o más grupos intermedios: el éster éter-amida son combinaciones que se encuentran frecuentemente.

Las magnitudes relativas de las partes hidrófila e hidrofoba de una molécula de un agente tensoactivo tienen gran influencia en su modo de actuar en solución. Por ejemplo: si el grupo hidrófilo domina la molécula, entonces el compuesto se disuelve fácilmente en agua y tiene poca tendencia a orientarse en la superficie; es decir; tiene baja actividad superficial. Por ejemplo, las sales alcalinas de los ácidos alifáticos de menos de 10 átomos de carbono son muy solubles en agua y sus soluciones tienen poca tendencia a hacer espuma, y tampoco tienen otras características del jabón. Las sales de los ácidos que contienen más de 20 átomos de carbono son casi insolubles en agua, y sus soluciones tampoco producen espuma ni se parecen al jabón. La figura 5 ilustra el equilibrio hidrófilo-lipófilo del estearato de sodio.

La relación cuantitativa entre el grado de adsorción en la superficie y la reducción de tensión superficial fue calculada por Gibbs empleando métodos termodinámicos. Para soluciones diluidas la ecuación de Gibbs puede aparecer como sigue:

$$T_2 = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{dy}{dc}$$

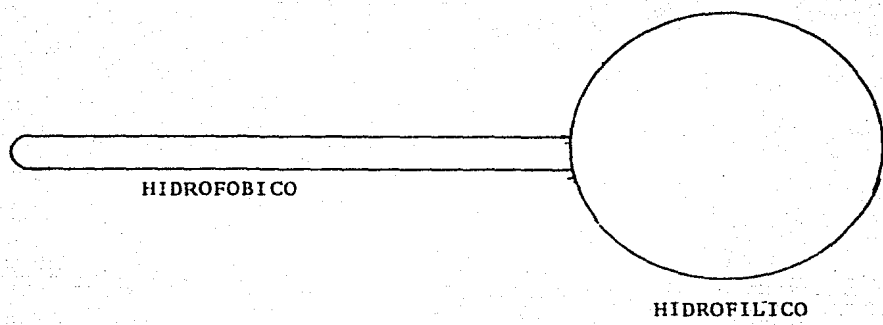
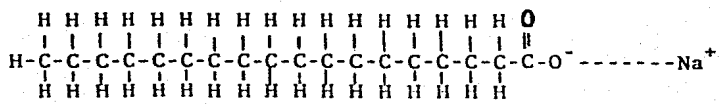


FIG. 5 Esquema del Equilibrio hidrofílico-hidrofóbico del Estearato Sódico.

en que T_2 es la concentración en la capa superficial, c es la concentración en el líquido, R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, y dy/dc es el cambio de concentración de la sustancia en el líquido.

MISCELAS.

A niveles bajos de concentración, las moléculas del agente tensoactivo reaccionan como entidades aisladas y son absorbidas positivamente en una interfase. Al pasar de cierta concentración crítica, las moléculas del agente tensoactivo no pueden ya ser adsorbidas en la interfase y comienzan a concentrarse en el interior del líquido formando aglomerados sumicroscópicos, que se conocen con el nombre de micelas. La dimensión de estas micelas se mide en milimicras (m) y están compuestas de 50 a 150 moléculas poco más o menos. Están dispuestas en forma que protegen a los grupos hidrófobos de la fase acuosa y son de forma esférica, laminar o de filamento.

Se entiende por concentración crítica micelas la concentración del agente tensoactivo en que comienzan a formarse micelas. Cuando se alcanza esta concentración (en el intervalo de 0.05-0.10% para la mayoría de los agentes tensoactivos), la tensión superficial de un líquido ya no disminuye más (véase la fig. 6). La concentración crítica micelar se eleva a medida que se reduce la longitud de la cadena de carbonos del grupo hidrófobo o a medida que la polaridad o grado de ionización del grupo hidrófilo aumenta. También se eleva muy rápidamente al subir la temperatura. En algunos surfactantes no se forman micelas en ninguna concentración al pasar de cierta temperatura. Esta temperatura es de 80°C para numerosos jabones y es la propiedad principal en que se cree residen las acciones características de los detergentes y de la acción solubilizante de los agentes tensoactivos.

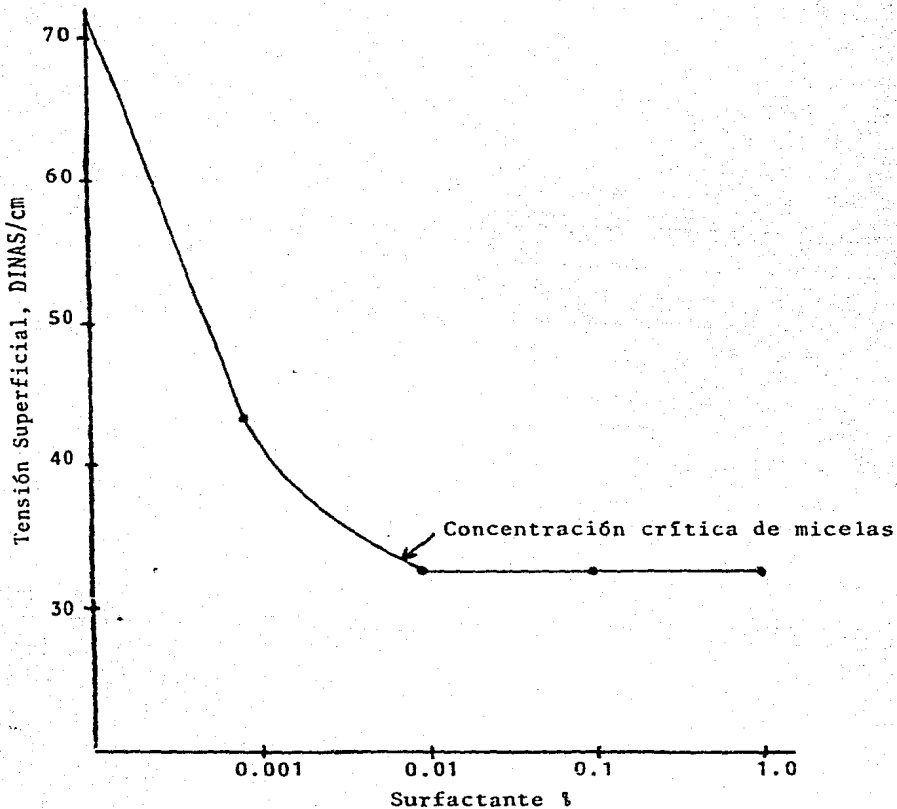


FIG. 6 Reducción de la Tensión Superficial por un surfactante típico en agua. Notese la concentración micelar crítica del agente tensoactivo.

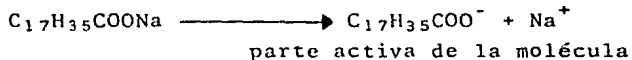
CLASIFICACION DE LOS AGENTES TENSOACTIVOS

Los agentes tensoactivos se han clasificado basandose en su uso, sus propiedades físicas o su estructura química. Ningún sistema es perfectamente satisfactorio. En este capítulo se estudiarán los agentes de actividad de superficie basandose principalmente en su estructura química.

Schwartz y Perry (6) han ideado el sistema más completo de clasificación de los agentes de superficie activa. La clasificación que aparece en la tabla IV es una modificación de la presentada por estos autores. Se presentan cuatro divisiones: Agentes aniónicos, catiónicos, no iónicos y los agentes anfotéricos.

AGENTES TENSOACTIVOS ANIONICOS.

Se ionizan en el agua y la parte esencial o activa de su molécula es el anión. Este tiene carga negativa y emigra hacia el ánodo o polo positivo cuando se halla en solución. El esterato de sodio es un ejemplo excelente de un agente tensoactivo aniónico. Se disocia así:



AGENTES TENSOACTIVOS CATIONICOS.

Estos también se ionizan en el agua, y la parte activa de su molécula es el catión, el cual con su carga positiva emigra hacia el cátodo o polo negativo cuando se halla en solución. El bromuro de cetiltrimetilamonio es un ejemplo excelente de

TABLA IV. Clasificación de los agentes tensoactivos.

I. AGENTES ANIONICOS.

A. Jabones

1. Jabones alcalinos (Estearato de Sodio)
2. Jabones Metálicos (Estearato de Aluminio)
3. Jabones de aminas
4. Jabones de colofonia

B. Esteres sulfúricos compuestos sulfatados

1. Alcoholes sulfatados (Lauril sulfato de sodio)
2. Aceites sulfatados

C. Derivados del ácido sulfónico (compuestos sulfanados)

1. Sulfonados alcánicos
2. Sulfonados aromáticos alquílicos (Bencen Sulfonato de Sodio).

II. AGENTES CATIONICOS

A. Sales de aminas simples

B. Compuestos de amonio cuaternario

C. Aminoamidas e imidazolinás

III. AGENTES NO IONICOS

A. Enlace de éter (Polioxido de Etileno)

B. Enlace de éster

C. Eter-ésteres (Lauril Ester de Oxido de Etileno)

IV. AGENTES ANFOTERICOS

A. Grupos amino y carboxílicos

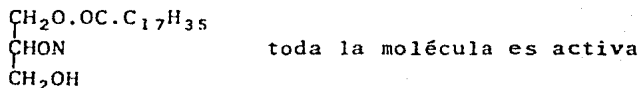
B. Grupos amino y de éster sulfúrico o sulfónicos.

agente catiónico. Se disocia como sigue:



AGENTES TENSOACTIVOS NO IONICOS.

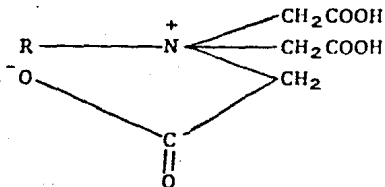
Estos no se ionizan y carecen de carga eléctrica. Su actividad reside en la molécula entera. Un ejemplo de un agente de esta índole es el monoestearato de glicerilo.



AGENTES TENSOACTIVOS ANFOTERICOS.

Eran relativamente desconocidos hace pocos años pero están aumentando en importancia. Contienen cuando menos un grupo hidrófilo catiónico y cuando menos un grupo hidrófilo aniónico. Los grupos hidrófilos aniónicos y catiónicos pueden estar en igual número (anfólitos equilibrados), o uno u otro pueden estar en mayor número (anfólitos desequilibrados). Pueden tener una carga positiva o negativa o ser esencialmente neutros, según sea el pH de la solución. Estas sustancias tensoactivas muestran propiedades catiónicas en solución ácida y propiedades aniónicas en solución alcalina. En solución neutra o casi neutra, aunque la sustancia anfóptica es electroquímicamente no iónica, posee una singular combinación de propiedades aniónicas, catiónicas y no iónica. Ejemplos de esta clase de agentes tensoactivos son los ácidos alquilamínicos superiores. A continuación aparece un ejemplo de una de estas

estructuras:



AGENTES ANIONICOS

Los agentes tensoactivos aniónicos más importantes obran por medio de tres grupos hidrófilos: carboxilo, éster sulfúrico y grupo sulfónico. Los esteres fosfóricos, aunque no se usan mucho actualmente, se espera que aumenten en importancia en un futuro no lejano.

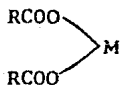
Jabones. Los jabones son los más antiguos y mejor conocidos agentes de actividad superficial aniónicos. Son sales de ácidos grasos de cadena larga. La mayoría de los jabones se preparan por saponificación de mezclas de ácidos grasos de aceites y grasas naturales, ácidos que se hallan en forma de triglicéridos. Otros se preparan con un solo ácido graso, como el ácido laurico del aceite de coco. Los jabones alcalinos se preparan usando bases monovalentes, mientras que los jabones metálicos se elaboran con bases polivalentes. Otra clase de jabones que son importantes en la preparación de recetas en farmacia son los jabones de aminas y los jabones de colofonia.

Jabones alcalinos. Los jabones alcalinos se preparan utilizando ácidos grasos que contienen entre 12 y 18 átomos de carbono y con las bases monovalentes de sodio, potasio y amonio. Estos jabones, que tienen la fórmula general RCOOM (en que R es la longitud de la cadena de hidrocarburo y M es el catión monovalente), son de naturaleza hidrófila y, por tanto, hidrosolubles.

Si la cadena de hidrocarburo contiene menos de 12 carbonos, la parte no polar es demasiado débil para compensar la acción polar fuerte del componente alcalino. Estos compuestos son demasiado hidrófilos y resultan de poco valor como surfactantes. Si la cadena de hidrocarburo contiene más de 18 átomos de carbono, la parte no polar es demasiado fuerte para formar una molécula equilibrada. Estos compuestos son demasiado hidrófobos y no funcionan como agentes tensoactivos.

Los jabones alcalinos tienen varias propiedades desventajosas en su uso práctico. Una de las más serias es su sensibilidad al agua dura; es decir: su falta de tolerancia cálcica. Son también muy alcalinos, con un pH en la vecindad de 10. Los jabones alcalinos se alteran a elevadas temperaturas; las micelas del jabón se disgregan y la solución coloidal se convierte en solución verdadera. Esto reduce marcadamente su actividad en la interfase.

Jabones metálicos. Aún cuando teóricamente cualquiera de los iones polivalentes es capaz de formar jabones que tengan actividad de superficie los jabones de magnesio, calcio, cinc, aluminio y plomo son los más importantes en la farmacia. La estructura general de esta clase de jabones es:



en que la R representa una cadena de hidrocarburo de 12 a 18 átomos de carbono y M representa un metal polivalente.

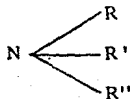
Los jabones metálicos, a causa de que contienen dos o más grupos de hidrocarburos no polares son hidrófobos; esto es: son insolubles en agua y solubles en aceite. En farmacia es usual, cuando se necesitan jabones metálicos, formarlos por reacción química in situ durante la preparación del producto. El ejemplo más común es la reacción entre el hidróxido de calcio del agua de cal y el ácido oléico del aceite de oliva para producir oleato de calcio en linimentos de calamina y productos similares.

Jabones de aminas. Las aminas orgánicas son bases que se combinan fácilmente con los ácidos para formar jabones de grados variantes de solubilidad en el agua y disolventes orgánicos. Los jabones de aminas resultantes varían en consistencia desde

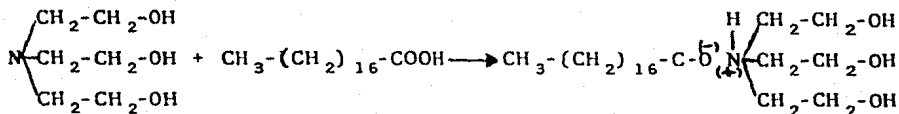
un líquido ligeramente viscoso hasta un material céreo relativamente duro, según sea la amina y el ácido graso usados.

Los jabones de aminas se forman con la reacción de aminas y ácidos grasos en proporciones teóricas. La reacción es de adición y tiene lugar sin separación de agua. Únicamente los ácidos grasos libres pueden saponificarse con aminas orgánicas, y no es posible hacer jabón directamente en una amina y una sustancia grasa no hidrolizada. Los jabones se forman frecuentemente in situ en la preparación de productos farmacéuticos.

Los jabones de aminas son sales de varias aminas sustituidas que tienen la fórmula general:

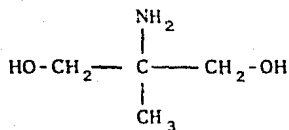
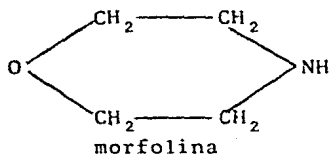


en la que R, R' y R'' pueden ser hidrógenos o diversos grupos orgánicos. La amina más usada para preparar estos jabones es la trietanolamina comercial, que es una mezcla de monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina. A continuación se ilustra la reacción que tiene lugar en la preparación de un jabón de trietanolamina y ácido esteárico:



trietanolamina ácido esteárico estearado de trietanolamónio

Una amina cíclica muy importante que se usa en la preparación de jabones es la morfolina. Otro compuesto muy útil, pero más complejo, que se emplea en la preparación de jabones es el 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol.

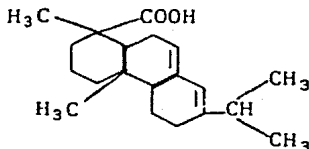


2-amino-2-metil-1,3propanodiol

Los jabones de aminas, como los jabones alcalinos, no tienen tolerancia al calcio. No son tan alcalinos como los jabones de álcalis (su pH es aproximadamente de 8) y no son tan sensibles a la

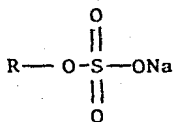
temperatura. La mayoría de los jabones de aminas tienen mejor equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) que los jabones de álcalis.

Jabones de colofonia. Otro grupo importante de surfactantes aniónicos está formado por los jabones elaborados con ácidos de colofonia. Esta contiene ácido abiético:

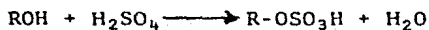


y otros ácidos que son isómeros del mismo. Los jabones sódicos de la colofonia tienen muchas de las desventajas de los jabones derivados de sustancias grasas. Sin embargo, la colofonia puede modificarse por hidrogenación, deshidrogenación o polimerización, y los derivados resultantes del ácido abiético son notablemente mejores (7).

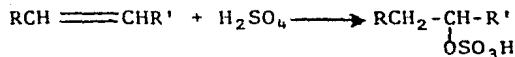
Esteres del ácido sulfúrico (compuestos sulfatados). La fórmula general de estos compuestos es RSO_4H . El azufre está ligado al carbono por medio de un oxígeno intermedio. Los sulfatos usados son generalmente los de las sales alcalinas, principalmente sodio. La estructura general de los agentes tensoactivos sulfatados es la siguiente:



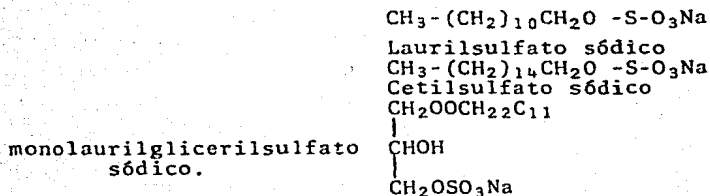
Los agentes tensoactivos sulfatados se forman por la reacción de un alcohol con ácido sulfúrico:



o por adición de ácido sulfúrico en una doble ligadura (Enlace olefínico)



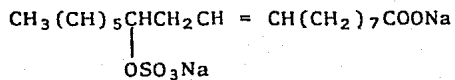
Alcoholes sulfatados. Los alcoholes grasos sulfatados fueron los primeros agentes tensoactivos que alcanzaron importancia comercial. Fueron la primera fuente importante de agentes aniónicos que tenían algún grado de tolerancia cálcica. Ejemplos de alcoholes sulfatados son el laurilsulfato sódico, el cetilsulfato sódico y el monolaurilglicerilsulfato sódico.



Aceites sulfatados. Los aceites sulfatados, erróneamente llamados aceites sulfonados, son los agentes tensoactivos sintéticos más antiguos.

Los primeros aceites sulfatados se elaboraron aproximadamente en 1850 con clases no comestibles de aceite de oliva. Se usaban en la fabricación de textiles. Hoy se usan aceites sulfatados de ricino, de oliva, de semilla de té, de pie de buey, de semilla de algodón, de colza, maíz y arros.

Uno de los aceites sulfatados más conocidos es el aceite para rojo turco. Se obtiene tratando el aceite de ricino con ácido sulfúrico; éste reacciona principalmente con el hidroxilo libre del residuo de ácido ricinoléico en el triglicérido, formándose entonces la sal de sodio. La reacción no se detiene con la sulfatación del grupo hidroxilo, sino que puede continuar hasta la sulfatación de la doble ligadura. En el aceite para rojo turco está presente una cantidad apreciable de sal del ácido ricinoleico sulfatado.

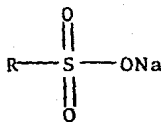


Compuestos diversos. Hay muchos tipos de compuestos sulfatados además de los alcoholes y aceites esterificados por el ácido sulfúrico. Está fuera de los límites de este trabajo hacer una descripción detallada de ellos, pero debe mencionarse que en los grupos de ésteres y ácidos, amidas, olefinas y éteres hay compuestos sulfatados con actividad de superficie que se hallan en el comercio.

Los surfactantes sulfatados tienen reacción casi neutra y son estables en un amplio intervalo de pH. Algunas de estas sustancias se hidrolizan en solución al estar almacenadas y acidificarse. Todas se equilibran en el lado hidrófilo.

Derivados del ácido sulfónico. (compuestos sulfonados). La fórmula general de estos compuestos es RSO_3H . El azufre está directamente unido al carbono; no hay el oxígeno intermedio de los compuestos sulfatados.

Su estructura general es la siguiente:

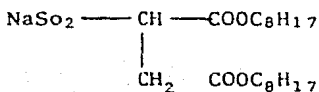


que en R varía de C_8 a C_{20} , o aún más alta. Un ataque mucho más fuerte de la molécula es necesaria

rio para producir el enlace directo de los sulfonados que en la producción de los sulfatos. La sulfonación debe realizarse con ácido sulfúrico fumante, trióxido de azufre o ácido clorosulfónico.

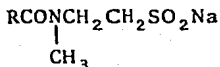
Sulfonados alcánicos. Hay muchos tipos estructurales de ácidos sulfónicos alcánicos disponibles para usarse como agentes tensoactivos. La clase que tiene más aplicaciones es aquella en que hay un enlace intermedio entre el grupo sulfónico y el grupo hidrofóbico. Estos enlaces intermedios pueden ser un éster, una amida u otros grupos.

Un miembro importante de esta clase es el dioctilsulfosuccinato sódico. Este es un ejemplo de un enlace intermedio representado por un grupo éster:

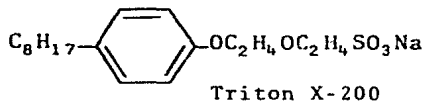


Dioctilsulfosuccinato sódico

Compuestos importantes en que un grupo amida forma el enlace intermedio son los derivados de la N-metilurina:



Ejemplos de estructura sulfonada con enlace intermedio de éter son los alquilarilsulfatos oxietilados, como el Triton X-200 (Rohm y Hass).

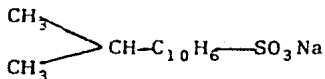


Alquilaromáticos sulfonados. Estos derivados sulfónicos han representado en años recientes más de la mitad del tonelaje total de agentes tensoactivos producidos anualmente en los Estados Unidos, y un solo producto comercial, el dodecilbencensulfonato de sodio (en realidad una mezcla en que el lado alquílico de una cadena tiene un promedio de 12 a 13 átomos de carbono), tiene prosi-ción preponderante, pues los fabricantes más importantes de jabón lo han adoptado como detergen-te en sus compuestos caseros para lavar.

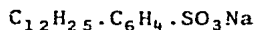
Los sulfonados aromáticos con un contenido mole-cular bajo, como el benceno o la naftalina, son demasiado hidrófilos para que tengan valor como agentes tensoactivos; pero si se agrega una cade-na lateral alifática al anillo aromático, o si el anillo no saturado se satura por hidrogena-ción, entonces se refuerza la parte no polar de la molécula y pueden prepararse gran variedad de compuestos sulfonados con actividad de superfi-cie. La longitud de la cadena lateral determina la fuerza de la parte no polar; pero la cadena lateral no puede ser tan ligera como las cadenas

de hidrocarburos usadas en los jabones o sulfatos, pues el anillo aromático lleva también algún peso como componente no polar.

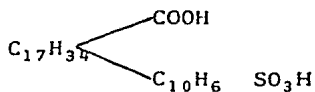
Ejemplos de sulfonados aromáticos alquílicos:



Isopropilnaftalenosulfonato sódico



Dodecilbencensulfonato de sodio



Acido Sulfonaftilesteárico

Todos los compuestos sulfonados toleran el calcio. Son hidrófilos en su carácter general.

AGENTES CATIONICOS

Los agentes tensoactivos catiónicos se usan para fines completamente distintos a los aniónicos. Su propiedad singular es su afinidad por varias superficies. Sus usos principales en la industria son como bactericidas, desinfectantes, emulsificantes, inhibidores de la corrosión y como agentes sua

vizadores e hidrorresistentes en textiles.

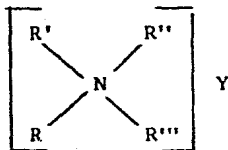
La mayoría de los surfactantes catiónicos son sales de amonio cuaternario (ampliamente usadas en farmacia), sales de aminas, aminoamidas e imidazolininas.

Sales simples de aminas. Las aminas grasas de cadena recta con 8 a 18 átomos de carbono son demasiado insolubles en el agua para que tengan utilidad práctica. Sin embargo, pueden formarse de estos compuestos sales solubles en ácidos, usualmente clorhidratos y acetatos. Estos compuestos tienen buenas propiedades humectantes, espumantes y detergentes. Un ejemplo de una de estas sustancias tensoactivas es el clorhidrato de octadecilamina, $C_{18}H_{37}NH_3Cl$.

Sales de amonio cuaternario. Estos agentes pueden formarse por alquilación o arilación de aminas grasas con cloruro de metilo, sulfato dimetólico, cloruro bencilico, etc. Son mucho más solubles en soluciones ácidas o básicas que las sales simples de aminas, y esta propiedad ha hecho que sus aplicaciones aumenten en la industria. Además de servir como emulsificantes, las sales de amonio cuaternario poseen actividad bactericida; así en un preparado puede servir con dos funciones.

Las sales de amonio cuaternario contienen un átomo de nitrógeno tetravalente, en el cual cuatro valencias están ocupadas por grupos orgánicos R, R', R'', R''', mediante enlaces covalentes. La

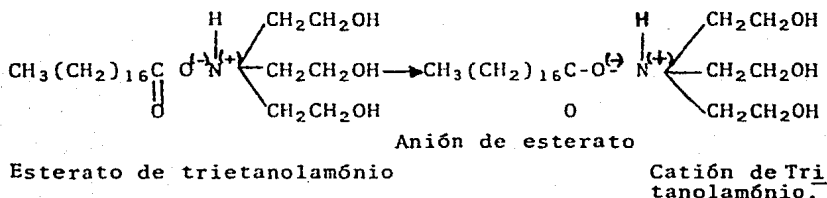
quinta valencia es de tipo iónico, y está enlazada al grupo ácido, Y. La fórmula típica es:



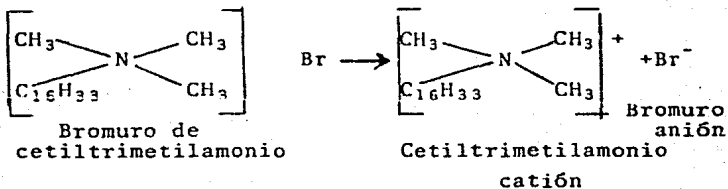
en que N es el núcleo de la parte polar; R representa la parte no polar (una cadena alifática larga de 8 a 16 átomos de carbono o una amida de ácido graso); R' puede ser un grupo alifático corto como un metilo, etilo o propilo; R'' puede ser un grupo aromático como un fenilo o bencilo; y R''' puede ser un grupo heterocíclico, como un radical de la piridina o piperidina. La Y representa un anión inorgánico u orgánico inferior, como un cloruro, bromuro o acetato. Debe comprenderse que los radicales típicos que se acaban de representar son muy generales y que no todas las sales de amonio cuaternario tienen fórmulas estructurales que posean todos los grupos representativos descritos por R', R'' y R'''. Por ejemplo, no todas las sustancias activas de esta clase necesitan poseer un radical aromático o un radical heterocíclico.

La presencia de un nitrógeno tetravalente es un agente de superficie activa no hace que el producto sea necesariamente catiónico. Únicamente si el grupo activo está enlazado al nitrógeno con un enlace no iónico, el grupo seguirá siendo ca-

tiónico al disociarse. Por ejemplo: un jabón aniónico de ácido graso de trietanolamina contiene un nitrógeno tetravalente; pero al disociarse, el grupo activo queda en el anión y el nitrógeno tetravalente forma parte del catión



Por otra parte el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), agente catiónico, se disocia de tal forma que tanto los grupos activos como el nitrógeno tetravalente están en el catión:

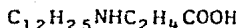


Un representante de esta clase de agentes de actividad de superficie es el cloruro de benzalconio de la Farmacopea. Entre los productos de este tipo están los siguientes: "Ceepryn" (Merrill), "Zephiran" (Winthrop), "Phemerol" (Parke-Davis), y "Quatresin" (Upjohn).

AGENTES TENSOACTIVOS ANFOTERICOS

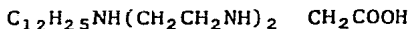
Aunque se conocen relativamente pocos compuestos nuevos de este tipo, algunos agentes tensoactivos anfotéricos interesantes han hecho su aparición en el mercado durante los últimos años. Se distinguen dos clases: los que contienen grupo amino y carboxílico y los que contienen con el grupo amino un grupo de éter sulfúrico o grupo sulfónico.

Grupos amino y carboxilo. Una de las pocas sustancias de esta clase se produce actualmente en escala comercial es la dodecilibetalaanina:

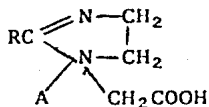


Este compuesto y sus homólogos se preparan por adición de una amina grasa a un éster acrílico e hidrolizando el éster aminocarboxílico resultante.

Schmitz (8) ha descrito que las propiedades de varios agentes tensoactivos anfotéricos que contienen como grupo ácido, un carboxilo ó un éster fosfórico, y nitrógeno no cuaternario como grupo básico. Se encontró que uno de los materiales tenía fuerte acción bactericida, es una sustancia que contiene tres grupos aminos y solamente uno carboxilo, y es consecuentemente un anfólito altamente desequilibrado. Su estructura es la siguiente:

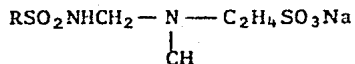


Entre los agentes tensoactivos anfotéricos más nuevos que contienen un núcleo heterocíclico se halla una serie de derivados de la imidazolina que tienen la estructura siguiente:



El grupo A puede ser un alquilo inferior, $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ ó $-\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}$. Productos de este tipo se han fabricado en escala comercial bajo el nombre de "Miranol" (Miranol Chemical Co.).

Grupo amino y éster sulfúrico o grupo sulfónico. Este grupo de agentes anfotéricos no es importante comercialmente. Un miembro de esta clase se ha formado por condensación de una alcanosulfonamida con formaldehído y metiltaurina. Tienen la siguiente estructura:



AGENTES NO IONICOS

Los agentes tensoactivos no iónicos son ahora el grupo más grande y que aumenta más rápidamente para fines distintos de la detergencia.

Hay varias razones para que esta clase de agentes tensoactivos hayan tenido gran aceptación. Los no iónicos toleran el calcio y son efectivos en un amplio campo de pH. Otro factor clave en este éxito es su amplio campo de propiedades físicas y sus numerosas y variadas aplicaciones. Casi todos los compuestos hidrófobos que tienen en su estructura un grupo carboxilo, hidroxilo, amida o amino con hidrógeno libre en el nitrógeno, pueden hacerse reaccionar con óxido de etileno para formar un agente tensoactivo no iónico. Además, las propiedades de cada compuesto pueden variar de modo considerable cambiando simplemente la proporción molar de óxido de etileno; es decir: pueden hacerse "a la medida" para aplicaciones determinadas.

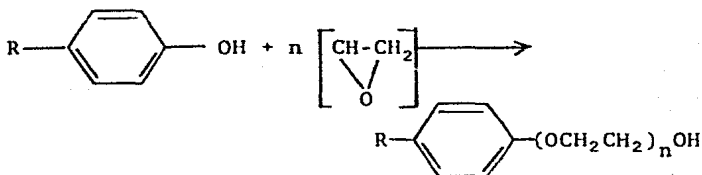
Los agentes no iónicos se clasifican según el enlace entre el grupo hidrófobo y el grupo hidrófilo, que puede ser enlace de éter, éster, éter-éster o amida.

ENLACES DE ETÉR.

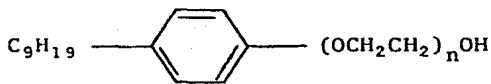
Un grupo grande de agentes tensoactivos no iónicos se forma por la reacción de un compuesto que contiene un hidrófilo hidrófobo (como un alcohol o un fenol) con cantidades variables de óxido de etileno. Puesto que éstos son productos poliméricos, puede ocurrir que los productos de dos fabricantes, que se suponen idénticos, difieran notablemente en pro-

propiedades y que los lotes diferentes del mismo fabricante varían también en este respecto.

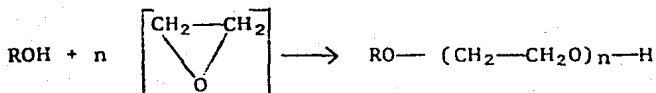
Una serie importante de agentes tensoactivos no iónicos en que los grupos hidrófilo e hidrófobo están unidos por enlace de éter, se basa en la condensación de óxido de etileno con fenoles alquílicos. Esta reacción puede representarse en la forma siguiente:



en la que n indica el número de grupos añadidos de polioxietileno. Agentes efectivos de esta clase se preparan con gran número de alquilfenoles condensados con 6 hasta 20 o más moléculas de óxido de etileno. Los fenoles pueden ser monoalquilados, dialquilados o polialquilados, y el número total de átomos de carbono de las cadenas laterales puede variar desde 5 hasta 18 o más. El núcleo aromático que contiene el hidroxilo fenólico puede ser benceno, naftaleno o difenilo. Una serie comercial importante de agentes tensoactivos representativa de esta clase son los derivados del monilfenol y pueden obtenerse bajo la marca registrada de "Igepal CO" (Antara). Tienen la estructura general siguiente:

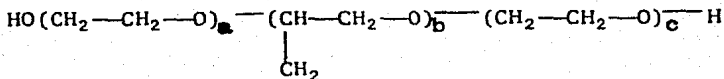


Otro grupo importante de sustancias tensoactivas no iónicas que poseen enlaces de éter es el preparado con alcoholes grasos de más de 8 átomos de carbono con 6 u 8, o más, moles de óxido de etileno. Esta reacción puede presentarse en la forma siguiente:



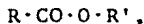
Los "Brijs" (Atlas Powder Co.) son de esta clase.

Un nuevo tipo de agente tensoactivo no iónico que se obtiene por adición de óxido de etileno a un glicol polipropilénico. La parte de la molécula de glicol sirve como base hidrófoba, y la adición del óxido de etileno le confiere propiedades hidrófilas. Estos éteres, conocidos con el nombre de "Plurónicos" (Wyandotte Chemicals Corp.), tienen la fórmula estructural siguiente:



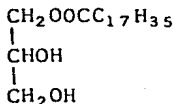
ENLACES DE ESTER.

La mayoría de los agentes tensoactivos no iónicos son ésteres representados por:



donde el oxígeno es el puente no iónico entre la parte no polar de la molécula. La parte no polar, R, es una cadena de ácido graso con 12 a 18 átomos de carbono. La parte polar, R', está representada por gran variedad de alcoholes polihídricos. Según la naturaleza del alcohol usado, es posible preparar agentes tensoactivos con moléculas predominantemente hidrófobas o hidrófilas.

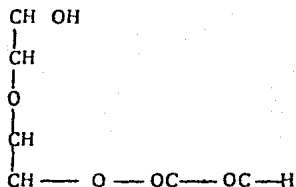
Un ejemplo típico de surfactantes no iónicos hidrófobos es el monoestearato de glicerilo:



En realidad, esta molécula es predominantemente hidrófoba en demasía, y con frecuencia da resultados poco satisfactorios como agente activo superficial.

Si la parte hidrófila del éster se aumenta escogiendo un alcohol con más grupos OH o un éter alcohólico polihídrico, podrá obtenerse un compuesto más equilibrado en que siga igual mente predominando el grupo hidrófobo.

Ejemplos de estas sustancias son los monoésteres de glicol dietilénico y de glicol propilénico. Un ejemplo de un agente tensoactivo no iónico hidrófobo bien equilibrado es el mono-laurato de dietilenoglicol:



Probablemente los grupos más usados de ésteres hidrófobos de ácidos grasos son los producidos por la deshidratación del sorbitol, denominados ésteres grasos de sorbitán, que se venden con los nombres comerciales de "Spans" y "Arlacels" (Atlas Powder Co.). Las reacciones de formación de estos compuestos son las siguientes:

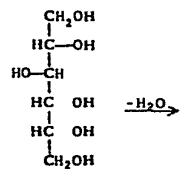
Los Spans y Arlacels contienen esencialmente ésteres parciales de ácidos grasos láurico, palmítico, esteárico y oleico y anhídrido de sorbitol (sorbitán). Los productos Span y Arlacel del mismo número (por ejemplo, Span 20 y Arlacel son de colores más claros.

ETER-ESTERES.

En la estructura de un Span, sólo algunos hidroxilos están esterificados; los otros han quedado sin reaccionar. Haciendo que éstos reaccionen con óxido de etileno se forman éter-ésteres que son predominantemente hidrófilo. Estos agentes tenso-activos no iónicos se denominan derivados polioxietilénicos de los ésteres grasos del sorbitán y tiene el nombre comercial de "Tweens" (Atlas Powder Co.).

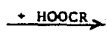
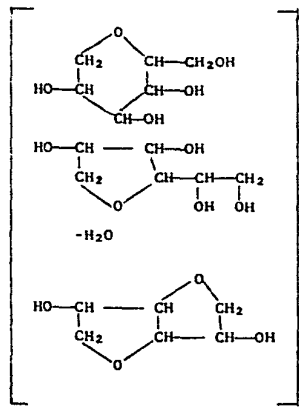
La derivación de un Tween de un éster graso del sorbitán se ilustra a continuación:

HEXITOL

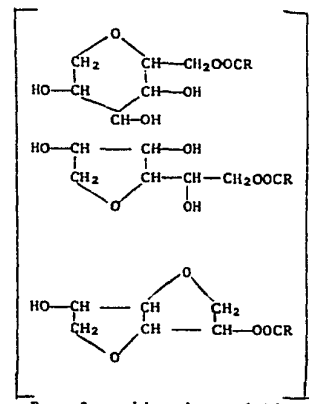


SORBITOL

HEXITANES Y HEXIDOS



ARLACEL O SPAN

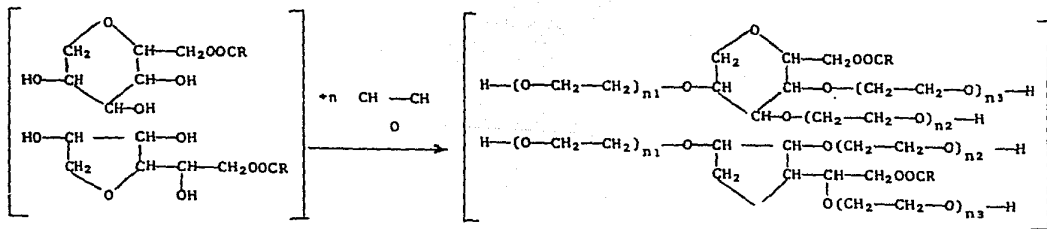


R = el residuo de un ácido graso de cadena larga.

ESTER GRASO DEL SORBITAN

TWEEN

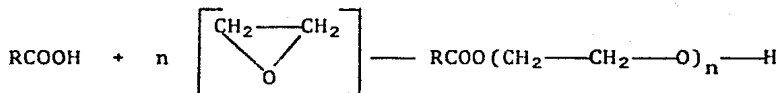
65



$n = n_1 + n_2 + n_3$

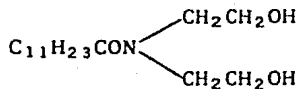
Los ésteres de los glicoles polietilénicos son también estructuras de éter-éster no iónicas. Según sea el número de moléculas de ácido graso combinadas con una molécula de glicol polietilénico, el número de polímeros de óxido de etileno y la naturaleza del ácido graso, el agente de superficie activa será predominantemente hidrófilo o hidrófobo. Por ejemplo: el monoestearato de polietilenoglicol 400 es hidrófilo, mientras que el diestearato de polietilenoglicol 400 es hidrófobo.

A los ésteres de glicol polietilénico algunos fabricantes dan la denominación de derivados polioxi-etilénicos de ácidos grasos. Estos éter-ésteres llevan el nombre de fábrica de "Myrjs" (Atlas Powder Co.). La reacción que ilustra su formación es como sigue:



ENLACES DE AMIDA.

Una serie de agentes no iónicos de mucho uso son las amidas derivadas de las alquilolaminas; por ejemplo: la dietanolamina. Un miembro típico de este grupo es la lauroildietanolamida:



Variando las partes hidrófobas e hidrófilas de las moléculas de este tipo, puede producirse gran variedad de agentes activos superficiales con propiedades diferentes.

EQUILIBRIO HIDROFILO - LIPOFILO

Las magnitudes relativas de las partes polar y no polar de la molécula de un agente tensoactivo influyen en forma considerable su uso. Numerosos investigadores han estudiado métodos para correlacionar los diversos grupos funcionales en la molécula de un agente tensoactivo y el uso de la sustancia. Probablemente la investigación que ha tenido más éxito en el problema ha sido la comunicada por Griffin, ⁽⁹⁾ que ha designado con el nombre de método del equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB). En esta Sección se describirán también otros métodos.

Método HLB. En este método se utiliza una escala arbitraria de valores como medida del equilibrio hidrófilo-lipófilo de los agentes de superficie activa. Usando esta escala, es posible relacionar las sustancias de esta clase con sus aplicaciones. En la tabla V, el HLB se relaciona con aplicaciones específicas; ⁽⁹⁾ cuanto más elevado es el HLB de un agente tensoactivo más hidrófilo es el agente.

El método original de Griffin para la determinación de los valores de HLB exigía un procedimiento tedioso y largo ⁽⁹⁾, pero más recientemente ha ideado Griffin una serie de ecuaciones que permiten el cálculo de los valores de HLB para cientos tipos de agentes no iónicos, como los ésteres grasos de alco-

holes polihídricos y sus derivados polioxi-
tilénicos de los alcoholes grasos.

(HLB traducido al español sería Balance
Hidrófilo-Lipófilo).

TABLA V. Intervalos del HLB y sus aplicaciones.

Intervalos	Aplicaciones
3-6	Emulsivos para agua en aceite
7-9	Humectantes
8 (1.5-3 prin- cipalmente.)	Antiespumantes
8-18	Emulsivos para aceite en agua
13-15	Detergente
15-18	Solubilizantes

El número del HLB para la mayoría de los éste-
res ácidos de alcoholes polivalentes como el
monoestearato de glicerilo, puede clacularse
con la fórmula:

$$HLB = 20 \left(1 - \frac{S}{A} \right)$$

en que S es el número de saponificación del
éster y A es el número de ácido del ácido gra-
so. El HLB del monoestearato de glicerilo pa-
ra el cual S = 161 y A = 198 es:

$$\text{HLB} = 20 \cdot 1 - \frac{161}{198} = 3.8$$

El número HLB de los ésteres grasos en los que es difícil obtener datos numéricos para una buena saponificación, como, por ejemplo, el sorbitol polioxietilénico derivado de la cera de abejas y de la lanolina, pueden calcularse con la fórmula:

$$\text{HBL} = \frac{E + P}{5}$$

en que E es nuevamente el porcentaje de peso de óxido de etileno.

Las ecuaciones mencionadas no pueden usarse para los agentes tensoactivos iónicos o no iónicos si contienen óxido de propileno, óxido de butileno, nitrógeno, azufre, etc. Ni tampoco en los numerosos emulsivos naturales. Para estas sustancias, debe usarse el método original de Griffin.

Un método sencillo para obtener un valor aproximado del HLB consiste en observar la solubilidad en agua del agente.⁽¹⁰⁾ Véase tabla VI.

Los valores de HLB en algunos agentes tensoactivos comúnmente usados aparecen en la tabla VII.

TABLA VI. Cálculo aproximado de los intervalos de HLB por la hidrosolubilidad

Reacción en el agua	Intervalo de HLB
No se dispersa en el agua	1-4
Mala dispersión	3-6
Dispersión lechosa después de agitación vigorosa	6-8
Dispersión lechosa estable (parte sup. casi translúcida)	8-10
Dispersión de translúcida a transparente	10-13
Solución transparente	>13

Es decir, que el sistema HLB le permite asignar un número al ingrediente o combinación de ingredientes que se desea emulsificar y entonces seleccionar un emulsificante o mezcla de emulsificantes que tengan ese mismo número.

Al menos, este es el principio en el cual se basa el sistema. En la práctica, desafortunadamente, la tarea nunca es fácil. Pero el sistema HLB sí provee una guía útil, una serie de señales que guían a través de canales donde virtualmente no existen otro tipo de señales.

Antes de poder usar el sistema HLB, se debe

establecer algún sistema de evaluación para su emulsión "satisfactoria".

En el sistema HLB, a cada emulsificante se le ha asignado un valor numérico dependiendo del tamaño y fuerza de los grupos hidrófilos y lipófilos. Cuando dos o más emulsificantes se mezclan, el HLB resultante de la mezcla es fácilmente calculado. Es decir, si tuvieramos una mezcla de 70% de Tween 80 cuyo HLB-15 y 30% de Span 80 cuyo HLB-4.3. El cálculo será

$$\begin{array}{rcl} \text{Tween 80} & 70\% \times 10.5 & = 10.5 \\ \text{Span 80} & 30\% \times 4.3 & = \underline{1.3} \\ \text{HLB de la mezcla} & & 11.8 \end{array}$$

El HLB de un emulsificante está relacionado con su solubilidad. Así, un emulsificante teniendo un HLB bajo tenderá a ser ole-soluble, y uno teniendo un alto HLB tenderá a ser acuo-soluble, aunque dos emulsificantes pueden tener el mismo valor de HLB y sin embargo mostrar diferentes características de solubilidad.

La tabla VII ofrece alguna idea de los valores de HLB requeridos para emulsiones aceite/agua de varios aceites y cera. De estos valores, se pueden calcular los valores de HLB requeridos para mezclas de estos aceites y ceras, cada componente contribuyendo con su

parte en la mezcla.

TABLA VII. Valores de HLB de algunos agentes tensoactivos.

Agente	HLB
Sorbitán, trioleato (Span 85)	1.8
Sorbitán, triestearato (Span 65)	2.1
Sorbitán, sesquioleato (Arlacel 83)	3.7
Monoestearato de glicerilo	3.8
Sorbitán, monoestearato (Span 60)	4.7
Sorbitán, monopalmitato (Span 40)	6.7
Sorbitán, monolaurato (Span 20)	8.6
Eter laurílico de polioxietileno (Brij 30)	9.5
Monoesterato de glicol polietilénico 400	11.6
Oleato de trietanolamina	12.0
Monolaurato de glicol polioxietilénico 400	13.1
Monoestearato de sorbitán polioxietilénico (Tween 60)	14.9
Monooleato de Sorbitán Polioxietilénico (Tween 80)	15.0
Monolaurato de sorbitán polioxietilénico	16.7
Estearato de polioxilo 40 (Myrj 52)	16.9
Oleato de sódio	18.0
Oleato de potásio	20.0
Laurilsulfato sódico	40.0

Por ejemplo, supongamos que se está haciendo una emulsión aceite/agua de un lubricante textil, y el producto tuviera:

30% espíritus minerales, 50% aceite de semillas de algodón y 30% parafina clorada. El HLB requerido de la combinación puede ser calculado como sigue:

Espíritus minerales	30% XHLB
	Req. 14 = 4.2
Aceite de semillas de algodón	50% XHLB
	Req. 6 = 3.0
Parafina Clorinada	20% XHLB
	Req. 8 = 1.6
HLB estimado del Sistema Emulsificante - - - 8.8	

Se deben comprobar estos valores estimados con unas pruebas exploratorias, por ejemplo, de 8-10, las combinaciones de emulsificantes que den este margen probablemente les darán los mejores resultados.

El número HLB para la mayoría de los emulsificantes no iónicos, es solamente una indicación del porcentaje del peso de la porción hidrófila de la molécula del emulsificante no iónico. Así, si un emulsificante no iónico fuera 100% hidrófilo, se esperaría que tuviera un HLB de 100. Este sistema, a tal emulsificante (que desde luego no existe) le sería asignado un valor HLB de 20, ya que se ha adoptado el factor 1/5 por la conveniencia de manejar números menores.

Teniendo esto presente, cuando vemos que un emulsificante, tal como el Tween 20 tiene un valor HLB de 16.7, indica que es alrededor

TABLA VII. Valores de HLB requeridos para emulsiones de aceite/
agua de algunos aceites y ceras.

COMPUESTO	HLB
Aceite de semilla de algodón	6
Acetofenoma	14
Acido dimérico	14
Acido laurico	16
Acido linoleico	16
Acido oleico	17
Acido ricinoleico	16
Alcohol cetílico	15
Alcohol decílico	15
Alcohol isodecílico	14
Alcohol laurico	14
Alcohol tridecílico	14
Benceno	15
Benzonitrilo	14
Bromobenceno	13
Carbono, tetracloruro de	16
Castor aceite de	14
Cera carnauba	12
Cera de abeja	9
Ciclohexano	15
Clorobenceno	13
Decahidro naftaleno	15
Decil acetato	11
Dietyl anilina	14
Diisocetil, ftalato de	13
Diisopropil, benceno	15
Estireno	15
Etil anila	13
Fenchonina	12
Kerosena	14
Lanolina anhidra	12
Lauril amina	12
Menhade, aceite de	12
Metil fenil silicona	11
Metil silicona	11
Mineral, aceite, aromático	12
Mineral, aceite, parafina	10
Mineral, espíritu	14
Nitrobenceno	13
Nonilfenol	14
Ortodiclorobenceno	13
Parafina, cera	10
Parafina, clorada	8
Petrolato	7-8
Petrolato, nafta	14
Pino, aceite de	16
Propeno, tetramero	14
Triclorotrifluoroetano	14
Tricresilo, fosfato de	17
Xileno	14

de 84% hidrófilo. Teóricamente, este valor HLB puede ser calculado: el peso molecular del Tween 20 es de: 164 (sorbitán) + 200 (ácido láurico) + 880 (20 moles de óxido de etileno) - 18 (agua de esterificación) = 1226.

El peso molecular de la porción hidrófila (sorbitán + óxido de etileno) sería 164 + 880 = 1044. El HLB del Tween 20, será $1/5 = 17.0$.

Los valores HLB de muchos emulsificantes no iónicos pueden ser calculados por su composición teórica o por datos analíticos. El método de "composición teórica" puede conducir a errores considerables, ya que el nombre químico de un emulsificante es frecuentemente, sólo una aproximación de composición verdadera.

Para calcular los valores del HLB de muchos polioles ésteres de ácidos grasos pueden usarse las fórmulas vistas al principio de este capítulo.

Aunque las fórmulas vistas son satisfactorias para muchos emulsificantes no iónicos, ciertos tipos no iónicos exhiben un comportamiento que aparentemente no está relacionado con su composición; por ejemplo, aquellos conteniendo óxido de propileno, óxido de butileno, nitrógeno y azufre. Además, emulsificantes de tipos iónicos no siguen

esta base HLB de "peso por ciento", porque aún cuando la porción hidrófila de tales emulsificantes es de bajo peso molecular, el hecho de que ellos no ionizan ofrece mayor énfasis a esa porción, y por consiguiente hace el producto más hidrófilo.

Por tanto, los valores HLB de estos emulsificantes especiales no iónicos, y de todos los iónicos, debe ser estimado por métodos experimentales, de manera que sus valores HLB estén "alineados" con aquellos de los emulsificantes no iónicos comunes. Un valor HLB experimentalmente determinado para tal emulsificante, no necesariamente indicará el peso por ciento de su porción hidrófila; por ejemplo, se encontrará experimentalmente que el HLB del Lauril sulfato sódico puro es alrededor de 40, lo que seguramente no quiere decir que es 200% hidrófilo, sino sencillamente que muestra un HLB aparente de 40 cuando es usado en combinación con otros emulsificantes.

El método experimental para la determinación del HLB, aunque no preciso, consiste brevemente en mezclar los emulsificantes des conocidos en varias proporciones con un emulsificante de HLB conocido, y usar la mezcla "HLB" requerido" conocida.

Se asume que la mezcla que mejor trabaja

tiene un valor HLB igual al "HLB requerido" del aceite, de manera que el valor HLB del desconocido puede ser calculado.

Por demás está decir que tal procedimiento puede ser difícil y a la vez tardado.

Sin embargo la falta de un número HLB exacto de un emulsificante, no es necesariamente una seria desventaja ya que puede estimarse el HLB por la solubilidad en agua del emulsificante, y en muchos casos esto es adecuado para el trabajo inicial.

Otros métodos. Moore y Bell (11) han informado sobre un método para calcular el equilibrio hidrófilo-lipófilo de una serie de emulsificantes no iónicos, que son derivados polioxietilénicos de los alcoholes grasos, ácidos grasos saturados y no saturados, fenoles alquílicos y aceite de ricino. Dieron a sus valores de HLB el nombre de número H/L, que se calcula de la siguiente manera:

$$\frac{H}{L} = \frac{\text{número de unidades de óxido de etileno}}{\text{número de átomos de carbono en la parte lipófila.}}$$

El número H/L para un compuesto fuertemente lipófilo es aproximadamente 20, y para un agente fuertemente hidrófilo es 150, aproximadamente. Un agente tensoactivo equilibrado, sin que predomine alguno de los efectos, tiene un número H/L = 65, aproximadamente.

Un método para determinar el equilibrio hidrófilo-lipófilo tanto de los agentes de actividad de superficie como de los aceites ha sido descrito por Greenwald, Brown y Fineman. (12). En este método, una solución en benceno-dioxano del agente tensoactivo se valora con agua hasta turbiedad como punto final y los resultados se expresan en mililitros de agua necesarios para producir señalada turbiedad.

Este número en mililitros es el número de agua del agente tensoactivo. El disolvente tiene un número de agua de 22.6 aproximadamente; los índices de agua obtenidos por los autores de este método son directamente proporcionales a los números HLB de Griffin.

QUIMICA ANALITICA DE SURFACTANTES NO IONICOS

Al considerar la química analítica de los surfactantes no iónicos, deberá tomarse en cuenta que sólo en muy pocos casos se encontraran problemas concernientes específicamente con compuestos no iónicos. Hoy el uso de los surfactantes toma ventaja de las diferentes propiedades de los anionicos, cationicos, no iónicos y anfotericos, y produce en productos comerciales que son en algún grado, mezclas complejas. El grupo hidrófobo inicial puede estar impuro, siendo a menudo una mezcla de isómeros o un producto natural. Además los surfactantes no iónicos preparados con óxido de etileno u óxidos propilénicos presentan las porciones hidrofílicas de las moléculas con diferentes longitudes o tamaños. Es decir, el esfuerzo analítico dentro del trabajo con tensoactivos no iónicos está profundamente relacionado con el manejo de mezclas.

Para el químico analista, el problema del análisis de material no iónico en mezclas de surfactantes o en productos por investigar, no es del todo diferente de otros problemas analíticos. Asimismo, esto no implica que los análisis vayan a ser simples.

El químico analista deberá tener a mano las armas analíticas provenientes de la tecnología moderna. Para satisfacer las demandas de investigación, el analista deberá actuar rápida y seguramente.

El deberá clasificar no solamente los no iónicos, pero deberá estar completamente cierto de su estructura para realizar esto, en adición a la extensa variedad de equipo analítico especializado, tendrá que especializarse en conocer la química de los sufactantes y estar al día del contenido general de la

literatura.

Líneas adelante se hará una tentativa para cubrir algunos de los conocimientos especializados útiles y los procedimientos analíticos comunes para un número de problemas involucrando el análisis de surfactantes no iónicos.

La literatura ha sido revisada y se han clasificado los métodos de análisis de surfactantes no iónicos como métodos no instrumentales, instrumentales en forma especial y procedimientos cromatográficos.

La tendencia actual de los laboratorios analíticos industriales es centralizar los equipos analíticos y a mantener áreas de actividad en análisis instrumental y análisis de separación.

De esta manera se obtiene una máxima eficiencia de operación con un alto grado de especialización.

CONSIDERACIONES ANALITICAS

A. METODOS DE CLASIFICACION Y SEPARACION

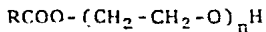
La muestra deberá primero ser caracterizada para determinar si es esencialmente un solo componente o una mezcla de surfactantes y materiales no surfactantes asociados. Con respecto a este punto, hay muy pocos casos donde la muestra desconocida no tiene antecedentes, y frecuentemente es útil la información concerniente a algunos aspectos de la muestra.

Asimismo será necesario determinar, en general, el tipo o tipos de materiales presentes. El analista caracterizará la muestra con respecto al tipo detergente, si es catiónico, aniónico, no iónico o anfotérico, y los diferentes tipos de aditivos y constituyentes con los cuales pueden ser mezclados. Este paso es quizás el más difícil de realizar.

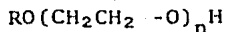
Para obtener esta información, el analista debe tener acceso a algunos métodos de clasificación y separación. Para nuestro fin, enunciaremos algunas formas para clasificar los tensoactivos como no iónicos.

Compuestos No Iónicos. Son esencialmente moléculas que en solución son eléctricamente neutros y pueden estar asociados con los grupos funcionales éter, alcohol, y éster. Los tipos de compuestos que nos interesan pueden ser enumerados como sigue:

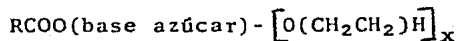
- a. Productos de reacción de óxido de etileno con ácidos carboxílicos para formar ésteres grasos saturados e in saturados:



- b. Productos de reacción de óxido de etileno con alcoholes grasos para formar éteres saturados e insaturados:

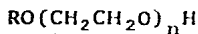


- c. Productos de reacción de óxido de etileno con alcoholes polihidricos:



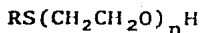
- d. Productos de reacción de óxido de etileno con alquilfe-

noles:

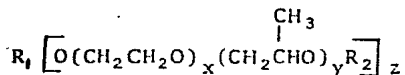


R=alquil-C₆H₄

e. Productos de reacción de óxido de etileno con tioalcoholes:



f. Productos de reacción de óxido de propileno y/u óxido de etileno con alcoholes:

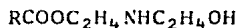
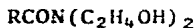


x, y, z = cero ó número entero

R₁ = base alcohol

R₂ = H ó grupo alquilo

g. Productos de reacción de ácido graso con aminas mono y bifuncionales:



Desde luego estas fórmulas y compuestos no hacen una lista completa de compuestos no iónicos posibles y/o útiles, pero son los predominantes. Una clasificación más completa puede ser encontrada en los textos sobre tensoactivos. (13,14)

La clasificación del tipo de surfactante presente dentro de alguna muestra en particular no puede ser obtenida por algún esquema único que haya sido presentado en la literatura, a causa de la gran variedad de situaciones en que los surfactantes pueden existir. Asimismo, se pueden obtener una gran cantidad de conocimientos pueden ser obtenidos del uso de uno o

más de tales esquemas.

En general, las moléculas de surfactantes son caracterizadas con respecto a grupos hidrófilicos e hidrofóbicos. En la revisión que hizo sobre análisis de detergentes sintéticos, Smith⁽¹⁵⁾ introdujo una tercera forma de clasificación a la cual él le llamó de "grupos enlazantes". Esta es la porción de la molécula que a menudo enlaza los grupos hidrófilos e hidrófobos.

Todos los métodos de clasificación de detergentes sintéticos se basan en identificaciones químicas o físicas de uno de estos tres agrupamientos.

Las pruebas efectuadas son usualmente sobre aquella porción de la muestra que esta libre de material inorgánico o del tipo no detergente. El traslado de los ingredientes inorgánicos normalmente se realiza por alguna de las técnicas de separación descritas posteriormente en este capítulo.

En general, se emplea la extracción de una solución acuosa de la muestra con alcohol isopropílico o etanol. Bastante alcohol es añadido de manera que la concentración de agua no exceda 10%. Las muestras sólidas pueden ser calentadas para efectuar la disolución. La muestra se filtra, y el precipitado es extraído varias veces. Con los extractos alcohólicos disminuiríamos el trabajo de clasificación. También las resinas de intercambio iónico, son también usadas para remover componentes iónicos de los no iónicos. Una evaporación o destilación a baja temperatura puede usarse para efectuar la concentración de la mezcla de surfactantes si es necesario.

Kortland y Dammers⁽¹⁶⁾ citan una serie de pruebas para la caracterización de surfactantes. Ellos presentan un esquema

que es aplicable a mezclas de surfactantes, las cuales han sido libradas de materiales inorgánicos. Hay tres pruebas básicas:

1. Reacción de surfactantes no conocidos con reactivo azul de bromofenol. Esto es realizado por adición de 2 a 5 gotas del desconocido a 10 ml. de reactivo de azul de bromofenol. El pH es ajustado aproximadamente a 7, y se observa el color. Un color azul cielo indica prueba positiva para productos con catión activo (los no iónicos pueden estar presentes también).
2. A una segunda solución conteniendo 10 ml. de Solidogen BSE al 1%, se agregan 10 ml. de la muestra. Una solución clara indica surfactante no iónico. Asimismo, si se desarrolla una turbidez o precipitado, la muestra contiene material de anión activo, posiblemente en combinación con un producto no iónico. Solidogen BSE es una sustancia con catión activo suministrada por Casella Farbwerke of Germany.
3. Cuando las pruebas 1 y 2 son positivas, es casi seguro que la mezcla contiene surfactantes no iónicos. Los compuestos formados por la condensación de polioxietileno y ésteres de alcoholes polihidricos definitivamente caen dentro de esta clase. Una distinción del tipo de compuesto no iónico puede hacerse por tratamiento de la solución con solución desconocida de KI. Un color café rojizo o la formación de un precipitado café grisáceo indicará polioxietilénicos tales como CARBO-WAXES. Otro tipo de no iónico, que contenga nitrógeno y azufre puede ser revelado por las pruebas para estos elementos⁽¹⁷⁾. Si se indica la presencia de surfactan

tes polioxi-etilénicos una clasificación más sobre el tipo, puede hacerse por adelantado utilizando el esquema presentado por Kortland y Dammers⁽¹⁶⁾. Un perfil de este procedimiento está dado en la tabla IX.

Otra prueba para clasificación de mezclas de surfactantes ha sido propuesta (18-27). Linsenmeyer⁽¹⁸⁾ desarrolló un sistema en 1940 para el análisis cualitativo de la mayor parte de los productos surfactantes de ese tiempo. Este esquema clasificó a los surfactantes dentro de ocho grupos basados en la solubilidad de sus sales de calcio y de acuerdo a su respectiva resistencia al ácido. Van der Hoeve⁽¹⁹⁾ describió un buen sistema de análisis para surfactantes individuales. Este método ha sido ampliamente usado y modificado. Una desventaja de los esquemas presentados por Linsenmeyer y Van der Hoeve es que ellos no trabajaron con mezclas.

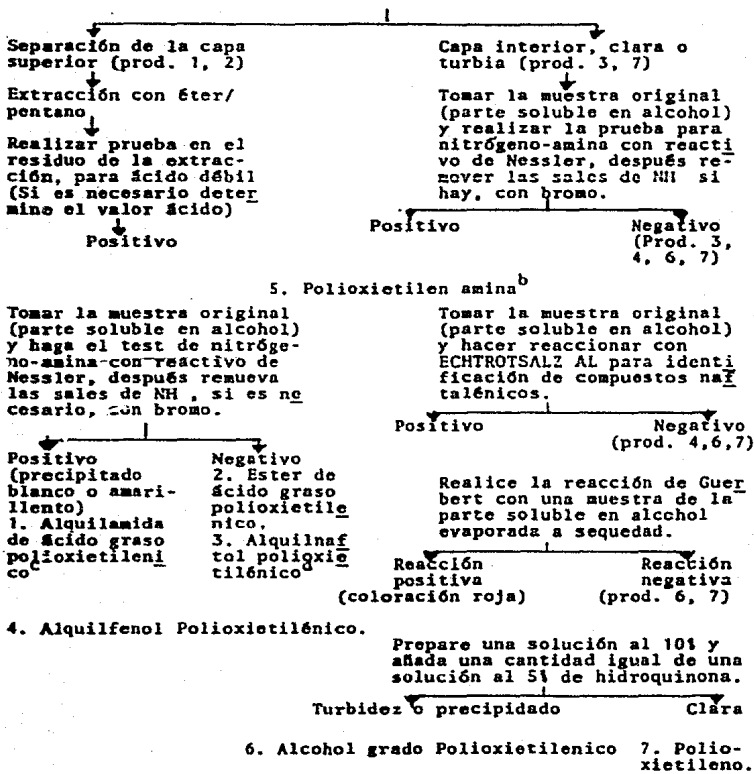
La clasificación de la porción de mezcla de surfactante totalmente aislada, es posible con los métodos de Gilby y Hodgson Cal⁽²¹⁾ y Wurzschnitt⁽²²⁻²⁴⁾. Estos métodos dependen únicamente del análisis elemental de carbono, hidrógeno, oxígeno y azufre. Se emplean los micrométodos de Pregl, Zimmerman y Schtze.

Aunque tales esquemas de clasificación son capaces de darnos buenos resultados, requieren de una extrema atención para la separación detalladas y eficientes de tipos de material no detergente. Con el actual número de clases de surfactantes en el mercado y con el advenimiento de los métodos instrumentales (Infrarrojo, Resonancia Magnética Nuclear y Cromatografía de Gases) parece no ser apropiado el uso de estos procedimientos bajo circunstancias ordinarias.

Una excelente serie de pruebas simples para la clasificac-

TABLA IX. Para Tipos de Surfactantes Polioxietilénicos no conocidos.

Hervir la muestra (parte soluble en alcohol) por 1 hora con 10% de HCL (20 ml. de CH₂/g sólido en disolución).



^a 1, Acido graso alquiloamida polioxietilénica; 2, Ester de ácido graso polioxietilénico; 3, alquilftol polioxietilénico; 4, alquilfenol polioxietilénico; 5, amina polioxietilénica; 6, alcohol graso polioxietilénico; 7, polioxietileno.

^b Posiblemente mezclado con productos 3, 4, 6 y 7

^c Posiblemente mezclado con productos 3, 4, 6 y 7

^d Posiblemente mezclados con productos 4, 6 y 7

ción de mezclas de materiales aniónicos y no iónicos han sido investigados por Karabinos y colaboradores⁽¹³⁾. Una serie de seis pruebas orgánicas cualitativas son empleadas, cada una de las cuales producirá un color o un precipitado.

Los reactivos usados para estas pruebas son:

- a. Solución de nitrato cerico amonico.
- b. $AlCl_3$ en cloroformo anhidro.
- c. Agua de bromo.
- d. Solución de permanganato de potasio.
- e. Solución de hidróxido de potasio alcoholico.
- f. Solución de ácido sulfúrico en anhídrido acético.

Dependiendo del número de resultados positivos o negativos obtenidos de estas pruebas se puede hacer la clasificación de la muestra dentro de uno de 14 diferentes tipos de estructura.

La tabla X presenta algunos resultados obtenidos por estos procedimientos.

Quinn y Karabinos⁽²⁶⁾ proponen una prueba cualitativa más para detergentes comerciales utilizando mediciones de depresión de espuma y de índice de refracción. Esta prueba, en conjunto con el método de Karabinos, seguramente llevará un camino largo hacia la clasificación.

Otro sistema, publicado por The British Society of Public Analyst¹⁵, consiste de siete pruebas básicas para clasificar el compuesto no conocido en uno de ocho clases. Este sistema trabaja sobre mezclas para distinguir jabones, constituyentes inorgánicos, detergentes sulfatados y sulfonados, gliceridos sulfatados, surfactantes no iónicos, bases cuaternarias, carboxime-

tilcelulosa y jabones nafténicos.

La clasificación de surfactantes por medios instrumentales y cromatográfico se hace sumamente corta y es actualmente muy popular. Sadtler¹⁶ ha empleado infrarrojo para identificar una gran variedad de surfactantes comerciales y sus mezclas. Boyd y sus colaboradores⁽²⁹⁾ han obtenido un buen número de patrones de difracción de Rayos X de surfactantes aislados cristalinos. Estos métodos también proveen considerable penetración en los tipos de materiales inorgánicos presentes.

La cromatografía de capa fina, cromatografía gas-líquido y también otras formas de las técnicas cromatográficas están ahora aplicadas para la clasificación y la separación de tensoactivos. La discusión de estos métodos será reservada para los siguientes capítulos.

La separación de material no iónico después que ha sido identificado por alguna de las pruebas de clasificación descritas o referidas, puede efectuarse de diferentes maneras. La mayoría de los procedimientos depende de la mezcla particular que manejemos.

La extracción, separación de la fase, destilación, centrifugación, intercambio iónico, o procesos de precipitación pueden servir para aislar al material no iónico. En algunos casos este puede ser extraído de una manera sólida usando un solvente orgánico apropiado⁴. La determinación se hace pesando el sólido antes y después de la extracción o tomando una alicuota de la solución después de la extracción, evaporando el disolvente, y pesando el residuo. El proceso de extracción esta limitado a casos donde solamente el material no iónico es soluble en el disolvente. Algunas veces se puede usar extracción múltiple con diferentes disolventes, pero estos procedimientos son tediosos.

TABLA X

Resumen de Pruebas Cualitativos sobre varios tipos de detergentes orgánicos. 13

COMPUESTO	Nitrato Cérico	Cloroformo AlCl	Agua de Bromo	KMnO	KOH Alcohol	H SO Anh.	Acc.
Polioxietylénicos Altos RCOO(CH ₂ CH ₂ O) _n H	+	+	+	+	+	+	
Esteres Grasos Insaturados Polioxietylénicos. RCOO(CH ₂ CH ₂ O) _n H	+	+	+	+	+	+	
Esteres de Acidos Grasos del Sulfito de Sodio RCOOCH ₂ CH ₂ SO ₃ Na	+	+ ^a	+	+	+	-	
Monolaurato de Sorbitán Polioxietylénico RCOO(Sorbitán) (OCH ₂ CH ₂) _n H	+	+ ^b	SI+	+	+	-	
Eter graso insaturado Polioxietylénico RO(CH ₂ CH ₂ O) _n H	+	+	+	+	-	-	
Sulfatos de Alquilfenol Polioxietylénicos RC ₆ H ₄ O(CH ₂ CH ₂ O) _n SO ₄ Na	+	+	+	-	+	-	
Alcalonamida de Acidos Grasos comerciales RCONHCH ₂ OH	+	-	+ ^d	+ ^d	±	-	
Tioesteres Polioxietylénicos RS(CH ₂ CH ₂ O) _n H	+	-	+	±	+ ^e	-	
Polioxietylénicos Polioxipropilénicos (CHCH ₂ O) _x (CH ₂ CH ₂ O) _y nCH ₃	+	-	SI+	+	-	-	
Monolaurato de Sorbitán RCOO-Sorbitán	+	-	-	+	+	-	
Esteres grasos Polioxietylé- nicos. RO(CH ₂ CH ₂ O) _n H	+	-	-	-	-	-	
Jabones de Acido Abietico RCOONa	-	+ ^b	+	+	+	+	
Amidas grasas de Taurina RCONHCH ₂ SO ₂ Na ₃	-	+ ^a	+	+	+	- ^c	
Ester de Acido Graso Saturado Polioxietylénico. RCOO(CH ₂ CH ₂ O) _n H	+	+	SI+	+	+	-	
Alquilfenoles Polioxietylénico RC ₆ H ₄ O(CH ₂ CH ₂ O) _n H	+	+	+	- ^c	-	-	
Alquil-Aril Sulfanatos RC ₆ H ₄ SO ₃ Na	-	+	-	-	+	-	
Sulfatos de Alquilo Insaturados RCH ₂ OSO ₃ Na	-	+ ^a	+	+	-	-	
Sulfatos de Alquilo Saturados RCH ₂ OSO ₃ Na	-	+ ^a	-	-	-	-	
Estearato de Sodio (Jabón) RCOONa	-	-	+	-	+	-	

^a Coloración Cloruro de Amonio^b Solución Rosa^c Algunos IGEPONS preparados de aceites altos dan pruebas positivos.^d Una alcanolamida de ácido graso completamente saturado como lauril isopropanolamida da negativo con agua de bromo y permanganato.^e Después de la neutralización del precipitado un olor característico de sulfuro fue notado para los tioesteres.

Los métodos de separación de fases, centrifugación y precipitación son procesos similares y pueden ser usados juntos para efectuar la separación. Burger⁽³⁰⁾ desarrolló un método cuantitativo de separación por reacción de productos surfactantes como ácidos grasos, alcoholes grasos, aminas grasas, amidas grasas y fenoles alquilados con óxido de etileno, usando partición selectiva líquido-líquido. El uso de la mezcla agua-metiletilcetona para disolver selectivamente estos aductos surfactantes. Los materiales no surfactantes no son solubles.

La separación de materiales no iónicos de otros surfactantes ha sido terminada por intercambio iónico. Como la mayor parte de los otros surfactantes y materiales no tensoactivos son generalmente iónicos en solución, esta técnica promete ser ideal.

Weeks⁽³¹⁾ describe la técnica de separación por intercambio iónico para aislar tensoactivos no iónicos de mezclas conteniendo tensoactivos iónicos. La cantidad de no iónicos en estas mezclas fue determinada tomando la solución deionizada de la muestra y evaporando a sequedad. El residuo fue no iónico.

Ginn y Church⁽³²⁾ proponen una nueva columna de intercambio iónico para análisis y purificación de tensoactivos. El método es seguro y efectua separación y análisis de aniónicos y no iónicos.

Comúnmente todos los aniónicos y no iónicos son determinables excepto aquellos que son abiertos por ácidos o bases. Estos excluyen a éster sulfatados y sulfonados.

Un método simple basado en intercambio iónico está dado por Rosen⁽³³⁾. Este procedimiento se refiere a una colección de operaciones donde la muestra conteniendo material iónico y no iónico es mezclada con una resina poderosa de intercambio anió*ni*

co, filtrado, evaporado y pesado. Se emplea metanol para remover todo el material no iónico de la resina después de la filtración. Durante la reacción de intercambio que ocurre sobre la resina, se forma un cloruro inorgánico que contamina el material no iónico. Este es fácilmente removido por extracción del residuo filtrado seco con acetona.

Los métodos de precipitación usualmente involucran precipitación con ácido fosfomolibdico. La muestra es acidificada y tratada con $BaCl_2$ para remover sulfatos. Esto es tratado nuevamente con HCl y solución de ácido fosfomolibdico. El complejo no iónico precipitado se filtra, se lava, se seca y se pesa, este es el método de Oliver y Preston⁽³⁴⁾. La precipitación del material no iónico con ácido fosfomolibdico parece ser específico para la cadena polioxietilénica y es generalmente aplicable para la estimación de los compuestos no iónicos.

B. IDENTIFICACION

Una vez que los surfactantes no iónicos han sido aislados, la identificación cualitativa de la clase de que se trata puede hacerse. Posiblemente no sea necesario determinar la estructura completa de compuestos no iónicos. El esquema de Kortland⁽¹⁶⁾, expuesta en la tabla IX puede ser suficiente para determinar el tipo del surfactante no iónico.

Estos datos pueden ser corroborados por Infrarrojo. Para la identificación de toda o parte de la estructura, el analista puede confrontarla con respecto al peso molecular y a la configuración, el grado de oxialquilación y el agente alquilante, y puede saberse si se empleó óxido de etileno, óxido de propileno, o ambos.

Este tipo de información es obtenida por técnicas instru-

mentales y técnicas analíticas por vía húmeda y constituyen el material para los siguientes capítulos de este trabajo.

Basta decir que hay un incremento en la tendencia a utilizar algo de la instrumentación sofisticada hoy en día para determinar la estructura. Es posible obtener información concierne a la configuración que quizás no hubiera sido realizada con procedimientos por vía húmeda. Asimismo, para los pequeños laboratorios, los procedimientos por vía húmeda, combinados en algunos casos con instrumentación de bajo costo tales como Ultravioleta, Infrarrojo y Cromatografía de Gases, pueden proveer una cantidad considerable de datos estructurales. A menudo para una exacta identificación pueden usarse surfactantes de estructura conocida como patrones.

C. DETERMINACION CUANTITATIVA

La determinación cuantitativa de los surfactantes no iónicos es la consideración final. Esto algunas veces puede ser hecho sobre la mezcla de surfactantes sin que se haya separado, pero la mayoría de datos son generalmente obtenidos sobre el componente aislado. La literatura no abunda en análisis cuantitativos para tensoactivos no iónicos y la mayoría de estos procedimientos requieren alguna forma de separación.

Algunos procedimientos detallados para muchos productos comerciales han sido descritos (35-37). Brown⁽³⁸⁾ tiene agrupados todos los procesos analíticos con respecto al análisis de polietilenglicoles y sus derivados dentro de tres categorías:

- a. Procedimientos Gravimétricos. Basados en la precipitación de compuestos polioxi-etilénicos.
- b. Métodos Colorimétricos. Que determinan el complejo no iónico precipitado.

- c. Métodos Volumétricos. Que nuevamente son basados sobre la precipitación de los compuestos no iónicos y retitulando el exceso del agente precipitante.

En adición a estas formas de análisis cuantitativo, se incluyen las dos clases siguientes y modifican la primera clase establecida por Brown, incluyendo métodos de reacción húmeda tales como saponificación o hidrólisis.

1. Métodos Instrumentales. Que incluyen Infrarrojo, espectrometría de masas, Resonancia Magnética Nuclear, Ultravioleta, Titulaciones Conductométricas y análisis polarográfico.
2. Métodos Cromatográficos. Que abarcan todos los tipos de cromatografía e intercambio iónico. Esta es quizá el área de mayor movimiento en química analítica hoy en día y muchos trabajos buenos están siendo terminados en el campo de análisis de surfactantes.

MÉTODOS DE ANÁLISIS NO INSTRUMENTALES

En esta sección se describen métodos y procedimientos que no dependen primordialmente de la instrumentación para los datos analíticos.

Los métodos presentados pertenecerán a compuestos no iónicos simples o mezclas de no iónicos que han sido separados de otros tensoactivos y productos adicionales.

En la práctica actual, la elección del método analítico empleado será casi enteramente dependiente del objetivo del trabajo. Algunos objetivos importantes son:

a. Identificación del compuesto no iónico, identificación del grupo hidrofóbico y/o hidrofílico, relación de hidrofílico a hidrofóbico, determinación cuantitativa de lo no iónico y caracterización estructural.

Existe actualmente una tendencia, especialmente con el advenimiento de instrumentación sofisticada, a atender algunos de estos objetivos solamente por el uso de instrumentos. A pesar de que se puede obtener mucha información por estos procedimientos, el químico analista utilizará procedimientos no instrumentales cuando efectúe análisis cuantitativo.

Algunas veces, especialmente cuando el analista trabaja con mezclas, los análisis y/o pruebas basados en técnicas no instrumentales son el único camino. No es necesariamente exacto que la instrumentación provee un resultado rápido. Hay casos donde un resultado por vía húmeda es más conveniente, y, debido a que no necesita de ninguna calibración, resulta más rápida.

Los métodos no instrumentales generalmente involucran gravimetría, volumetría o algunas determinaciones físicas después de que el material no iónico ha sido aislado, o, en algunos casos, a una mezcla de no iónicos en la presencia de algún otro material surfactante. Frecuentemente el procedimiento depende en la determinación de los productos de reacción química de los no iónicos con un reactivo de ruptura. En estos casos, la determinación es hecha a menudo, por medios calorimétricos.

Dado que casi todos los productos no iónicos comerciales contienen la cadena polioxi-etilénica como la estructura hidrofílica, la mayoría de los métodos utilizan reactivos capaces de formar complejos con el repetido grupo oxialquílico.

Estos reactivos producen complejos insolubles en agua con el material no iónico que pueden ser medidos por procedimientos gravimétricos o de titulación. La elección de reactivos en estos casos es difícil debido a la poca reactividad de la estructura polioxi-alquílica y por la distribución de componentes moleculares presentes en casi todo el material no iónico.

MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS

Casi todos los procedimientos gravimétricos usados ahora para la determinación de tensoactivos no iónicos están basados en la formación de complejos altamente insolubles con ácidos inorgánicos heteropolares tales como el ácido forfomolibdico⁽³⁹⁾, ácido ferrocianico⁽⁴⁰⁾, en la presencia de un catión de metal pesado, tal como bario o zinc. No se ha establecido que el mecanismo exacto sea porque estos reactivos forman complejos con

estructuras polioxi-etilénicas, pero se ha obtenido información concerniente a su estructura.

Shaffer y Critchfield⁽³⁹⁾, usaron ácido silicotungstico y fosfomolibdico en la presencia de bario para precipitar poliglicoles del tipo del CARBOWAX, dando un posible PM del orden de 6,000. Estos métodos fueron diseñados para uso en fluidos biológicos, pero son aplicables a una amplia clase de productos no iónicos. En el método utilizando ácido silicotungstico, la determinación final es gravimétrica, mientras que con ácido fosfomolibdico el método es más sensible y la determinación se hace por análisis colorimétrico del contenido metálico del complejo formado. En los procedimientos gravimétricos, el polioliol (libre de materiales que interfieran), es precipitado en solución 1:4 de ácido clorhídrico por una solución al 10% de cloruro de bario, seguida por ácido silicotungstico. Después calentamos y permitimos que ocurra la floculación, el precipitado es filtrado, lavado con agua, secado o incinerado a 700°C en la mufla. La temperatura de ignición es un importante factor desde el punto de vista de deshidratación incompleta de óxido de silicio y la volatilización del óxido tungsténico. El residuo, que es pesado, consiste de óxidos de bario; silicio y tungsteno mezclados. La cantidad de polioliol originalmente presente en la muestra es calculado del peso del residuo por medio de un factor empírico determinado de cantidades conocidas por este método. El método determina cantidades de polioliol del orden de 5 a 100 mg. El método forma precipitados con compuestos teniendo más de seis unidades oxialquílicas en el polímero. Este método, aunque es bueno, es difícilmente usado rutinariamente por razón del número de psasos y consumo de tiempo. El método fue hecho más sensible (en el intervalo de 0.05 a 1.0 mg) por precipitación de polioliol con cloruro de bario y ácido fosfomolibdico en el tubo de ensayo. El precipitado es digerido

do, después lavado repetidamente y centrifugado dentro de ácido sulfúrico. El molibdeno es determinado colorimétricamente por reacción con sulfato de hidrazina en un medio de ácido sulfúrico. Esta modificación permite que el método sea usado para determinación de trazas de surfactante.

Oliver y Preston⁽⁴¹⁾ desarrollaron un método similar basado sobre los mismos principios para la determinación de compuestos no iónicos conteniendo la estructura polioxiálqulicas. En este procedimiento, la solución no iónica de concentración conocida es precipitada por la adición de cloruro de bario y ácido fosfomolibdico. El precipitado amarillo-verdoso formado es floculado por ebullición y, después de sedimentado, es filtrado, lavado y secado a 100°C hasta peso constante. Este procedimiento establece la relación, peso del complejo/peso del material no iónico, y es específico para los compuestos particulares en cuestión. Una gráfica de calibración es hecha relacionando los pesos del complejo contra el peso del material no iónico. Cabe hacer notar que este procedimiento es más rápido y recomendable para uso de rutina.

Una versión modificada de este método ha sido presentada por Stevenson⁴. Este procedimiento es excelente y depende, del hecho que compuestos no iónicos son solubles en ácido sulfúrico concentrado y da un color rojo claro. El color es potenciado en la presencia del ácido fosfomolibdico. Después precipitando el compuesto no iónico con cloruro de bario y ácido fosfomolibdico, el precipitado lavado es disuelto en ácido sulfúrico concentrado dando una coloración de violeta a rosa.

La concentración del producto no iónico es determinada colorimétricamente a 520 mu.

Otra versión del método de Oliver y Preston, también des

rollado por Stevenson⁽⁴²⁾, es la determinación directa del contenido de molibdeno del complejo fosfo-molibdato-surfactante no iónico por reacción con tiocianato de amonio en la presencia de cloruro estanoso y midiendo la absorción de la solución coloreada amarilla a 740 mμ.

Van der Hoeve⁽⁴³⁾ mostró que el polioxietileno forma un precipitado azul con cobaltotiocianato de amonio, y varias modificaciones de esta reacción aparecen en la literatura^(44,45).

En algunos de estos métodos basados en la formación de complejos, la presencia de surfactantes iónicos pueden interferir. Por lo tanto deberá tenerse cuidado en el aislamiento del material no iónico de una mezcla de varios surfactantes.

MÉTODOS VOLUMÉTRICOS

Un método volumétrico de rutina ha sido desarrollado por Schoenfeldt², el cual está basado en una reacción de precipitación entre aductos de óxido de etileno con un exceso de ferrocianuro de potasio. Este método fue el resultado de una observación hecha por Boeyer y Villiger⁽⁴⁶⁾ que el ácido ferrocianico $H_4Fe(CN)_6$ da productos de adición con eter etílico.

El método es simple y recomendable para control de calidad. En esencia, en una solución ácido acuosa del compuesto no iónico, este está en forma de sal por la adición de cloruro de sodio. El ferrocianuro de potasio es añadido, produciendo un complejo con el producto no iónico. El precipitado es filtrado, lavado con una solución salina ácida, y el filtrado combinado es recolectado. El filtrado es entonces tratado con una

solución conteniendo sulfato de amonio, ferricianuro de potasio y difenilamina. La solución es titulada con sulfato de zinc para determinar por diferencia la cantidad de ácido ferrocianico consumido en la formación del complejo con el material no iónico. La solución cambia a verde por la adición del sulfato y hacia el punto final, cambia a azul violeta.

La cantidad de compuesto no iónico presente en la mezcla es calculada por medio de un factor empirico derivado de cantidades conocidas, utilizando el mismo procedimiento. De esto se constituye una curva patron. La reacción entre aductos de óxido de etileno y ácido ferrocianico ocurre sobre la cadena de óxido de etileno y es independiente de la porción hidrofóbica del compuesto. Schoenfeldt⁽⁴⁰⁾ ha establecido que una mol de ácido ferrocianico es necesaria para precipitar un aducto conteniendo alrededor de 6 unidades de óxido de etileno. Para agentes no iónicos teniendo 15 o más unidades de óxido en un polimero hidrofílico, la precisión del método disminuye.

Copini y Cameroni⁽⁴⁷⁾ desarrollaron un procedimiento para CARBOWAXES de alto peso molecular basados sobre la precipitación de estos con ferrocianuro de potasio, siendo el exceso de ferrocianuro valorado colorimétricamente por reacción con cloruro férrico.

Un método volumétrico de reciente desarrollo, que parece tener gran utilidad, ha sido establecido por Uno y Miyajima⁽⁴⁴⁾. El método emplea tetrafenil borato de sodio como titulante y rojo congo como indicador en la presencia de cloruro de bario.

El método puede ser aplicado a compuestos no iónicos de aductos del tipo de alquil y alquilaril polioxiéticos conteniendo más de 10 unidades de óxido de etileno. Se obtuvo una reacción lineal entre tetrafenil borato de sodio y compuestos

de óxido de etileno tales que 6 unidades de óxido de etileno combinen con una mol de tetrafenil borato de sodio. Los compuestos que contienen menos de 10 unidades de óxido de etileno interfieren.

El procedimiento involucra la titulación de una solución diluida del compuesto no iónico, ajustado a pH = 3 con ácido clorhídrico, conteniendo solución de rojo congo como indicador y una pequeña cantidad de cloruro de bario, con una solución valorada de tetrafenil borato de sodio. El color cambia hacia el punto final de rosa a azul púrpura. La exactitud del método es de aproximadamente $\pm 3\%$.

Otro método basado en tetrafenil borato de sodio es propuesto por Scher⁽⁴⁸⁾. Esteres, éteres y óxidos polialquílicos son precipitados con tetrafenil borato de sodio, y el precipitado es titulado con nitrato mercurico. En principio, la precipitación es realizada en una solución acuosa de ácido acético. Después de filtrado y lavado, el precipitado es disuelto en dimetilformamida; y se agregan acetato de sodio y nitrato mercurico. La mezcla es calentada hasta ser clara, después de lo cual una solución de ferrisulfato de amonio $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ en ácido nítrico es añadida. Esta solución es titulada con tiocianato de amonio valorado a un color naranja. El método es aplicable a compuestos no iónicos en mezclas de surfactantes aníonicos.

Un procedimiento de titulación basado en el uso de fenol al 5%, titulante de compuesto polioxiétilénicos no iónicos, ha sido descrito por Karabinos⁽⁴⁹⁾. La titulación es simple, consistiendo en la adición de cantidades conocidas de una solución valorada de fenol a una solución acuosa de un detergente no iónico. El punto final es tomado cuando la mezcla adquiere un color pardo definido. El método ha sido aplicado para la

determinación de varios ésteres y éteres polioxiéticos no iónicos y fue usado para determinar la relación de las cadenas hidrofóbicas e hidrofílicas. Debido a que siempre existe una relación entre la cantidad de fenol consumido y el número de grupos oxietilénicos, el método ha sido sugerido como útil para la determinación de cadenas largas.

Una modificación de este procedimiento ha sido desarrollado por Greenwald⁽⁵⁰⁾ para la determinación del carácter hidrófilo-lipófilo de surfactantes y aceites. El compuesto no iónico es solubilizado en una mezcla dioxano-benceno y es titulado hasta el punto en que se enturbia con agua. El método determina contenido de óxido de etileno, pero carece de reproducibilidad, lo cual se piensa que es debido a las impurezas de los disolventes usados. El método es también limitado en que no es aplicable a aductos de éster.

El método de Weeks⁽⁵¹⁾ es un avance sobre el método arriba mencionado de Greenwald. Este procedimiento obvia las dificultades experimentadas con dioxano usando dimetilformamida. Se citan datos para la determinación de contenido de óxidos de etileno de productos no iónicos solubles en agua tales como los alcoholes polioxiéticos y alquilfenoles.

Debido a que este procedimiento es de interés general para la determinación de compuestos no iónicos de cadena larga y la relación hidrofílico - hidrofóbico. Lo reproducimos íntegro a continuación.

1. METODO

a. Materiales:

Dimetilformamida (DMF): El disolvente grado técnico fue redistilado a vacío sobre hidruro de calcio. Se empleó la frac

ción con intervalo de ebullición 51 a 52°C a 19 mm.

Benceno: Grado reactivo.

Agua destilada.

Los surfactantes usados son descritos en las tablas y figuras anexas.

b. Equipo.

Bureta: 50 ml.

Matras Erlenmeyer: 125 ml.

Pipeta de Mohr: 25 ml.

Termómetro

c. Procedimiento:

1. Método de dimetilformamida

a. Una muestra de 1.0 gr. es pesada y puesta dentro de un matraz erlenmeyer de 125 ml.

b. 25 ml. de DMF más 50 ml. de benceno son añadidos al matras.

c. La muestra es disuelta por agitación seguida de enfriamiento sobre un baño de hielo a $20 \pm 1^\circ\text{C}$, después de lo cual es removido del baño de hielo.

d. Se agrega agua destilada de una bureta de 50 ml en incremento alrededor de 2 ml, y el matraz es agitado después de cada adición. Puesto que el ascenso de la temperatura del calor de hidratación de la solución es alto, es necesario introducir el matraz en un baño de hielo después de cada adición de agua (especialmente al principio) para mantener la muestra a $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Se adopto la temperatura de 20°C dado que fue más fácil mantener el baño bajo estas condiciones que a 25°C. Los incrementos son disminuidos a 0.5 ml cuando la solución sobre la que estamos adicionando el agua cambia a turbia antes de la agitación. Antes del punto final el agua se añade gota a gota.

c. La titulación se completa cuando, después de la última adición de agua no podemos leer las letras impresas del matraz a través de la solución.

f. El volumen total de agua es usado para preparar una curva de calibración de ml. de agua contra oxido de etileno. Para calibración la muestra debe ser de contenido conocido de oxido de etileno y no diferiran entre uno y otro por más de 2 ó 3 moles de oxido de etileno. Así mismo la calibración deberá hacerse por duplicado como mínimo. Una vez que la curva de calibración ha sido preparada, surfactantes no iónicos teniendo la misma base hidrofóbica pueden ser analizados por contenido de oxido de etileno.

2. Determinación del punto de enturbiamiento.

1000 gramos de muestra es disuelto en 100 ml de agua la solución se enfria en un baño de hielo hasta que se aclara. Entonces la temperatura es ascendida lentamente hasta que la solución cambia a turbia. Esta temperatura es anotada como el punto de enturbiamiento. El contenido de óxido de etileno es leído en una curva de calibración de contenido de óxido de etileno contra punto de enturbiamiento, basada sobre surfactantes no iónicos conocidos.

3. Oxido de etileno por ruptura con HI.

El método usado fue descrito por Morgan⁽⁵¹⁾, con modificación parcial (se incluye algo del procedimiento de Elek's⁽⁵¹⁾).

El método de Siggia⁽⁶⁷⁾, es también aplicable.

Este procedimiento es sensible a la temperatura, a la velocidad de adición de agua, y a la cantidad de benceno añadida al dioxano. La tabla XI ilustra la reproducibilidad del método. La exactitud del procedimiento puede ser juzgado de la tabla XII. Aquí los resultados son comparados a los resultados obtenidos por ruptura con ácido yodhídrico, (este método será discutido más tarde en detalle). Se ha mencionado que hay algunas modificaciones de este procedimiento y que un solo método no será suficiente para todos los compuestos no iónicos. La solubilidad característica de los surfactantes no iónicos varía tan extensamente que algunas condiciones diferentes de solución son usadas para cubrir todos los tensoactivos no ió*n*icos actualmente manufacturados. La mayoría de estos procedimientos especiales no son publicados, puesto que son arbitrarios y aplicados solamente a ciertas condiciones de laboratorio.

La duplicación en varios laboratorios es a menudo más gasto de tiempo que el desarrollar un procedimiento propio.

TABLA XI. Datos del método de titulación con Dimetilformamida.^a, (51)

Muestra	Cantidad en ml de agua para cuatro muestras	Límites de confiabilidad al 95%	
		H ₂ O, ml.	EO, moles
Alcohol Graso B + 7.5 EO ^b	18.3	0.2	0.1
Alcohol Graso A + 8.5 EO	17.4	0.3	0.1
Octilfenol + 12.5 EO	21.0	0.1	0.1
Nonilfenol + 12.7 EO	21.9	0.1	0.1

^aDisolventes: Para aductos de alcoholes grasos, 25 ml. de DMF, 1.25 gr. de benceno; para aductos de alquilfenol, 25 ml. de DMF, 1.50 gr. de benceno.

^bCantidad en moles de óxido de etileno.

TABLA XII. Titulación de DMF contra cantidad de Acido Yodhídrico. (51)

Muestra	Cantidades de moles de EO determinadas		
	Reportado	Con DMF	Con HI
Alcohol Graso A + EO	5.0 ^a	-Se usó para calibrar el método.	4.7 4.9
Alcohol graso A + EO	8.5 ^a	-Se usó para calibrar el método.	8.3 8.4
Alcohol graso A + EO	12.5 ^a	-Se usó para calibrar el método.	12.0, 12.2 12.1, 12.2
Nonilfenol + EO	9.2 ^a	-Se usó para calibrar el método.	8.6 8.7
Alcohol graso A + EO	8.5 ^b	7.7	7.1, 7.2
Octilfenol + EO	7-8 ^b	7.2	7.1, 7.2

^aMoles de EO por peso de preparado en el laboratorio.

^bMoles de EO reportado por el fabricante.

METODOS ESPECTROFOTOMETRICOS

Los métodos colorimétricos podrían ser bien clasificados como técnicas instrumentales, pero a menudo el uso de un espectrofotómetro es solamente para una determinación final. Este fue el caso en los procedimientos descritos para la determinación de compuestos polioxietilénicos por precipitación con ácido fosfomolibdico⁽³⁹⁻⁴²⁾. Algunos métodos que han aparecido en la literatura son usados para la detección y determinación de surfactantes no iónicos. Gatewood y Graham⁽⁵²⁾ establecieron un método basado en el hecho de que cuando los compuestos polioxietilénicos son calentados en una solución acidificada de 2,4 dinitrofenilhidrazina metanólica, e hidroxido de potasio alcoholico al 10% es añadido al producto de reacción, un color purpura es desarrollado.

El máximo de absorción del color purpura ocurre a 560 m μ y sigue la ley de Beer en un intervalo de concentración normal. Los SPANS (ésteres de ácidos grasos y sorbitol) y ácidos grasos no dan respuesta, mientras que los glicoles del etileno y propileno si responden. El etilén glicol y surfactantes que no poseen óxido de etileno u óxido de propileno no dan respuesta. La tabla XIII cita los datos obtenidos para una variedad de compuestos no iónicos.

Estos métodos ofrecen un método preparado para distinguir entre los SPANS y TWEENS y es generalmente usado para el ensayo cuantitativo de polietilén y polipropilén glicoles. Algunos surfactantes no iónicos, tales como los compuestos nitrogenados y azafrados que contienen grupos oxietilén u oxipropilénicos posiblemente no respondan.

Los autores sugieren un tratamiento preliminar el cual em

plea una modificación del procedimiento de Papariello⁽⁵³⁾. La muestra es puesta sobre sílica gel y lavada con éter isopropílico y después cloroformo conteniendo metanol libre de compuestos carbonilo. Es sugerido por los autores que el dato obtenido en este estudio indica que la reacción es obtenida a través de los grupos hidroxilos libres presentes, así es que los glicoles y monoestearatos de polioxietilen glicol responden pero no así los compuestos diéster. Además, se piensa que el color desarrollado depende del peso molecular de los compuestos y que un mínimo de longitud de cadena del orden de propilen glicol ó dietilen glicol es necesario.

Otro método aceptable, basado en espectrofotometría, ha sido reportado por Stewart⁽⁵⁴⁾. Este método depende de la reducción de la absorvancia de una solución de diclorofluoresceína en ácido acético, causada por la presencia de una pequeña cantidad de compuesto no iónico. Pequeñas cantidades de detergentes no iónicos tales como nonilfenoles polioxietilénicos reducen considerablemente la densidad óptica. La presencia de surfactante aniónico u otro detergente no iónico del tipo nonilo en cantidades similares tienen gran efecto reductor sobre la absorvancia. La razón no es conocida, pero se supone que sea a través de la formación de diferentes miscelas. Los compuestos catiónicos cambian el color de la solución y así interfieren. La cuantificación es realizada a través de una curva de calibración preparada con cantidades conocidas. El autor declara que la absorvancia es sensible al pH y que, ajustando la acidez de la solución de la muestra, la sensibilidad del método puede ser cambiada.

Puesto que el alcance de este método es estrecho, siendo limitado solamente a nonilfenoles polioxietilénicos, se propone para usos en determinación de trazas de estos compuestos en

sistemas acuosos, los cuales pueden contener algún material aniónico. Otro aspecto importante de este proceso puede ser usado como prueba cualitativo para la presencia de este tipo de detergentes no iónicos.

Una manera conveniente de medición de alquilfenoles polioxietilénicos en pequeñas concentraciones es por absorción ultravioleta. La absorción ultravioleta de los núcleos arilos ocurre a 276 μ . La muestra puede ser determinada en metanol, benceno o agua, dependiendo de la relativa solubilidad relativa del compuesto no iónico. La calibración del procedimiento es hecha fácilmente con el componente de interés. En general el coeficiente de extinción de los núcleos arilo cambia con cada solvente, pero es marcadamente constante para cadenas largas, oxido de etileno, arriba de 10 unidades.

Una interesante información ha sido proporcionada por Waszeczak y Nadeau¹⁷. Mientras se estudiaba la relación de poliéteres con cloruro de acetilo en presencia de cloruro férrico, se percataron de la formación de un color rosa a violeta el cual parece depender del peso molecular de la sustancia reaccionante. Un estudio corto fue emprendido para desarrollar un método colorimétrico para la determinación de poliéteres. Soluciones diluidas de cloruro férrico en cloruro de acetilo fueron mezclados con variadas concentraciones de poliéter (Poly G 3030 PG, Olin Mathieson), y sus espectros de absorción fueron determinados. El máximo de absorción se encontró a 445 μ , y se determinó que se sigue la ley de Beer. Parece ser que sería un método conveniente desarrollado para poliéteres y quizás otros compuestos polioxietilénicos.

TABLA XIII. Respuesta de Surfactantes al Método Alcalino de la 2,4 Dinitrofenilhidrazina.

Producto y Estructura	Respuesta
--Alquilfenoles Polioxiéticos	
$R_nH(OCH_2)_n(CH_2OCH_2)_nCH_2OH$	
IGEPAL RC-520, RC-760, RC-530, CO-21	+
RENEX-648, 650, 678, 690, 697	+
MAKON 4,6	+
DISPERSANT NI-E, NI-O, NI-K	+
ARTIC SYNTHEX-036	+
KRYO-EO	+
TERGITOL NPX	+
--Esteres grasos polioxiéticos	
$RCOOCH_2(CH_2OCH_2)_nCH_2OH$	
MYRJ 45, 51, 52, 53, 59	+
EMCOL CAD H-31A, H-35A	+
BURKESTER R-1499	+
ALTOX 1086, 1087	+
STEPANOL SXR	+
EMULSYNT 410	+
ETHOFAT C/15	+
PEG 42	+
--Esteres grasos polioxiéticos	
$ROCH_2(CH_2OCH_2)_nCH_2OH$	
BRIJ 30, 35	+
TERGITOL nonionic TMN	+
STEPANOL TBK	+
EMULPHOR ON-870	+
--Tioesteres Polioxiéticos	
$RSCH_2(CH_2OCH_2)_nCH_2OH$	
CERFAX 1500	+
STEROX 6, SK	+
DETERGENT L-89	+
--Sulfatos de Alquilfenol polioxiéticos	
$RC_nH_mOCH_2(CH_2OCH_2)_nCH_2OSO_3Na$	
ALIFAL CO-433	+
-- $RC_6H_4OCH_2(CH_2OCH_2)_nCH_2OSO_3NH_4$	
ALIFAL CO-436	+
ALIFAL RC-335	+
KRYSTALLEX S-75	+
STEPANOL B-153	+
--Amidas polioxiéticas	
$RCONHCH_2(CH_2OCH_2)_nCH_2OH$	
ETHOMID B/15, H7/EO	+
--Aminas terciarias polioxiéticas	
$RNCH_2(CH_2OCH_2)_nCH_2OH$	
ETHOMEEN C/15, 18/60	+
P-150	+
--Compuestos polioxiéticos	
H	
-- $(C--CH_2O)_x(CH_2CH_2O)_y--$	
CH ₃	
PLURONIC P-75, L-44, L-62, F-68	
--Glicoles polioxiéticos	
$H(OCH_2CH_2)_nCH_2OH$	
PLURACOLS E-200, E-300, E-400, E-500, E-1000	+
E-1500, E-2000, E-4000, E-6000	+
CARBOWAX 200,400	+
Etilen glicol: $H(OCH_2CH_2)_nOH$ n = 1	+
Dietilen glicol: $H(OCH_2CH_2)_nOH$ n = 2	+
Trieten glicol: $H(OCH_2CH_2)_nOH$ n = 3	+
--Esteres grasos de sorbitán polioxiéticos	
TWEEN 20, 21, 40, 60, 61, 65, 80	+
GLYCOSPHERE -20, L-20, P-20, S-20	+
--Aceites vegetales polioxiéticos	
EMULPHOR EL-620	+
FACID CE-3	+
--Esteres grasos de sorbitol polioxiéticos	
ALTOX 1045, 1045A	+
--Otros óxidos de etileno- compuestos contaminados	
TETRONIC 701, 707, 908	+
EMCOL H-700, H-52	+
AHCOWET VL	+
--Propilen glicol	
$H(OCHCH_2)_n$	
CH ₃	
OH, n = 1	+
--Dipropilenglicol	
$H(OCHCH_2)_n$ n = 2	
CH ₃	
--Polipropilen glicoles	
H H H H H H	
$H_2CC--CO(CCH_2O)_nC--CCH_3$	
CH H CH ₃ H OH	
PLURACOL P-410, P-710, P-1010, P-2010	+
--Esteres grasos de sorbitán	
SPAN 20, 40, 60, 65	+
--Otros compuestos	
Acido estearico, ácido oleico, aceite de coco, alcohol estearico, alcohol cetílico, aceite de linaza, aceite de palma, aceite de castor, aceite de oliva, sorbitol, manitol y fenol.	

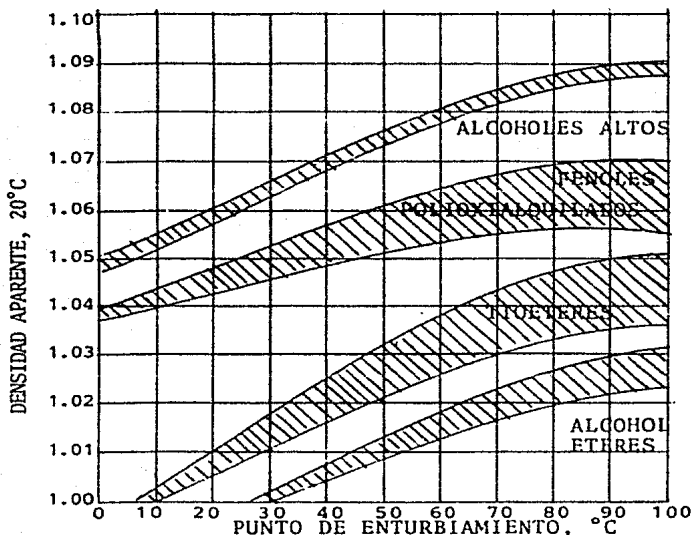
METODOS FISICOS

La determinación de densidades, índice de refracción, pesos moleculares y relativa solubilidad son algunas de las más importantes propiedades que han sido empleadas.

Steele y Berger⁽⁵⁶⁾ reportan un método caracterizando compuestos no iónicos para el balance hidrófobo-hidrofilo y la naturaleza química del hidrófobo, basado en una correlación del punto de enturbiamiento con la densidad aparente. Cuando se trabajan muestras patron de agentes no iónicos formadas por la adición de óxido de tielno a estructuras hidrofóbicas conocidas, tales como aceites altos, alcoholes rosínicos alquil fenoles, alquil mercaptanos y alcoholes de pesos moleculares altos, el valor de densidad aparente y el punto de enturbiamiento se determinan sobre soluciones teniendo una concentración de 0.5% de compuesto no iónico en agua. Se preparó una gráfica del punto de enturbiamiento contra la densidad aparente. Notándose que los valores para un tipo particular de tensoactivos no iónicos caen todos dentro de una banda característica, lo cual servirá para diferenciar a estos de los surfactantes no iónicos basados en otro material hidrofóbico.

Ver figura que a continuación se presenta.

Caracterización de la relación del punto de enturbiamiento contra densidad.



En principio la correlación esta basada en el hecho de que la densidad de un aducto de óxido de etileno, así como su solubilidad en agua son incrementadas de acuerdo al aumento de la longitud de la porción polioxietilencia. Por lo tanto cualquiera de los dos productos no iónicos, teniendo el mismo punto de enturbiamiento, pero diferentes densidades, se reconocen como poseedores de diferentes componentes hidrofóbicos. Usando este método para caracterizar detergentes no iónicos, junto con una determinación cuantitativa de las concentraciones pesadas de óxido de etileno en el polimero hidrofílico, el analista puede estimar la cantidad y naturaleza química del material

con el cual está trabajando.

Mayhew y Hyatt⁽⁵⁷⁾ utilizaron los índices de refracción para caracterizar compuestos no iónicos. Ellos encontraron una estrecha correlación para los nonilfenoles polioxiéticos entre el índice de refracción y el número de moles de óxido de etileno que están unidos al nonilfenol. La tensión superficial e interfásica también fueron estudiadas por ellos pero lo mostrado no presentó interés.

Como únicos requerimientos para este tipo de pruebas, el material no iónico debe estar 100% activo y sea líquido a temperaturas entre los 20 y 35°C.

Quin y Karabinos⁽⁵⁸⁾ obtuvieron el índice de refracción de una serie de no iónicos a 55°C. Estos datos son mostrados en la tabla XIV.

Sus trabajos indicaron que la medida del índice de refracción puede ser de mucha ayuda en análisis de detergentes no iónicos.

Esto definitivamente distingue entre algunos materiales no iónicos tales como alquilfenoles y tridecileter. Si los controles son empleados, un buen número de productos no iónicos pueden ser caracterizados. Además el índice de refracción ayuda a determinar la cantidad de oxietilación donde el grupo hidrofóbico es conocido.

La determinación del peso molecular ha sido usada ventajosamente por varios investigadores. Karabinos⁽⁵⁹⁾ y colaboradores, en un estudio caracterizando poliésteres y poliéteres no iónicos, descubrieron que, en determinaciones de punto de enturbiamiento, las cadenas largas más hidrofílicas son solvatadas a

TABLA XIV. Indices de Refracción de No Iónicos medidos a 35°C (58)

TIPO HIDROFOBICO	NOMBRE COMERCIAL	
Acido Rosinico	Hercules SYNTHETICS A-32	1.4973
Acido Rosinico	Monsanto STEROX 110	1.4950
Alquifoleno	Rohm Haas TRITON WR-1339	1.4944
Acido Rosinico	Hercules SYNTHETICS B-48	1.4906
Alquifoleno	Octilfenol + 6 EO unidades	1.4894
Alquifoleno	Rohm Haas TRITON X-114	1.4883
Alquifoleno	Oronite DISPERSANT NI-0	1.4873
Alquifoleno	Nonilfenol + 6.4 EO unidades	1.4870
Alquifoleno	Oronite DISPERSANT NI-8593	1.4854
Alquifoleno	Nonilfenol + 8 EO unidades	1.4851
Alquifoleno	Antara IGEPAL CO-630	1.4850
Alquifoleno	Antara IGEPAL CA EXTRA HIGH CONC	1.4849
Alquifoleno	Hercules SYNTHETICS B-79	1.4849
Aceites Altos	Aceite Alto (70% ácidos rosínicos + 13.6 EO u)	1.4844
Alquifoleno	Rohm Haas TRITON NE	1.4838
Alquifoleno	Octilfenol + 11 EO unidades	1.4832
Alquifoleno	Nonilfenol + 10.8 EO unidades	1.4834
Alquifoleno	Atlas G-1690	1.4833
Tioéster	Sharples NONIC 259	1.4824
Alquifoleno	Oronite DISPERSANT NI-W	1.4812
Alquifoleno	Rohm Haas + 1461	1.4805
Alquifoleno	Sharples NONIC 300	1.4804
Aceite Alto	Atlas RENEX 20 (Aprox. 50% de Ac. Rosínicos)	1.4798
Aceite Alto	Monsanto STEROX CD (Aprox. 50% de Ac. Ros)	1.4789
Alquifoleno	Oronite DISPERSANT NI-8586	1.4789
Alquifoleno	Antara's Dinonilfenol + 13.8 EO unidades	1.4789
Aceite Alto	Hercules SYNTHETICS B-97	1.4784
Alquifoleno	Carbide and Carbon TERGITOL NPX	1.4772
Aceite Alto	Antara IGEPAL ET CONC.	1.4762
Aceite Alto	BLOXKSON TEOX 120	1.4753
Tioalcohol	Sharples NONIC 261	1.4738
Tioalcohol	Sharples NONIC 218	1.4725
Acido Graso	Atlas SPAN 20 monolaurato de sorbitán	1.4699
Acido Graso	Atlas TWEEN 21 monolaurato de sorbitán polioxietilénico	1.4685
Acido Graso	Aceite Atlo (2% de Ac. Ros. + 13 EO unidades)	1.4664
Alcohol Tridecílico	Alcohol Tridecílico + 12 EO unidades	1.4572
Acido Graso	Acido Laurico + 10 EO unidades	1.4570
Alcohol Tridecílico	Atlas RENEX 30	1.4567
Alcohol Tridecílico	Nopco HYONIC 1548	1.4557
Alcohol Tridecílico	Alcohol tridecílico + 9.1 EO unidades	1.4553
Polioxipropileno	Wyadotte PLURONIC L-64	1.4548
Polioxipropileno	Wyadotte PLURONIC L-44	1.4545
Alcohol Graso	Alcohol n decílico + 10 EO unidades	1.4541
Alcohol Tridecílico	Monsanto STEROX AJ.	1.4535
Alcohol Tridecílico	Alcohol Tridecílico + 6.1 EO unidades	1.4534
Alcohol Graso	Alcohol Laurico + 8.1 EO unidades	1.4522
Alcohol Graso	Alcohol Mirístico + 8.1 EO unidades	1.4522
Polioxipropileno	Wyadotte PLURONIC L-62	1.4518
Alcohol Graso	Alcohol n decílico + 4.2 EO unidades	1.4460

un grado mayor, requiriendo alta temperatura para desposeer los hidratos. Fue por esto que se determinaron los pesos moleculares de varios compuestos no iónicos. Restando de un determinado hidrofobo su peso molecular conocido encontraremos la cantidad relativa del contenido de óxido de etileno. Además se utilizó un peso determinado derivado de seis grupos hidrofóbicos comunmente usados.

Para la determinación de pesos moleculares se utilizó el método de Rast⁽²²⁾. Los valores determinados fueron limitados de acuerdo con valores calculados de cantidades conocidas de reactante para las muestras standard.

CARACTERIZACION ESTRUCTURAL

Algunas de las pruebas y métodos de análisis descritos anteriormente no solamente pueden ser usados para pureza, sino en realidad, pueden ser usados para determinar la naturaleza de la composición de los no iónicos de interés, la determinación del balance hidrofobo-hidrofilo^(47,48,51,56). Cada procedimiento determina algo de la naturaleza de la molecula no iónica. Todos estos trabajos, asimismo, tuvieron énfasis en de terminación cuantitativa. La literatura contiene algunas referencias de métodos, puebas o reacciones aplicadas a productos no iónicos, los cuales es importante revisar. En la mayoría de los casos estos trabajos son también de cuantificación, pero se ha encontrado que su mejor contribución ha sido para la determinación de estructuras. El análisis de grupo funcional ha sido usado considerablemente para la determinación de hidro xilos⁽⁵⁹⁻⁶³⁾. Si la identidad del hidrófobo es conocida, la

relación de hidrófilo a hidrófobo puede ser determinada. El análisis de grupos amino puede ser determinada, como en el caso de productos de reacción de óxido de alquilo y aminas⁽⁶³⁾.

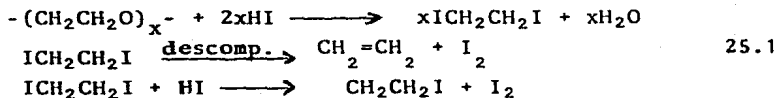
Grupos amino como los presentes en alcanolaminas son rápidamente determinadas por titulación con ácido perclórico en ácido acético glacial⁽⁶⁴⁾.

La determinación de los grupos ester por hidrólisis alcalina ó ácida es fácilmente realizada^(64,65), como lo es el análisis elemental para carbón, hidrógeno, azufre y nitrógeno por métodos analíticos comunes.

Los métodos basados en reacciones de los no iónicos con un reactivo de ruptura han sido informados y son usados ampliamente para determinar estructura. La mayoría de estos procedimientos dependen de la ruptura de una ligadura éter y la formación de productos determinados en los cuales la cantidad relativa del hidrófilo del óxido de etileno u óxido de propileno pueden ser estimados.

Morgan⁽⁶⁶⁾ describe un método para la determinación de ester y eteres poliglicolicos usando ácido yodhídrico (HI). Las ligaduras de eter son rotas, produciendo yoduro de etilo y etileno de la cadena oxietilénica^{25.1}. Estos fragmentos son colectados y medidos.

Estos métodos y modificaciones de ellos son muy usados hoy en día. Su principal ventaja reside en el hecho de que es absoluto.

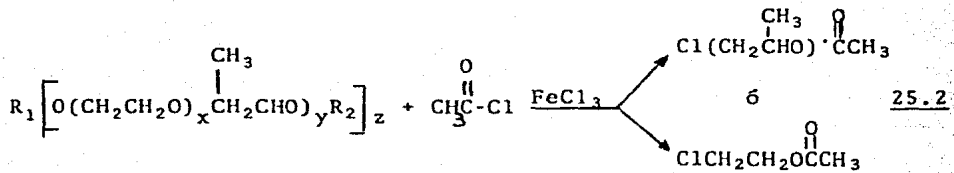


Siggia et, al. (67), tiene tan simplificado este método que solamente el yodo liberado por la reacción del ácido yodhídrico necesita ser titulado con tiosulfato. Este método no puede ser usado para cadenas poliglicolicas con enlaces de nitrógeno o azufre. Tampoco cadenas de poliglicol sulfatadas pueden ser analizadas. Otros investigadores han usado ácido bromhídrico⁶⁸ o ácido clorhídrico⁶⁹. Así como en el caso agente de "ruptura" es ácido yodhídrico, estos ácidos abrirán la cadena poliglicólica del dihaloetano, o dihalopropano de un alcohol hidrófobo, haluro de arilo de un hidrófobo fenólico, ácido carboxílico del hidrófobo carboxílico y amida.

La reacción del ácido bromhídrico es preferible a la del ácido clorhídrico, debido a la rapidez y a lo completo de la reacción. Las aminas hidrófobas no dan reacciones completamente claras, y los compuestos mercaptanos dan reacciones lejos de límites deseables. Posiblemente sean oxidados al correspondiente disulfuro o ácidos sulfónicos.

Los no iónicos del tipo del PLURONIC (Wyandotte Chemical Corp.) ha sido oxidado con ácido perclórico⁶⁹. Por oxidación, los grupos oxietilénicos producen dioxano, y los grupos oxipropilénicos dan dimetil dioxano. Este procedimiento promete mucho como un método estructural. Su principal desventaja es que la reacción entre el eter glicólico y el ácido perclórico es peligrosa, a menudo explosivas.

Se ha informado la reacción de poliéteres con cloruro de acetilo en la presencia de un catalizador ácido de Lewis tal como cloruro férrico⁵⁵. La reacción sirve para abrir el poliéter a la forma del correspondiente cloroacetato^{25.2}.



Los haloacetatos resultantes son determinados ya sea por vía húmeda o por métodos instrumentales.

Eteres poliglicolicos de peso molecular arriba de 4000 han sido degradados cuantitativamente. En este caso, si un eter poliglicolico es del tipo trihidroxi, el iniciador puede ser determinado.

Los eteres polioxi-etilenicos altos pudieron ser caracterizados por la técnica de Ballum et.al.⁶⁵ a través del uso de una combinación de procedimientos no instrumentales; saponificación equivalente, análisis carbono e hidrógeno, y titulación del grado de insaturación con yodo sirven para determinar el contenido de óxido de etileno.

Malkemus y Swan⁷¹ desarrollaron otra técnica de análisis con la cual fueron capaces de determinar el contenido relativo a mono y diester, contenido de esteris poliglicolicos, también polietilenglicoles no reaccionados.

En esta los productos fueron extraídos con una solución caliente de sal acuosa para remover glicoles que no reaccionaron. Los polietilenglicoles son solubles en esta solución; asimismo, el monoester sigue una relación inversa de solubilidad-temperatura y no es muy soluble. El diester también es poco soluble. Este fenómeno es típico para los productos no iónicos. El ester orgánico insoluble es filtrado, lavado, y entonces saponificado. El número de hidroxilo también es obtenido. Conociendo los pesos moleculares del ácido graso y el polietilén glicol

usados para formar el producto, las cantidades de monoéster y diéster pueden ser calculadas. A pesar de que los cálculos dan por hecho que los pesos moleculares de los materiales puestos no cambian durante la reacción, el método es capaz de dar información que quizás sea difícil recabar de otra manera.

Similarmente, por una combinación de métodos más simples, los productos de reacción de ácido laurico y dietanolamina han sido caracterizados. Kroll y Nadeau⁽⁶⁴⁾ desarrollaron un esquema analítico que ayudó a esclarecer la química de este sistema. Las reacciones que se muestran en la fig. 25.2 fueron propuestas a partir de esquema analítico presentado en la TABLA XV para alcanolamidas.

ANÁLISIS DE TRAZAS

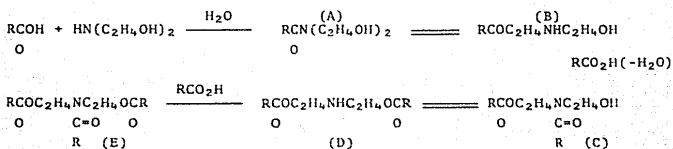
La aplicación de productos no iónicos para operaciones de uso actual a menudo necesita la determinación de pequeñas cantidades del compuesto no iónico en los sistemas aplicados. Estas mezclas son a menudo complejas, y no solamente a causa de los componentes presentes en la formulación no iónica sino también a causa de todos los componentes presentes en la operación en que el surfactante es aplicado. Sistemas como estos requieren métodos analíticos que requieren un alto grado de especificidad para determinación de componentes no iónicos. Además, el método deberá ser capaz de determinar concentraciones muy bajas de productos no iónicos, especialmente en la actualidad, cuando el enfoque es sobre cantidades de trazas de material dentro de alimentos, agua de suministro y casos semejantes.

Uno de los métodos más empleados para análisis de trazas

TABLA XV. Esquema analítico para Alcanolamidas

Paso	Componente	Método
1	Aminas totalmente libres	Titulación con ácido perclórico del producto en ácido acético glacial.
2	Acidos grasos libres	Producto titulado en alcohol isopropílico con alcalí estandarizado.
3	Amino ésteres	Producto disuelto en dietiléter y lavado con NaCl al 10%; evaporar el éter a temperatura ambiente y titular el residuo con ácido perclórico en ácido acético glacial.
4	Dietanolamina libre	1 y 3
5	Acidos grasos totales	Hidrólisis del producto con HCl 6N, extracción del hidrolizado con dietil éter, y determinación de ácido graso en el extracto de éter por titulación.
6	Amina total	La capa acuosa de 5 se concentra a sequedad, y el clorhidrato de dietanolamina se determina en el residuo por titulación potenciométrica.
7	Acidos grasos combinados	5 y 2
8	Dietanolamina combinada	6 y 4
9	Relación de amina combinada a ácido graso combinado	8 dividido por 7

FIGURA 25.2²⁶



Nombre Sistemático

Nombre Abreviado

(A) N,N-Bis(2-hidroxiethyl)lauramida	Di(hidroxiethyl)lauramida
(B) 2-(2-Hidroxiethylamina)ethyl laurato	Amino éster
(C) 2-N-(2-Hidroxiethyl)lauramida ethil laurato	Amino éster
(D) 2,2'-Imino-Bis(ethyl laurato)	Amino diéster
(E) N-Lauroil-2,2'-imino-bis(ethyl laurato)	Amino diéster

es el de Stevenson⁽⁴²⁾, donde el complejo formado entre el material no iónico y el ácido fosfomolibdico está disuelto en ácido sulfúrico y entonces es cuantificado colorimétricamente. Con óptimo ajuste de condiciones, este método es capaz de determinar concentraciones del 0.01%.

Está informado por Morgan⁽⁷²⁾, que este método da resultados inconsistentes sobre surfactantes polioxietilénicos insolubles en agua.

Otro método aplicable a un intervalo de concentración de menos de 1% es descrito por Kho y Stolten⁽⁷³⁾. Este método utiliza yodomercurato de potasio, el cual forma una turbidez con concentraciones bajas de compuestos no iónicos. La comparación de la turbidez contra patrones de concentración conocida, colirimétricamente o nefelométricamente) nos da el contenido del producto no iónico. El método detectará un límite de 10 ppm en casi todos los casos.

Los siguientes tipos de compuestos no iónicos han sido de terminados por este método: aductos de óxido etilen-fenólicos, aductos de óxido alcohol-etileno, aductos de óxido ácido carbónico-etileno, polietilén glicoles y éteres. Los alcaloides, algunos compuestos de amonio cuaternario y algunos materiales proteínados interfieren.

Cramm⁽⁷⁴⁾ y van der Hoeve⁽⁴³⁾ mostraron que los aductos polioxietilénicos forman precipitados azul con cobaltotiocianato de amonio. Brown y Hayes⁽⁴⁵⁾ desarrollaron un método cuantitativo basado sobre esta reacción e involucrando el uso de una versión modificada del reactivo de van der Hoeve (200 gr. de tiocianato de amonio + 30 gr. de nitrato de cobalto hidratado). Ellos extrajeron el complejo con cloroformo y midieron la absorbancia de la solución entre 620 y 318 mμ.

Morgan⁽⁷²⁾ encontró que complejos de este tipo formados por varios surfactantes polioxietilénicos son insolubles en cloroformo, pero serán fácilmente extraídos con benceno. Después de la evaporación del benceno, el complejo no iónico, es descompuesto en agua, y el cobalto en la solución acuosa es determinado según el tipo de complejo. La absorbancia es medida a 500m μ . La sensibilidad obtenida por este procedimiento es casi tan alta como la obtenida por la medición directa sobre el complejo azul a 381 m μ . Morgan sugiere que, si el reactivo modificado de Brown es usado y el cobalto es determinado de esta manera, será posible incrementar la sensibilidad aun más. Este método es capaz de determinar tensoactivos no iónicos en un intervalo de concentración de 0.5 mg en un volumen de 10 ml de solución.

Un método más reciente ha sido descrito por Crabb y Persinger⁽⁷⁵⁾ y es otra modificación sobre el uso de tiocianato de cobalto y amonio. Este método determina la concentración de surfactantes no iónicos en un medio agua-bacteria a niveles de partes por millón. Ha sido usado para determinar productos no iónicos del tipo de los polioxietilénicos durante el curso de la biodegradación usando agua de río. El surfactante no iónico fue removido de la solución de agua por extracción con éter a contracorriente de la solución acuosa. Seguido por la detección y medición del complejo azul cobalto tensoactivo no iónico a 620 m μ . Los autores indican que una óptima extracción requiere un pH neutro y una fuerza iónica baja. La determinación colorimétrica requiere que el material no iónico posea menos de 6 unidades de óxido de etileno para desarrollar color; y puesto que la absorbancia varía con la longitud de la cadena, el método tiene que ser estandarizado usando el compuesto particular bajo investigación.

Las limitaciones de este método son como sigue:

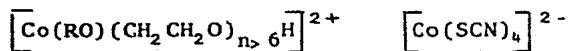
1. La extracción del producto no iónico tendrá que ser efectuada de una solución que sea neutra y baja fuerza iónica. Una fuerza iónica alta, marcada basicidad ó acidez, y la presencia de partículas sólidas, interfieren seriamente.

2. El método es diseñado para extraer compuestos no iónicos, con cadenas largas hidrofóbicas.

3. Los compuestos no iónicos con cadenas hidrofílicas largas (más de 25 unidades de óxido de etileno) formarán precipitados azules con cobalto que no son solubles en cloroformo. Cabe señalar, asimismo, que este tipo de compuestos no iónicos no son muy comunes en esta aplicación, donde se examina agua de río.

4. Compuestos de amonio cuaternario interfieren causando complejos azules con cobalto.

Fue de interés para los autores⁽⁷⁵⁾ determinar la estructura del complejo polioxi-etilen-cobalto. Ellos encontraron que menos de 6 unidades de óxido de etileno son necesarias para formar el color azul. La estructura propuesta por ellos es:



Varios métodos específicos han sido desarrollados para la determinación de trazas de no iónicos del tipo del SPAN y para los nonilfenoles polioxi-etilénicos.

Gatewood y Graham⁽⁷⁶⁾ desarrollaron un método basado sobre la adaptación del método del ácido cromotrópico para la determinación del formaldehído al análisis de surfactantes del tipo del SPAN. Es un método directo e involucra saponificación del

SPAN para producir sorbitol y el correspondiente ácido graso. La porción de sorbitol es entonces oxidada con peryodato para producir formaldehído, que se une al ácido cromotrópico. La solución de color vino resultante es medida a 570 μ . El método es simple, rápido y extremadamente sensible. El método fue ensayado en la presencia de componentes aniónicos y se encontró que funciona bien, pero materiales catiónicos interfieren.

Los productos polioxietilenos no iónicos darán también una prueba positiva con ácido cromotrópico. Asimismo, la sal oxonio de compuestos polioxietilénicos puede ser precipitada por aniones largos tales como iones de cobalto, tiocianato ó fosfomolibdato. Esto hará a menudo una posible separación entre compuestos tales como los TWEENS y SPANS después de limpiar los de surfactantes aniónicos y cationicos, ambos por extracción ó intercambio iónico.

El método de Stewart⁽⁵⁴⁾, como se discutió antes, es específico para nonilfenoles polioxietilénicos. Es sensible, rápido y convincente. La absorción Ultravioleta es también una técnica conveniente y sensible para cuantificar trazas de aductos alquilaril polioxietilénicos, pero tiene que ser usada solamente sobre muestras que no absorban apreciablemente a 276 μ .

Un método difícil, pero sensible para la determinación de partes por millón de poliglicoles de superficie activa ha sido reportada por Etienne⁽⁷⁷⁾. El procedimiento involucra la concentración de varios litros de agua, que pueden contener 1 μ g de material no iónico, hasta 100 ml. El compuesto no iónico es precipitado con ácido fosfomolibdico en la presencia del ión calcio y CELITA. El precipitado es tratado, después de lavarlo con éter de petróleo, con ácido yodhídrico (HI) para for

mar el etilyoduro derivado del residuo de óxido de etileno. El etilyoduro es convertido y determinado como HIO_3 por titulación con tiosulfato de sodio. Con cantidades como 0.2 ppm puede hacerse una buena determinación.

Los métodos y pruebas presentadas cubren el area significativa de aplicación no instrumental de análisis para la determinación de no iónicos.

DETERMINACION DE SURFACTANTES NO IONICOS POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION MOLECULAR

CONSIDERACIONES GENERALES.

La Espectroscopía de Absorción en el Laboratorio analítico es considerado para cubrir el levantamiento de la absorción molecular de la irradiación de luz variante en longitudes de onda desde $190\text{m}\mu$ a 15μ . Hasta la fecha no han sido reportados trabajos sobre material no iónicos utilizando regiones del espectro electromagnético fuera de este intervalo. Es completamente posible que las absorciones en el infrarojo lejano (15 a 50μ) provean información útil. La espectroscopía de absorción está dividida en ultravioleta lejano (180 a $210\text{ m}\mu$), ultravioleta (210 a $400\text{ m}\mu$), visible (400 a $800\text{ m}\mu$), infrarojo cercano ($800\text{ m}\mu$ a 2.2μ) e infrarojo (2.2 a 15μ).

Estas divisiones están generalmente basadas sobre la instrumentación que está disponible para recorrer el espectro y no todos los casos concuerda con los límites tradicionales del espectro electromagnético.

La absorción molecular se basa en el hecho de que las moléculas absorben la luz en una única y característica manera en cada área del espectro proporcionando información sobre alguna parte de la molécula o a la molécula como un todo, que puede ser correlacionada a su estructura, en suma, producir datos cualitativos que son la base de algunos métodos espectroscópicos.

METODOS DE ULTRAVIOLETA

La aplicación de los métodos de espectroscopía de absorción para caracterización y/o ensayos de no iónicos está limitada a aquellos que contienen núcleos aromáticos. Algunos casos de insaturación y otros grupos funcionales pueden ser observados, sin embargo la mayoría de la literatura le da mayor uso en el estudio de alquilfenoles polioxilquénicos. Todas las composiciones conteniendo diferentes pesos moleculares de aductos oxietilénicos de fenol, cresoles, y otros alquilfenoles pueden ser estudiados.

El espectro de ultravioleta determina la presencia de aromaticidad y puede ser usado para determinar pesos moleculares.

Un espectro de absorción de un alquilfenol polioxietilénico típico corrido en cloroformo, metanol o alcohol isopropílico exhibe un máximo de absorción a 275 y 224 m μ . La absorción a 275 m μ es dado por el anillo del benceno. La medición del coeficiente de extinción molar E de alquilfenoles polioxietilénicos comerciales no indicaron cambios en ϵ_0 la longitud de onda λ con el número de grupos oxietilénicos en el intervalo de 5 a 30. Kelly y Greenwald ⁽⁷⁸⁾ utilizaron esta técnica para determinar el peso molecular de aductos separados resultantes de una separación cromatográfica de polioxietileno. En sus trabajos ellos determinaron la constante óptica (ϵ) en cloroformo, iso-octano y agua. Reportando los siguientes valores que se emplean directamente:

Cloroformo	$\lambda = 277.5 \text{ m}$	$\epsilon = 1.53 \times 10^3$
Isooctano	$\lambda = 277.5$	$\epsilon = 1.63 \times 10^3$
Agua	$\lambda = 277.5$	$\epsilon = 1.33 \times 10^3$

Los autores determinan valores en metanol encontrando un cambio no importante ($\epsilon = 1.57 \times 10^3$). La constante óptica es obtenida dividiendo la densidad óptica por la concentración en moles/litro y la longitud de la celda en cm. Los detalles del método han sido reportados (79,80).

El procedimiento usado por estos autores en el laboratorio es descrito a continuación:

1. Determinación del peso molecular de alquilfenoles polioxietilénicos por espectroscopía de ultravioleta.

Aparato:

Instrumento	Espectrofotómetro de ultravioleta.
Barrido	320 a 240 $m\mu$
Longitud de onda del análisis	276 $m\mu$
Solvente	Metanol (libre de carbonilo)
Longitud de la celda	1.00 cm.
Material de la celda	silica
Precisión	+ 5 a MW 600 + 13 a MW 1000

Preparación de la Muestra:

Introduzca 0.1 g de muestra exactamente pesada dentro de un matraz volumétrico de 100 ml. Añadir metanol, agitar para efectuar la disolución, y diluya hasta la marca con metanol. Diluya esta solución hasta obtener una absorbancia a 276 $m\mu$ entre 0.2 y 0.8. (Para pesos moleculares bajos una dilución de 10 a 250 ml puede ser suficiente). Corra esta dilución contra

metanol como blanco desde 320 hasta 240 m y obtenga la absorbancia a 276 m . Obtenga microgramos de patrón fenolico contenidos por mililitro de solución de la curva de calibración y calcule el peso molecular.

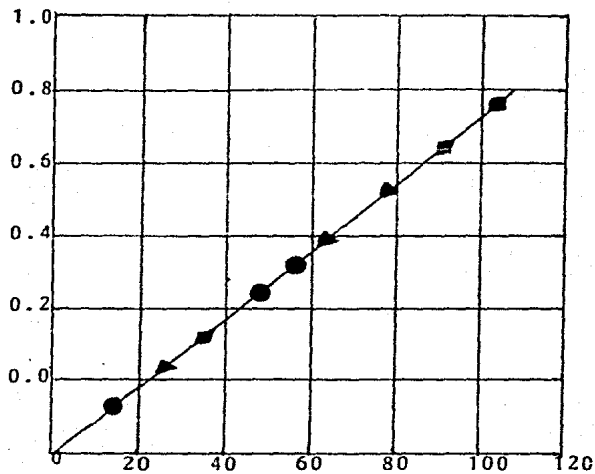
Calibración:

Una curva de calibración para cada tipo de fenol alquilado será requerida. La curva preparada del aducto de nonilfenol con 4 M de óxido de etileno será valida para otros aductos de nonilfenol.

Prepara compuestos sintéticos en metanol conteniendo suficiente alquilfenol polioxietilénico para dar absorbancias de 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8. La muestra usada para calibración tiene que ser analizada por lo menos tres veces por el método del anhidrido ftálico-piridina para pesos moleculares basado en el contenido de hidroxilo para asegurar un patron confiable.

Corra diluciones desde 320 a 240 m y obtenga la absorbancia a 276 .

Calcule los microgramos de compuesto fenolico por mililitro de solución y ponga este valor en la absina contra la absorbancia en la ordenada, vca la siguiente figura:



● TERGITOL NP-35

▲ TERGITOL NPY

◆ TERGITOL TP-0

Cálculos:

Microgramos de fenólico contenido por mililitro de solución.

$$\frac{A \times B}{C} = D$$

A = Peso molecular del patrón fenólico

nonilfenol = 220.3

dodecilfenol = 263.4

B = Microgramos de standard por ml. de solución.

C = Peso molecular de standard (anhidrido ftalico-piridina).

D = Miligramos del patrón fenólico por ml. de solución.

Peso Molecular de la Muestra:

$$\frac{A \times B}{C} = \text{Peso Molecular}$$

A = Peso molecular del patrón del fenólico

B = Microgramos de muestra por ml. de solución.

C = Microgramos del patrón fenólico por ml. de solución de la curva de calibración.

La tabla XVI expone la comparación de resultados obtenidos utilizando este método y determinaciones de peso molecular basado en el número de hidroxilos sobre una serie de fracciones obtenidas de una destilación al vacío de POLYTERGENT B-150 (Marca registrada por Olin Mathieson Chemical Co.).

Los procedimientos de ultravioleta fueron usados por Schick et al ⁽⁸¹⁾, donde se encontró que la constante óptica a 276 m no cambiará cuando el óxido de etileno asignado varía arriba de 30 moles de óxido de etileno. Sus trabajos también demostraron un estrecho acuerdo dentro de las determinaciones representadas por el método del hidroxilo y el procedimiento del ultravioleta.

TABLA XVI. Comparación de Pm obtenido por el método de UV y determinación por destilación fraccionada del POLYTERGENT B-150.

OH No.	Pm (hidroxilo)	Pm (UV)	APm
173	324	313	11
174	322	311	11
168	334	320	14
164	342	329	13
160	351	343	8
156	360	346	14
152	369	355	14
148	379	361	18
146	384	375	9
144	390	384	6
140	401	385	6
138	406	415	9

Los autores observaron una discrepancia entre los datos de peso molecular obtenidos por estos dos métodos cuando ensayamos con fracciones de POLYTERGENT B-300 las cuales han sido destiladas a muy bajas temperaturas bajo vacío. Aparentemente hay degradación, dando lugar a productos que interfieren con uno o ambos procedimientos. En general se observan altos pesos moleculares con el método del hidroxilo.

Walz y Kirschnek⁽⁸²⁾, reportaron sobre el uso de un método similar para nonilfenol polioxietilénico y presentaron el espectro típico y una discusión de este método.

Métodos de Infrarojo Cercano.

La región del espectro desde aproximadamente 1.0 a 2.2 μ clasificada como el infrarojo cercano no ha sido muy usada dentro del análisis y/o clasificación de no iónicos.

La razón de esto es primeramente la relativamente reciente disponibilidad de este tipo de instrumentación y que su aplicación es principalmente en determinados cambios estructurales de una sustancia cuando este cambio involucra una vibración hidrógeno-alargamiento.

El uso de técnicas infrarojo-cercano para determinación de grupos oxipropilénicos en tensoactivos no iónicos conteniendo estos grupos y otras funciones especialmente grupos oxietilénicos, fueron reportados primero por Ring⁽⁸³⁾. El método ha sido usado repetidamente en el laboratorio y se ha encontrado muy valioso para la detección y determinación de grupos oxipropilénicos.

El método fue presentado a semejanza del aplicado directamente a PLURONIC polioles (Wyandotte Chemisar Corp). con variadas cantidades de grupos oxipropileno y oxietileno.

Se ha visto que cambios en la estructura de estos componentes involucran un cambio en el alargamiento-hidrógeno de grupos metino y metilo, respectivamente. Dentro de la práctica, los métodos parecen trabajar para el análisis de algunos surfactantes no iónicos conteniendo metino unido en el intervalo de 1 a 100 por ciento de grupos oxipropilénicos.

En principio, el método está basado sobre el hecho de que ligaduras metino absorben a 1.68 μ y constituyen una de las mayores diferencias entre espectros de PLURACOLS tales como PLURACOL E-600, un glicol polioxietilénico y PLURACOL P-2010, un glicol polioxipropilénico. Así mismo dentro del grupo de polímeros conteniendo una mezcla de grupos oxipropilénicos y oxietilénicos la banda a 1.68 μ no es fácilmente resuelta de bandas de absorción adyacentes. Para perfeccionar la resolución de la banda a 1.68 μ una técnica diferencial fue empleada. Esto involucra colocar en el haz de referencia del espectrofotómetro una sustancia teniendo similares características que la muestra en la región del espectro de interés. En este caso un componente polioxietilénico es usado como referencia para cancelar toda absorción debida a los grupos metileno que pueden estar presentes en la muestra que estamos estudiando.

El PLURACOL E-600 es un material adecuado como referencia para examinar grupos oxipropilénicos en grupos de polímeros y otros óxidos de propileno no iónicos. La técnica diferencial es importante puesto que permite la detección de muy pequeños porcentajes de enlaces metino. Un breve detalle de los procedimientos se citan aquí:

Equipo:

Espectrofotómetro de Infrarrojo cercano.

Juego de celdas de sílica de 1 a 10 cm.

Celdas de 1 cm se usarán para contenido de oxipropileno de 20 a 100%.

Celdas de 10 cm se usarán para 0 a 20%.

Reactivos:

Tetracloruro de Carbono R.A.

PLURACOL E-600

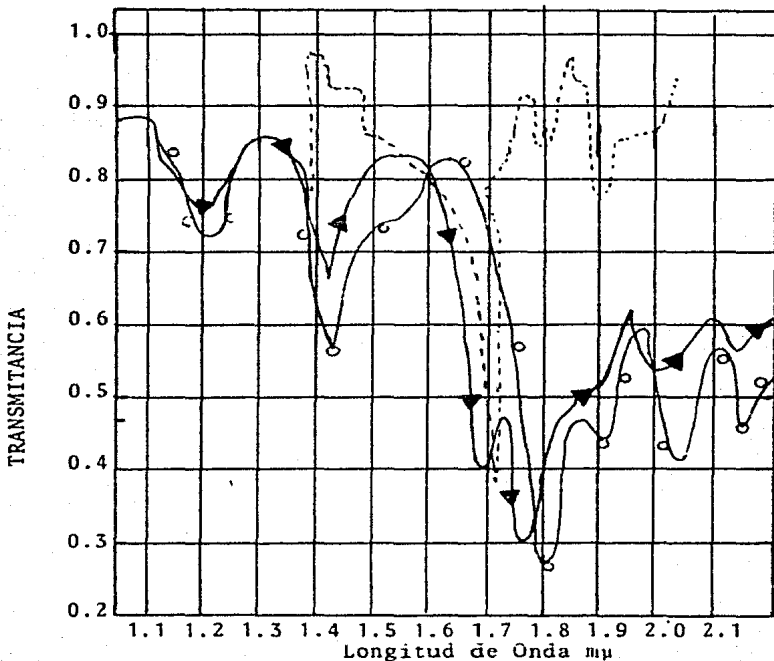
Preparación de Soluciones:

Los espectros son obtenidos en soluciones preparadas pesando de 5 a 6 gr. del no iónico dentro del matraz tarado y añadiendo 25 gr. de tetracloruro de carbono. La calibración del método es realizada con mezclas de contenido conocido de grupos oxipropilénicos y odietilénicos.

La tabla XVII muestra los resultados obtenidos sobre una serie de componentes PLURONIC. El espectro 26.2 muestra la absorción de infrarrojo-cercano de: (a) PLURACOL P-1020, (b) PLURACOL E-600 y (c) el espectro diferencial de PLURACOL P-2010 contra PLURACOL E-600. Los datos son tomados de la presentación de Ring⁽⁸³⁾.

TABLA XVII. Porcentaje de oxipropileno, determinado por el método del Infrarrojo-Cercano propuesto por Ring⁽⁸³⁾.

PLURONIC	Oxipropileno % en peso conocido	% en peso encontrado
F-68	20	21
L-64	39	38
L-61	87	88



Los círculos blancos son PLURACOL E-600; los triángulos son PLURACOL 2010 y la línea punteada es el espectro diferencial.

MÉTODOS DE INFRARROJO

El estudio de infrarrojo, provee información rápida concerniente a la estructura de la sustancia estudiada. El valor real de su uso depende en gran parte de la experiencia del analista. Sin embargo, la mayoría de los laboratorios ahora están familiarizados con tales métodos, también demasiado frecuentemente los espectros obtenidos no son verdaderamente representativos de la muestra, y solamente se obtiene información superficial. Más cuidado tendrá que ser tomado en la determinación del espectro para obtener una máxima información.

Una forma más sencilla para entender los métodos de infrarrojo y sus usos han sido publicados por Cross⁽⁸⁵⁾.

La primera colección reportada para valorar espectros de infrarrojo pertenecientes a surfactantes fue hecho por Delsemme⁽⁹²⁾ en 1951. El estableció el valor de la técnica de infrarrojo para identificación de tipos de surfactantes y publicó unos 30 espectros.

Sadtler⁽⁹⁰⁾ publicó sobre el uso de espectros de infrarrojo para identificación de surfactantes presentando 29 espectros, comprendiendo aniónicos cationicos y no iónicos y concluyó que funciones similares dentro de los varios surfactantes examinados generalmente absorbieron a más estrecha longitud de onda. Con referencia a compuestos no iónicos encontró absorciones aproximadamente de 2.9, 8.0 y 9.0 μ típicas de óxido de etileno. La colección Sadtler de espectros de infrarrojo sobre surfactantes ahora contiene 1,700 (11-13).

Recientemente, Hummel⁽⁹⁴⁾ ha publicado un texto de dos volúmenes sobre la identificación y análisis de surfactantes por infrarrojo y métodos químicos. El volumen 1 es un texto enfocado al análisis de una gran parte de la interpretación de espectros de infrarrojo dedicados a surfactantes, el volumen 2 es una muy buen colección pertenecientes uno por uno a todos los surfactantes. Estos volúmenes solamente comprenden publicaciones pertenecientes a la interpretación de espectros de infrarrojo de surfactantes. El tema de no iónicos es adecuadamente cubierto. Es bueno recordar en este punto que, a pesar de que un espectro de infrarrojo es una ilustración definitiva de la absorción característica de una sustancia, esto nunca, excepto en el caso de moléculas de bajo peso molecular, será una técnica de diagnóstico infalible. Cuando trabajamos con

moléculas de alto peso molecular tales como los no iónicos sus características son muy comunes entre todos ellos. Son muy pocas las diferencias que pueden existir sin ser resueltas por infrarrojo. Esto se debe al hecho de que una molécula puede presentar algunas vibraciones fundamentales gobernadas por la ecuación $Z = 3N - 6$, donde Z es igual al número de vibraciones fundamentales y N es el número de átomos de una molécula.

Una breve consideración indica que un gran número de vibraciones fundamentales son posibles en compuesto no iónico ordinario, tal como nonilfenol polioxietilénico conteniendo 10 moles de óxido de etileno. Así la respuesta a algunas bandas de absorción todavía no es posible, puesto que hay mucha superposición de bandas de absorción las cuales causan confusión. Otra razón es que, para la mayor parte, son productos no iónicos fuertemente polares, y esta característica propia de compuestos polares produce bandas de absorción anchas. Estas bandas interfieren cubriendo la absorción de otras vibraciones moleculares de elementos que absorben en la misma región.

La manera en que una muestra es examinada en el infrarrojo es a menudo una importante consideración. La mayoría de los espectros cualitativos de no iónicos pueden ser obtenidos por expansión de una capa fina del material entre dos platos de sal (NaCl), ajustando el espesor por la presión aplicada a los platos, y determinando el espectro contra aire. En general, la más fuerte en el espectro y no excederá del 10% de transmitancia. Si esto no se registra, el espectro de infrarrojo puede ser determinado en solución con un solvente apropiado (benzeno, tetracloruro de carbono, etc). Generalmente una concentración de 10% corrida en 1.0 ó 0.1 mm sellando las celdas de absorción contra solvente puro en el haz de referencia será suficiente. Otro método usado es en el que la muestra está

mezclada con NUJOL (aceite mineral) o fluorolube (un hidrocarburo fluorado). Esta técnica es particularmente usada con materiales sólidos que son insolubles en solventes ordinarios. Compuestos sólidos que son cristalinos o "duros" pueden ser convertidos en polvo (tamaño de partícula menor a 2 μ) y mezclado con bromuro de potasio a una concentración apropiada de 0.3 a 1%. Esta mezcla es entonces presionada hidráulicamente a aproximadamente 10 toneladas con dos punzones de 13 mm. de diámetro hasta formar una pastilla transparente la cual es examinada por el método de infrarojo.

Una técnica reciente muy usada para examinar no iónicos es por espectroscopía de infrarojo de múltiple reflexión. El fenómeno de infrarojo de múltiple reflexión o reflexión interna total ha sido discutida en detalle por Fahrenfort ^(94a) y Harrick ^(94b). Esencialmente esta técnica indica una manera dentro de la cual muestras de difícil manejo pueden ser examinadas para determinar un espectro de infrarojo.

Cuando examinamos espectros para información espectral, uno tiene que tener guardado en la mente el tipo de técnica empleado para obtener el espectro. Un espectro posiblemente presente desviaciones debido a cristalinidad, interacción con disolventes, difracción ó posesión de bandas de absorción químicamente combinadas.

La experiencia en esta área es bastante fácil de obtener, y uno pronto determina el mejor método para este trabajo.

El espectro de infrarrojo produce una gran cantidad de información, tanto cualitativa como cuantitativa, y por esta razón esta técnica es la más comunmente usada. Unos cuantos ejemplos serán suficientes para exhibir la utilidad del método.

ESPECTROS DE INFRARROJO DE ALGUNOS TIPOS DE PRODUCTOS NO IONICOS REPRESENTATIVOS Y COMPONENTES ASOCIADOS

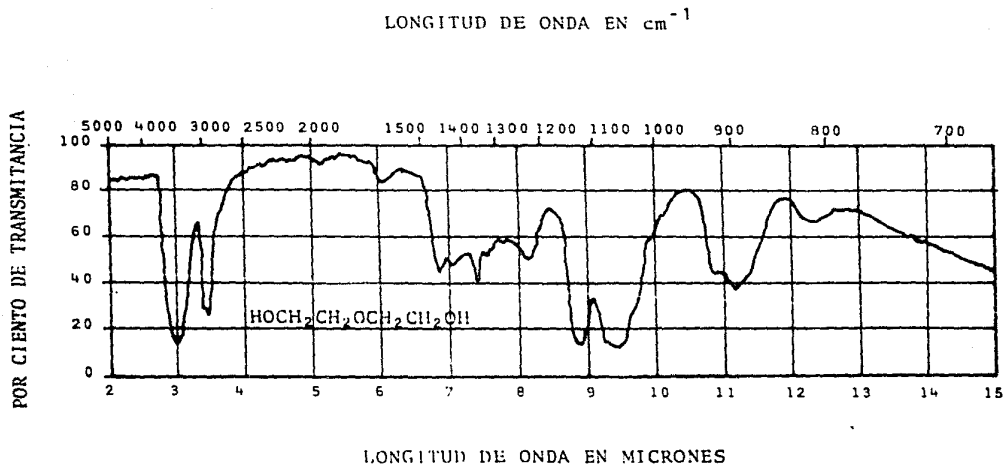
El espectro de infrarrojo de dietilenglicol y PEG 400 sirven para indicar absorciones típicas de infrarrojo para compuestos polioxietilénicos. Las cadenas polioxietilénicas exhiben algunas absorciones características. Cuando el número de cadenas aumenta, estas absorciones aumentan y dan bandas de absorción más anchas e intensas que predominan en el espectro.

Algunas bandas de absorción predominantes causan dificultad en la determinación de la naturaleza del componente de poliadición de la molécula. Tanto el dietilenglicol como el PEG 400 son buenos componentes para estudio en este respecto.

Cuando las bandas de absorción de un compuesto polioxietilénico abarca el espectro entero y la naturaleza de los compuestos de poliadición no puede ser determinada, resultan usualmente necesarias técnicas químicas tales como hidrólisis con ácido yodhídrico ó reacción con cloruro de acetilo⁽⁹⁵⁾. Este es comúnmente el caso en determinación de estructuras de compuestos tales como los derivados polioxietilénicos de los azúcares y de compuestos que han sido atrapados con un grupo oxiolefínico de peso molecular alto.

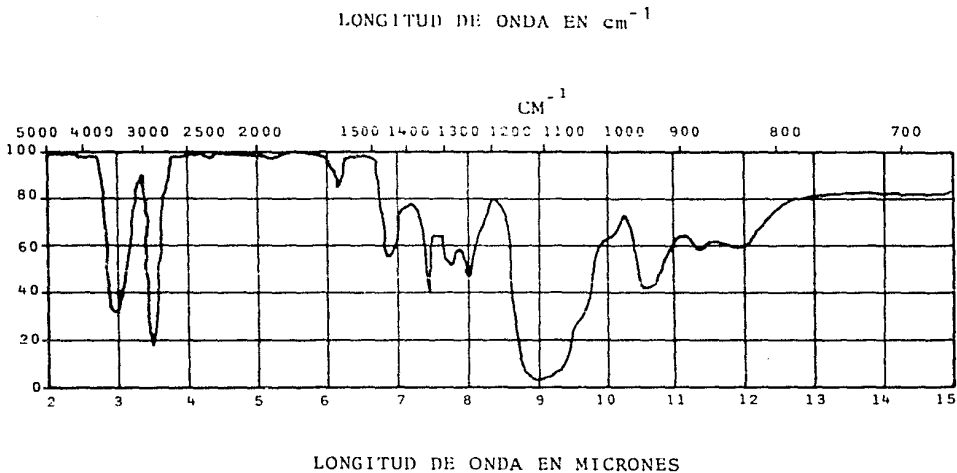
Los espectros de compuestos no iónicos oxietilénicos exhiben bandas de absorción como un resultado de dos grupos oxietilénicos polifuncionales y de otros grupos funcionales que puedan estar presentes, tales como grupos éster, núcleos aromáticos, y en algunos casos residuos alifáticos largos.

En realidad, la interpretación de los espectros de infrarrojo de productos no iónicos involucra el reconocimiento y diferen



1. ESPECTRO DE INFRARROJO DE DIETILEN GLICOL, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ MW=106.12; bp=245°C.

POR CIENTO DE TRANSMITANCIA



2. ESPECTRO DE INFRARROJO DE PEC 400. MW (avg)=380 to 420; sp. gr.=1.125/20°C; FP=4 to 8°C; flash point = 435°F.

ciación de vibraciones causadas por grupos oxietilénicos, grupos hidroxilo y los otros grupos funcionales presentes. Como se puntualizó antes, no todas las vibraciones serán siempre vistas; así que será necesario recurrir a otros métodos.

En general, absorciones causadas por grupos hidroxilo ocurren en las cercanías de 3 u (3333 cm^{-1}), 8.8 y 9.4 u (1137 cm^{-1}), dependiendo si son secundario o primario, respectivamente.

Las absorciones que son usualmente fuertes a 3 u (3333 cm^{-1}) disminuyen con el incremento del peso molecular pero pueden ser observadas, igualmente con componentes de peso molecular muy alto. Las vibraciones de alargamiento $-\text{CH}_2$ ocurren de 3.4 a 3.45 u (2940 a 2915 cm^{-1}), vibraciones oscilantes $-\text{CH}_2$ en la región de 7.3 a 7.5 u (1370 a 1333 cm^{-1}) y la vibración característica de éter, C-O-C, en absorción agrupada es encontrada de 8.9 a 9.1 u (1123 a 1100 cm^{-1}). Estas absorciones son anchas e intensas. Hay algunas otras absorciones características importantes de los grupos polioxietilénicos que han sido notadas. Hummel⁽⁹⁶⁾ tiene tabulada la mayoría de absorciones de compuestos polioxietilénicos tanto líquidos como sólidos; estos datos están representados en la tabla XVIII.

Hammel puntualiza que con compuestos cristalinos las cadenas polioxietilénicas traen cambios en la simetría que causan cambios considerables en el espectro.

En la mayoría de los casos estos espectros exhiben una abundancia en bandas agudas, algunas de las cuales están divididas.

Un importante grupo de compuestos no iónicos son el bloque de polímeros constituido tanto por grupos polioxietilénicos

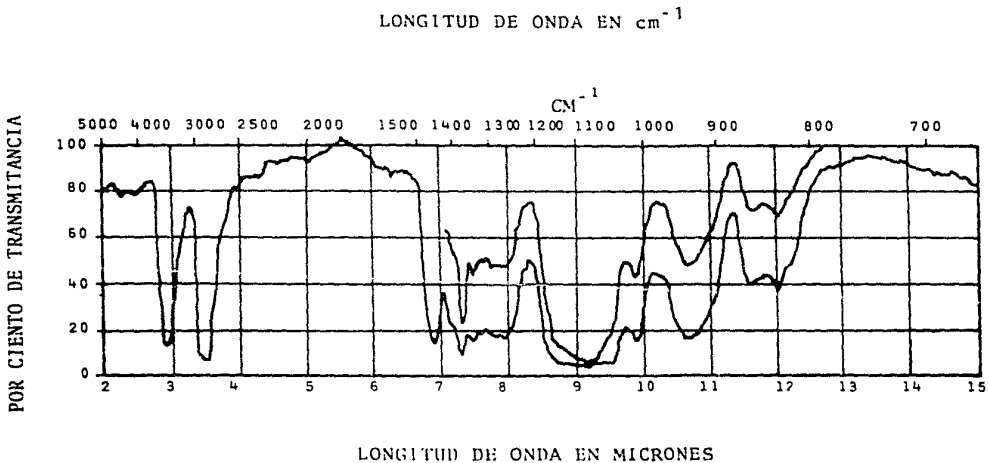
TABLA XVIII. ABSORCIONES DE INFRARROJO EN COMPUESTOS POLIOXIETILENICOS.

Compuestos Líquidos Polioxietylénicos		
7.4 u o 1351 cm^{-1}	CH_2 -oscilación	Media a menuda aguda
8.0-8.1 u o 1250-1235 cm^{-1}		Media
8.9-9.1 u o 1123-1100 cm^{-1}		Muy alargada, ancha
10.5-10.8 u o 953-926 cm^{-1}	C-o-c	Media, ancha
11.2-11.3 u o 893-886 cm^{-1}	ρCH_2	Esta absorción pertenece a los <u>grupos</u> $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ terminales y por tanto se convierte en débil incrementando la longitud de la cadena hasta desaparecer completamente, originalmente la banda es medio intensa.
11.6-12 u o 862-833 cm^{-1}	ρCH_2	Esta absorción pertenece a los <u>grupos</u> $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ en la posición central y se convierte más intensa tanto como se incrementa la longitud de la cadena oxietilénicas; originalmente es medio intensa.
7.3-7.5 u o 1370-1333 cm^{-1}	CH_2 -oscilación	Doble banda teniendo picos agudos medios.
7.8-7.9 u o 1282-1266 cm^{-1}		Media o fuerte; aguda.
8.1 u o 1235 cm^{-1}		Media, aguda.
8.7-8.8 u o 1370-1137 cm^{-1}		Fuerte, aguda.
9.0 u o 1111 cm^{-1}		Muy fuerte.
9.4-9.5 u o 1064-1053 cm^{-1}	C-o-c	Fuerte, aguda.
10.4-10.6 u o 963-944 cm^{-1}		Media, a menudo dividida fuertemente dependiente del grado de cristalización; la primera de las bandas se observa más intensa con el incremento del grado de cristalización.
11.3-14.4 u o 886-695 cm^{-1}	ρCH_2	Grupos terminales, usualmente muy débiles.
11.3-11.9 u o 848-841 cm^{-1}	ρCH_2	Grupos $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ en la posición central, fuertes.
Grupos Terminales OH		
3 u o 3333 cm^{-1}	OH	La intensidad decrece con el incremento del peso molecular.
9.4-9.6 u o 1064-1042 cm^{-1}	δOH	Como regla esta banda es observada solamente en el caso de aductos de Oxido de Etileno de bajo peso molecular, de otro modo fusionados en la vibración fuerte de éter.

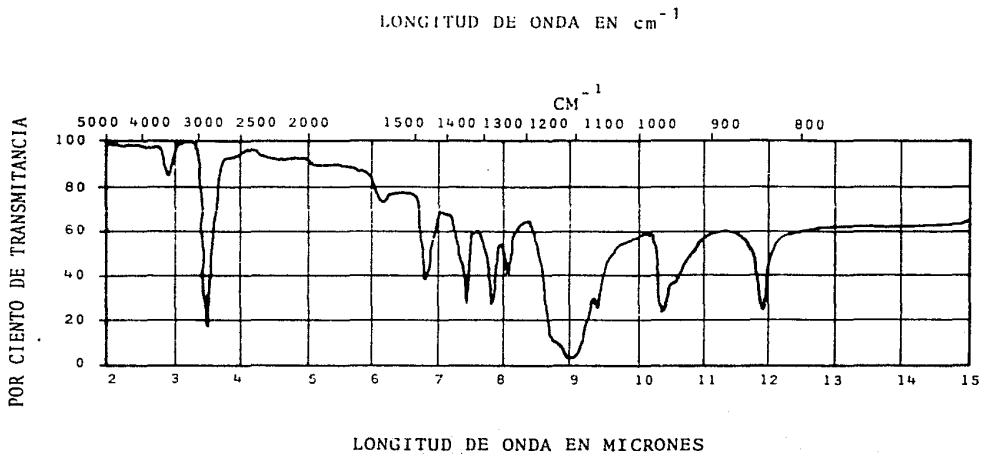
cos como polioxipropilénicos. El espectro de absorción de infrarrojo de estos compuestos, poseen bandas de absorción adicionales para ambos tipos de grupos oxietilénicos. Hay mucha traslapación en las vibraciones respectivas, y, consecuentemente, la interpretación de estos espectros es algo más difícil que cuando trabajamos directamente compuestos polioxietilénicos ó polioxipropilénicos. Afortunadamente hay algunas diferencias. Los grupos oxipropilénicos absorben a 7.3 u (1370 cm^{-1}) debido a vibraciones CH ; a 9 u (1111 cm^{-1}), la absorción del éter, C-O-C; y a 9.9 u (1010 cm^{-1}), una vibración molecular. Estas absorciones resultan principalmente de la posición central de los grupos oxipropilénicos. A pesar de que estas absorciones son muy limitadas para aquellas observadas por materiales oxietilados pueden ser distinguidas como hombros sobre la absorción principal.

Estos compuestos producen también espectros con bandas agudas. Cerrando el escrutinio de representantes típicos de esta clase de compuestos aparecen en los espectros 3, 4 y 5 las diferencias existen y pueden ser atribuidas a los grupos oxietilénicos y oxipropilénicos respectivamente.

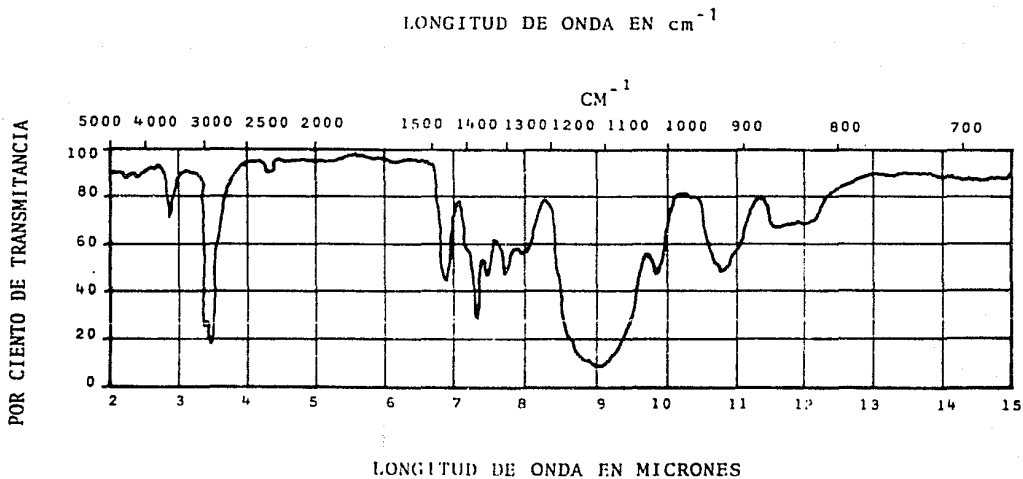
Los ésteres polioxialquilénicos, formados por oxialquilación directa de ácidos carboxílicos de cadenas largas ó por adición de óxido alquilénicos a ésteres de alcohol, son fácilmente detectados por comparación. Estos compuestos son identificados por la presencia de una banda de absorción grande carbonilo-éster de 5.75 a 5.8 u ($1740\text{ a }1725\text{ cm}^{-1}$), y generalmente una banda débil a 8.5 u (1177 cm^{-1}), (ver espectros 6 y 7). En la mayoría de los casos una absorción es vista a 13.9 u (720 cm^{-1}), la cual es debida a una vibración rotacional de metileno. Las absorciones causadas por los grupos oxietilénicos u oxipropilénicos observadas son similares a aquellas de glicoles polio



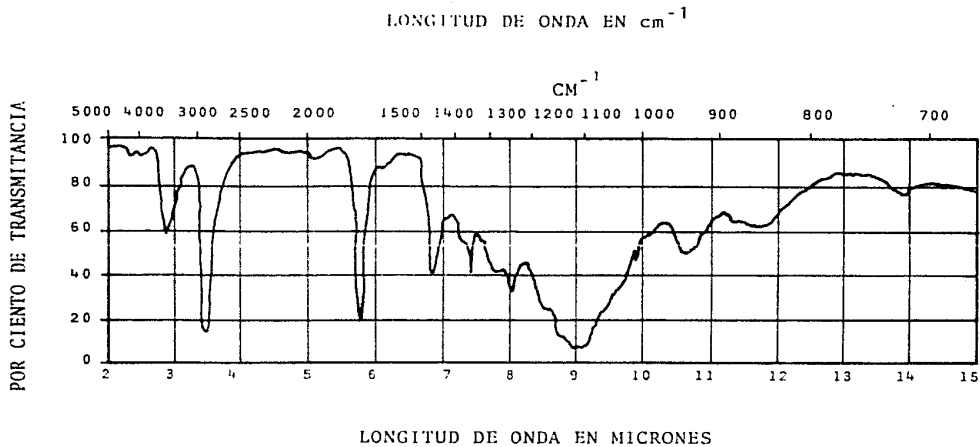
3. ESPECTRO DE INFRARROJO DE of PPG 425. MW (avg)=400 to 450; sp. gr.=
 1.0103/20°C; FP=-60°C; PUNTO DE INFLAMACION = 390°F; A, CELDA DE
 0.01 mm; B, ENTRE SALES.



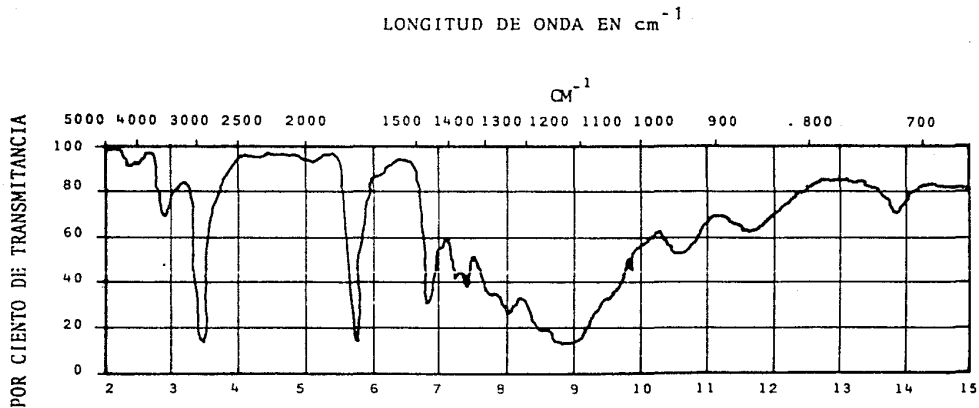
4. ESPECTRO DE INFRARROJO DE PLURONIC F-68 (80% EO). 0.5 mm, 0.5% in KBr wafer.



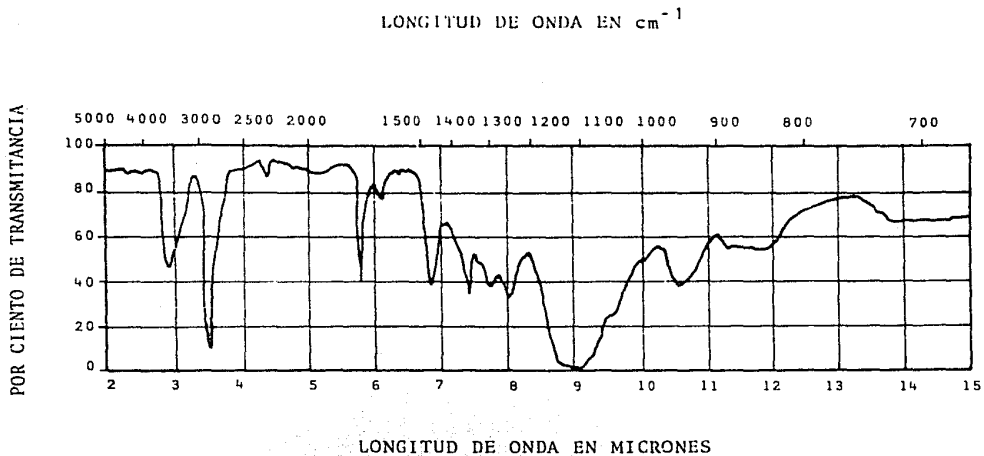
5. ESPECTRO DE INFRARROJO DE PLURONIC L-61 (12% EO).



6. ESPECTRO DE INFRARROJO DE MONOLAURATO DE POLIETILEN GLICOL Sp. gr.=
1.035/20°C; acido no. max. 5, saponificación no., 86 to 98.



7. ESPECTRO DE INFRARROJO DE PEG 300 DILAURATO Sp. gr. = 0.975/20°C;
sap. no. 150 to 160.



8. ESPECTRO DE INFRARROJO DE POLIOXIETILENO (20) MONOLEATO DE SORBITAN (TWEEN 80).

xietilenicos ó propilenicos. Los métodos de infrarrojo no distinguen el método de manufactura de los esteres poliglicolicos, tampoco es fácil determinar la presencia de diester glicolicos en la presencia de compuestos monoester. El espectro 7 es de PEG 300 dilaurato. El espectro es remarcadamente similar a aquel del correspondiente monolaurato. En este caso frecuentemente se deberá acudir a la saponificación.

El espectro de infrarrojo de productos de adición de óxido de etileno a ácidos grasos de esteres de Sorbitol no son muy diferentes que otros esteres polioxietilenicos (ver espectro 8). Las vibraciones moleculares del Sorbitol son obscurecidas por la predominancia de vibraciones de los grupos oxietilenicos. La presencia de una cadena larga alifática no produce prácticamente cambios al espectro. El estudio cuidadoso de la relación de bandas especialmente a 3.4μ (2940 cm^{-1}) comparando el diferente tipo de esteres pueden dar una pista de la cadena alifática. El espectro de Sorbitan monooleato (espectro 9) esta incluido para exhibir por comparación las bandas del ester antes dicho.

Los eteres polioxietilenicos de alcoholes de cadena larga exhiben espectros que son diferentes a los poliesteres a causa de la carencia de carbonilo de ester pero son algo similares a los glicoles polioxietilenicos. La presencia de cadenas alifáticas largas en algunos casos pueden ser distinguidas. Estos compuestos casi siempre exhiben bandas de absorción débil a 13.9μ (720 cm^{-1}) debido a la vibración del metileno, y una absorción débil a 7.25μ (1379 cm^{-1}) a causa de un grupo metilo. Además la banda de absorción a $6.8 - 6.84 \mu$ es usualmente más intensa. Compare el espectro 10 con el 6

Finalmente se consideran los espectros de infrarrojo de

alquilfenoles polioxiéticos.

Los espectros de infrarrojo de esta importante clase de compuestos no iónicos están caracterizados por las absorciones ilustradas en la tabla XIX donde las bandas de absorción de los grupos polioxiéticos están también presentes.

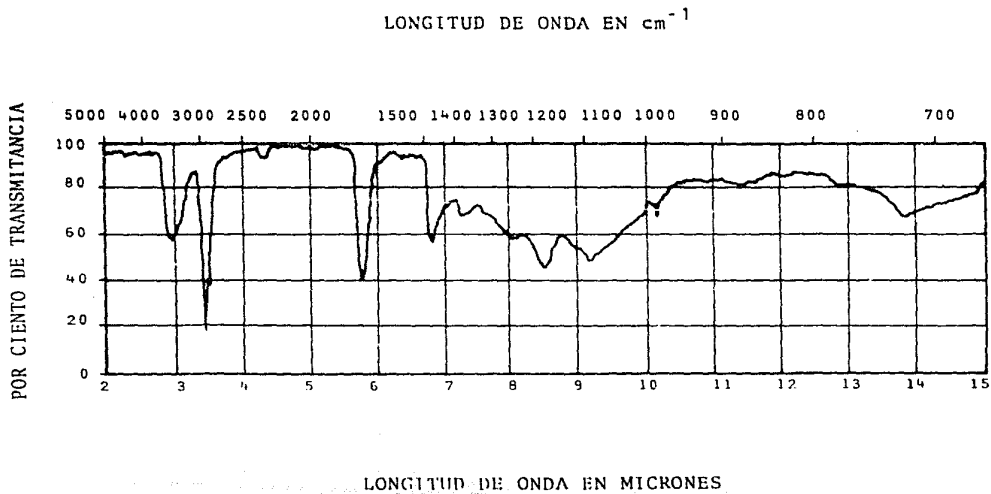
La principal diferencia en los espectros resultantes de los varios tipos de aductos de óxido de etileno se debió al tipo de sustitución aromática y al peso molecular, (ver espectro 11).

Los aductos de fenol absorben a 13.2 y 14.4 u ($758-665\text{ cm}^{-1}$). Los aductos de cresol poseen vibraciones en diferentes áreas, variando entre 11 y 15 u, dependiendo de la mezcla de cresol usada.

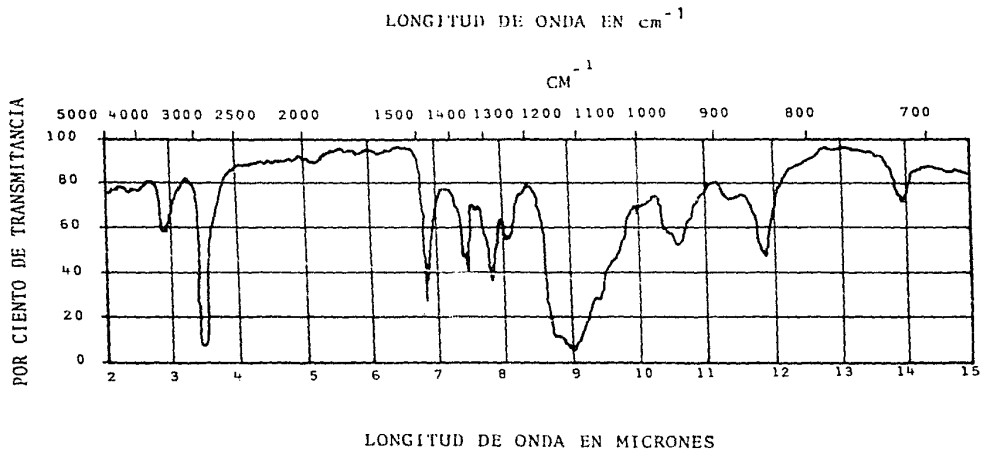
Compuestos de nonilfenol polioxiético generalmente exhiben bandas de absorción de 10.35 u (967 cm^{-1}), 11.25 u (890 cm^{-1}), 14.25 u (755 cm^{-1}) y 13.7 u (730 cm^{-1}). Los pesos moleculares juegan un importante papel en la detección del metilo y el grupo éter del anillo. Aductos de peso molecular muy alto poseen solamente vibraciones muy débiles o no existen para estos grupos.

Los espectros de infrarrojo de tioesteres polioxiéticos no exhiben diferencias obvias a aquellas de los correspondientes compuestos glicol-éter. Todas las bandas de absorción presentes son debidas a grupos polioxiéticos (ver espectro 12). Este es otro caso donde el análisis por vía húmeda puede ser de mucha ayuda.

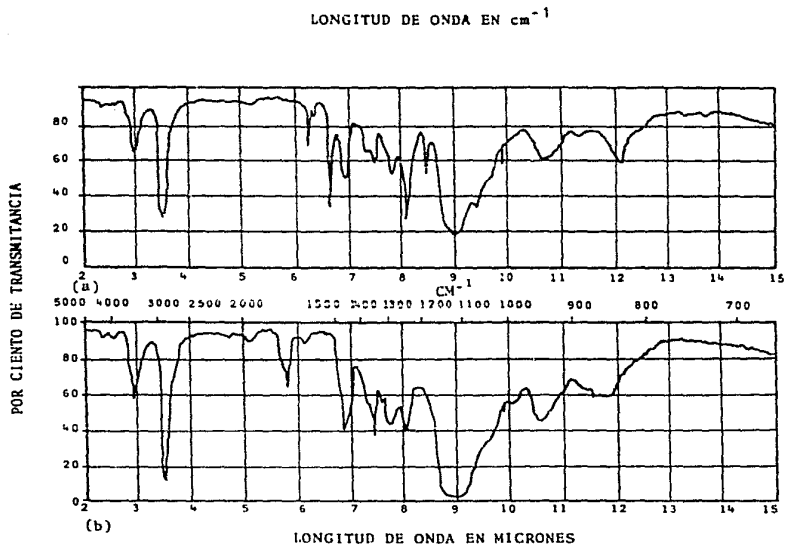
Este resumen perteneciente a ejemplos de espectros de infrarrojo de solamente algunos de los más importantes tipos de



8. ESPECTRO DE INFRARROJO DE MONOLEATO DE SORBITAN (SPAN 80)



10. ESPECTRO DE INFRARROJO DE POLYOXYETHYLENE (10) STEARYL ETHER (BRIJ 76)
SECADO A 105°C .



11. ESPECTRO DE INFRARROJO DE ALQUILFENOL POLIOXIETILENICOS

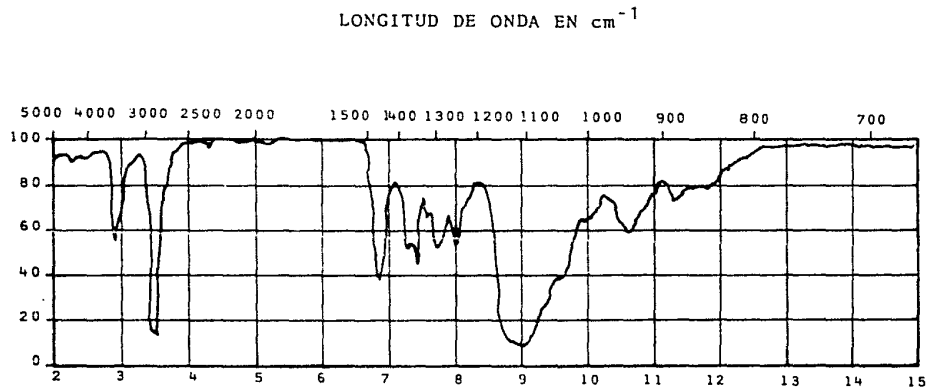
a) OCTILFENOL POLIOXIETILENICO (POLYTERGENT G-200)

b) NONILFENOL POLIOXIETILENICO (POLYTERGENT B-200)

TABLA XIX. Absorciones de Infrarrojo de varios aductos de Oxido de Etilen-fenoles.

Longitud de onda, μ (cm^{-1})	Grupo Absorbente
2.94-3.0 (3400-3333)	OH
3.25-3.30 (3080-3030)	CH
3.36-3.39 (2975-2950)	CH ₃
3.40-3.45 (2940-2915)	CH ₂
6.10 (1640)	C=C (anillo aromático)
7.2 (1398)	CCH ₃
7.25 (1379)	CH ₃
8.0 (1250)	OR (éter)
4.43 (1186)	C-C
11-15 (910-667)	Vibraciones de anillos <u>sus</u> tituidos.

POR CIENTO DE TRANSMITANCIA



LONGITUD DE ONDA EN MICRONES

12. ESPECTRO DE INFRARROJO DEL TIOETER POLIOXIETILENICO MW(approx.)= 200; mp=51 a 53°C.

no iónicos, decididamente es limitado.

Si el analista o investigador está dedicado a este campo tendrá la necesidad de recopilar su propia colección de espectros representativos y podrá acudir a colecciones ya existentes en este campo.

2. DETECCION DE IMPUREZAS POR INFRARROJO

Las impurezas presentes en compuestos no iónicos ya sea por adición deliberada o por el proceso de manufactura, pueden provocar interpretación errónea del espectro de infrarrojo.

Compuestos que son mezclas de materiales no iónicos ya sea con productos catiónicos o aniónicos caen dentro de esta categoría. A menudo se conoce algo sobre la naturaleza de la muestra, ya sea para predecir o reconocer bandas de absorción que no pertenecen a los compuestos no iónicos que están siendo estudiados. Si se sospecha de una mezcla se necesita algún método de separación. De las impurezas que posiblemente estén presentes solamente se puede hacer una pequeña compensación en la interpretación del espectro.

Las impurezas más comunes encontradas en surfactantes no iónicos como resultado de su manufactura son alcoholes libres, ésteres de alcoholes libres, glicoles propilénicos o polioxiétilénicos de bajo peso molecular, compuestos insaturados, agua y compuestos carbonílicos. La presencia de compuestos carbonílicos es detectada en el espectro de algunos tensoactivos no iónicos de 5.8 a 5.90 μ ($1725-1680 \text{ cm}^{-1}$). Estos grupos carbonílicos posiblemente sean de naturaleza aldehídica.

Su presencia fue puntualizada por Corkill et al (97).

Schick⁽⁹⁸⁾ no encontró absorción de carbonilo en el espectro de absorción de infrarrojo obtenido por el sobre algunos compuestos no iónicos preparados por destilación molecular regulada. Esto hace pensar que una oxidación parcial del grupo hidroxilo terminal o partiendo la ligadura éter por oxidación, hace aparecer el grupo carbonilo aldehídico. Con respecto a la detección de impurezas, el infrarrojo es generalmente sensible a un 20% de impurezas, provocando que las bandas de absorción no esten oscurecidas por la mejor vibración del compuesto no iónico.

3. DETERMINACION DE SURFACTANTES NO IONICOS POR INFRARROJO

Practicamente cualquier banda de absorción de un compuesto no iónico puede ser utilizada para su análisis cuantitativo.

Algunos métodos han sido desarrollados para el ensayo de un particular compuesto no iónico; sin embargo, un procedimiento cuantitativo necesitará un patron puro. Los métodos que han sido desarrollados son más o menos limitados a compañías individuales, a causa de que las purificaciones necesarias para obtener un buen patron son bastante tediosas. Cuando ensayamos compuestos no iónicos en mezclas tenemos que estar seguros que la banda de absorción analítica no este a una longitud de onda en la que otro compuesto absorbe.

Schott⁽⁹⁹⁾ utilizó espectros de infrarrojo para el análisis de cadenas largas de óxido de etileno en un estudio de la ultrafiltración propia de soluciones detergentes de materiales no iónicos a través de película de celofán. Empleando cinco diferentes muestras de docecanol polioxietilénico destilado molecularmente de contenido conocido de óxido de etileno, el fue

capaz de establecer una curva de calibración midiendo la relación de absorción en 7.75 y 6.8 u, y encontró variaciones lineales con el peso molecular (los cuales reportó en la TABLA XX). Los espectros fueron determinados con soluciones al 8% en tetracloruro de etileno.

TABLA XX. Absorbancias de Infrarrojo de Aductos de Oxido de Etileno del 1-Dodecanol⁽⁹⁹⁾.

Absorbancia (A) en:			
Unidades de Oxido de Etileno por molécula de detergente.	7.75u	6.8u	$A_{7.75} / A_{6.8u}$
3.5	0.121	0.368	0.330
7	0.186	0.328	0.568
14	0.246	0.311	0.792
23	0.282	0.304	0.928
30	0.293	0.300	0.977
PEG ^a	0.269	0.254	1.056

^aCARBOWAX 1540

Glassmann y Maennechen⁽¹⁰⁰⁾ publicaron un método de infrarrojo para la determinación de aductos oxietilénicos de alcoholes grasos polioxietilénicos. En este trabajo ellos midieron el coeficiente de absorción de la muestra a 2.85, 7.7, 8.0, y 13.9 u. Encontraron que incrementando el peso molecular la absorción en 8.0 u aumentó y en 13.9 u disminuyó. Graficando la relación de estas dos bandas contra el peso molecular, la cantidad relativa del grupo oxietilénico puede ser predecida.

La absorción en 2.95 u también disminuye con el incremento del peso molecular y confirmaron estos resultados.

En el laboratorio de los autores el peso molecular relativo de varios diferentes tipos de compuestos no iónicos han sido determinados por medición de la intensidad de la banda de absorción a 295 u. Estos valores fueron solamente semicuantitativos a causa de la presencia de glicoles de peso molecular bajo y la falta de patrones absolutos. Las bandas de absorción del carbonilo en 5.75 a 5.8 u también han sido usadas para determinar la cantidad relativa de ester glicol polioxietilénico presente en una mezcla conteniendo tipos de surfactantes no iónicos.

CARACTERIZACION DE SURFACTANTES NOIONICOS POR RMN

La aplicación de la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) a el análisis y la elucidación estructural de surfactantes no iónicos y otros compuestos de superficie activa ha sido, comparada con otras técnicas, relativamente reciente. En principio la Espectroscopía de RMN está basada en el hecho de que algunos átomos poseen núcleos que tienen un movimiento magnético asociado, que puede ser afectado por un campo magnético externo. Cuando tales núcleos son puestos en un campo magnético, ellos mismos se alinean en cierta orientación definitiva con respecto al campo. Cada diferente orientación tiene un diferente nivel de energía. Si un campo oscilando en el rango de radiofrecuencia es aplicado a un particular medio ambiente este núcleo puede ser excitado. Haciendo ésto, transiciones entre los niveles del sitio tomado pueden ser detectadas, amplificadas y registradas.

Los valores del campo magnético experimentados para un núcleo dado es una función de la estructura electrónica que está rodeando al núcleo.

Por lo tanto, núcleos de un isótopo dado, tal como el protón o núcleos de H, absorben energía a diferente frecuencia dentro de un medio ambiente eléctricamente diferente. Una molécula que tiene varios diferentes tipos de átomos de hidrógeno (aldehídico, ester, metileno, etc.) producirán un pico en el espectro de RMN para cada tipo debido a que la estructura electrónica de los alrededores de cada tipo de H es diferente. La diferencia de frecuencia entre un átomo de hidrógeno tomado como punto de referencia y un átomo de hidrógeno dado en un compuesto particular está definido como un cambio químico. El

esfuerzo químico es característico para un tipo de hidrógeno dado en un medio ambiente dado.

El esfuerzo (cambio) químico y la manera en que el pico de RMN es función solamente de el número absoluto de núcleos produciendo la señal. Esto hace que la RMN sea una técnica absoluta y no requiera estandares puros para curvas de calibración.

La utilidad de la RMN para determinar estructuras es única. Los espectros resultantes sirven como una "huella digital" para el compuesto. Información cuantitativa concerniente al número, especie, y posición relativa de los varios grupos funcionales conteniendo hidrógeno puede obtenerse. El análisis es no destructivo y requiere muy poco tiempo para obtener un espectro. La muestra debe ser homogénea y soluble en solventes no protónicos. Buenos solventes para uso con la mayor parte de compuestos orgánicos son: el tetracloruro de carbono, cloroformo deuterado, agua pesada, y dimetilsulfóxido. Las muestras que son no viscosas pueden ser estudiadas tal como otros materiales siendo usadas en rangos de concentración de 15 a 50%. El principal valor de la RMN para el analista que trabaja con compuestos niónicos reside en la determinación de aproximaciones de longitud promedio de cadenas de grupos hidrofóbicos e hidrofílicos la relación de isómeros orto y para de fenoles alquil substituidos o cresoles, y el análisis de grupos terminales. En éste respecto la técnica de RMN es un complemento valioso para las técnicas de Infrarrojo y Ultravioleta, que poveen mucha información cualitativa.

Walz y Kirschneck (82) utilizaron RMN para determinar los radios de protones resultantes de oxietileno, alquilo, y fenoles agrupados en alquilfenoles polioxietylénicos. Los ma

teriales examinados fueron primero caracterizados por el método de Infrarrojo y Ultravioleta y sus estructuras exactas se deducen de la relación de protones. El espectro de RMN de protones de alquilfenoles polioxi-etilénicos exhiben picos fuertes representativos de protones fenólicos, protones metínicos y metilénicos, y protones del grupo metilo.

Un método simple, rápido y directo, de caracterización de surfactantes no iónicos basado en RMN fué reportado por Greff y Flanagan (105).

El método mide la intensidad de la señal-proton y determina la relación hidrófilo-hidrófobo sin que se requiera muestras estándar para calibración o un primer hidrófobo conocido. El método también da información valiosa concerniente a la identidad de el hidrófobo, tal como la longitud promedio, ramificaciones, si las hay, y determina substituciones aromáticas si se presentan. Puesto que éste método involucra el uso básico de RMN para el análisis de tensoactivos no iónicos, algunos de los detalles del método son presentados con los descubrimientos sobre los compuestos que fueron estudiados.

Instrumento de RMN: Varian Associates HR-60 instrumento de alta resolución equipado con integrador.

Tamaño de muestra: Aproximadamente 0.05 ml.

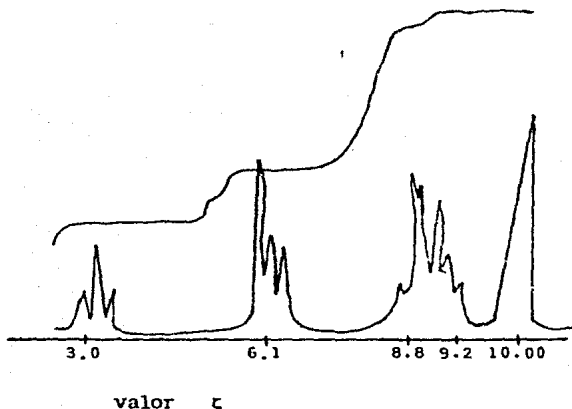
Solvente: Tetracloruro de carbono

Referencia: Tetrametilsilano

Concentración de la muestra: 50% de tetracloruro de carbono

El procedimiento se usó para estudiar aductos de polioxi-etileno de bases hidrofóbicas tales como aminas, mercaptanos, óxido de propileno, ácidos carboxílicos, alcoholes y alquilfenoles. Un ejemplo típico de la información ganada en éste es-

tudio es la información obtenida de un espectro de RMN de un alquifenol polioxietilénico. La siguiente figura es el espectro de RMN del aducto de Nonilfenol con 1.5 moles de óxido de etileno.



El tetrametilsilano da elevaciones para el pci a 10.0 t por razón de su simetría. El pico a campo bajo (3.0t) se debe a protones directamente unidos a el núcleo aromático. Spin acoplados causan ésta señal, dividida en varios picos. Esta particular estructura de señal, de acuerdo a los autores, indica substitución "para". Los picos obtenidos en el centro (6.7t) son del protón de la cadena de óxido de etileno incluyendo el protón de la cadena terminal. A campos altos (8.9 y 9.2) se observan los protones de la cadena alquilo. De el dato de la integración fué posible calcular el número de proto-

nes en cada lado de la cadena.

La conclusión a la que se llegó fué que la muestra resultó ser el aducto de 1.5 moles de nonilfenol óxido de etileno.

La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos para una serie de surfactantes no iónicos similares:

Aductos de Alquilfenoles (105)

Muestra	cadena alquilo		C ₂ H ₄ O unidades	
	RMN	MFG	RMN	MFG
IGEPAL CO-210	C _{8.8}	C ₉	1.5	1-2
CO-530	C _{9.1}	C ₉	6.3	6
CO-630	C _{9.3}	C ₉	9.5	9-10
TRITON X-100	C _{8.0}	C ₈	9.9	9-10
STEROX DF	C _{1.18}	C ₁₂	6.3	

La aplicación del método se extendió inclusive a compuestos no iónicos adicionales y la exactitud y precisión de los datos han sido reportados (106). En general la exactitud y precisión del método fué abajo de 1%.

Las impurezas que posiblemente interfieren son removidas por técnicas de intercambio iónico.

Un estudio conducido por Crutchfield et.al. (107) sobre la caracterización de detergentes químicos fué refinado y extendido. Ellos concluyeron de sus estudios que las siguientes cantidades se pueden medir: longitud promedio de cadenas al-

quiolo, peso molecular promedio; grado y clase de ramificación en la cadena alquilo, la distribución orot y para de sustituyentes arilo y la longitud promedio de cadenas óxido etilénicas. En sus trabajos ellos usaron un espectrómetro Modelo A-60 de VA RIAN T ASSOCIATES bajo las siguientes condiciones: temperatura de mediciones 32°C; tamaño del tubo de muestra 5 mm de vidrio borado; velocidad de barrido 500 c.p.s.

Page y Bresler (108) publicaron sobre el uso de RMN para determinaciones de análisis del grupo final y el peso molecular promedio de algunos glicoles polialquilénicos y succinatos polioxi etilénicos. Ellos desarrollaron este análisis para inventar un camino que permita diferenciar protones de metileno y metino unidos a un grupo hidroxilo de aquellos unidos a oxígeno de eter.

Esta diferenciación concedida por el cálculo de el número promedio de peso molecular sin usar el área de resonancia del hidróxilo que está a menudo interferida por la presencia de pequeñas cantidades de agua. El procedimiento trabaja bien con éteres poliglicólicos. Trabajando con ésteres de ácidos carboxílicos, corrigen el área de la resonancia debida a los protones del ácido y del hidróxilo por el contenido del grupo final por diferencia. El número promedio del peso molecular de el ester glicol está determinado por una técnica recientemente desarrollada, la cual toma ventaja de el complejo formado entre piridina y grupos hidroxilos para cambiar la resonancia $-CH_2OH$ a la resonancia $-CH_2O-$.

Este trabajo promete mucho permitiendo alcanzar un mejor vislumbramiento dentro de la estructura de éstos compuestos. Se espera que la RMN permitirá grandes pasos en el análisis y caracterización de toda la variedad de compuestos no iónicos.

MÉTODOS DE SEPARACION

La importancia de los métodos y técnicas de separación no pueden ser sobreestimados. Hoy la tecnología química ha producido no solamente complejos y útiles compuestos para casi todo el campo relacionado, sino también mezclas químicas que en algunos casos se aproximan en complejidad a los productos naturales. Para que el químico analítico puede identificar o valorar entidades químicas en mezclas él tiene que tener procedimientos de separación prácticos para las muestras con las cuales trabaja. El área de los surfactantes es verdaderamente representativo de la complejidad de muestras que pueden ser encontradas. Tradicionalmente, los procedimientos de separación se basan en extracción, precipitación, destilación o adsorción. Cada tipo de separación se emplea donde la experiencia o la química de el componente posible de una mezcla mande. Ha habido algunos avances en cada área y, en realidad, la química de separación es ahora un campo que en sí mismo, requiere mucha especialización. Quizás el área de química analítica no ha progresado tan rápidamente desde mediados de 1940 como los métodos de separación basados en intercambio-iónico y cromatográficos. Esto es en realidad afortunado, puesto que algunas grandes mezclas no pueden ser de otro modo separadas.

Los surfactantes usualmente son formulados para contener compuestos aniónicos, catiónicos y no iónicos mezclados con constructores iónicos o modificadores tales como los fosfatos y carbonatos. Por lo tanto, la extracción (109) y la precipitación (110) pueden usarse efectivamente para remover orgánicos de inorgánicos, pero a menudo éstos procedimientos fallan para efectuar separaciones limpias o para producir el agente activo en un estado no combinado. La destilación de la fracción orgánica de estas mezclas no da usualmente buenos resultados debido a los pesos mo

leculares altos involucrados. La degradación a menudo toma lugar. Así mismo los métodos cromatográficos y de intercambio iónico ofrecen distintas ventajas para la separación de estas mezclas, además de que los métodos cromatográficos no solamente se paran materiales sino usualmente pueden usarse para dar resultados cuantitativos.

Trataremos en esta parte de nuestro trabajo principalmente de algunas de las aplicaciones de los métodos cromatográficos de intercambio iónico a el análisis de compuestos no iónicos en mezclas y en la determinación de impurezas en no iónicos. La literatura está repleta con ejemplos y nos hace ver que la tecnología en este campo avanza tan rápidamente que no podemos pretender presentar una completa revisión, más importante es ilustrar, dónde, estas técnicas se han usado y dar un detallado contenido de su uso.

METODOS DE INTERCAMBIO IONICO

El fenómeno de intercambio iónico ha sido asociado con el campo de la química analítica desde aproximadamente 1915.

Hasta recientemente excepto para casos aislados, el principio de intercambio iónico habfa sido utilizado solamente para agudizar la interpretación de errores de coprecipitación, fenómenos electrodo-vidrio, y cambios que ocurren con el tiempo en soluciones de estandares diluidos. Desde 1950, las técnicas de intercambio iónico se han convertido en la mayoría de los laboratorios analíticos en la técnica común para separación de materiales inorgánicos de compuestos orgánicos. Aunque algunos estudios todavía involucran materiales inorgánicos de intercambio iónico, es mucho más común emplear material orgánico de inter-

cambio iónico de algún tipo.

Estos materiales incluyen resinas de intercambio-iónico, membranas perm-selectivas de intercambio iónico, fibras de celulosa modificada y líquidos ión-intercambiadores.

Nachod y Schubert (111) han editado un texto sobre la tecnología de intercambio iónico. Otro buen texto sobre el uso de intercambio iónico en química orgánica ha sido editado por Calmon y Kressman (112).

Osborn (113) ha recopilado una más útil bibliografía de la literatura hasta 1955 trabajando con la aplicación de resinas de intercambio iónico para química analítica. Un más reciente texto trabajando con la tecnología y aplicación de intercambio iónico ha sido escrito por Kunin (114), y dos excelentes artículos han recientemente aparecido (115 y 116).

En general el intercambio iónico es un proceso de equilibrio involucrando la distribución de un material iónico entre una solución del material y un sólido en contacto con la solución.

El sólido consiste de una malla de hidrocarburo ó resina a la que son unidos grupos funcionales ionizables. La resina es usualmente un polímero de estireno ligado con divinilbenceno que ha sido precipitado en forma de perla por polimerización de el diluyente usado para disolver el monómero. La porosidad de las perlas es determinada por el solvente seleccionado, mientras que las propiedades mecánicas que determinan la duración, hinchazón etc., son reguladas por el grado de ligaduras.

Los grupos funcionales ionizables son subsecuentemente añadidos a el poliestireno por reacciones apropiadas. Por ejemplo

la adición de un grupo ácido sulfónico por sulfonación nuclear, produce una resina fuertemente ácida. La adición de grupos de ácidos carboxílicos producen resinas débilmente ácidas; grupos de amonio cuaternario dan resinas fuertemente básicas; las poliaminas dan resinas débilmente básicas.

La acidez ó basicidad de el grupo funcional unido a la resina de éste modo, clasifica a la resina como resina catiónica o anionica, y así se determina su uso.

El método de la resina a usar puede ser cualquiera de los procesos siguientes: por lotes, o el más común y más eficiente proceso de columna continua. Las técnicas y aparatos son similares a los procesos cromatográficos convencionales. La resina se convierte a la forma apropiada pasando un ácido ó base fuerte ó solución salina a través de la columna. Después la solución que va a ser cambiada se pasa a través de la columna, y el eluyente es colectado para posterior análisis o usos. La especie absorbida es ahora removida de la columna pasando una solución regenerante a través de la columna. Algunas de las aplicaciones de resinas de intercambio-iónico incluyen separaciones de especies ionizables, concentración de materiales ionizables de soluciones diluidas, conversión metatésica de una forma u otra de sales, exclusión de iones y análisis de soluciones. Un numér de compañías fabricantes de éstas resinas, las más grandes, son mencionadas en la siguiente tabla:

RESINAS UTILES EN INTERCAMBIO/IONICO

Resina	Forma iónica	Capacidad húmeda ^a	Fuerza ^a	Tipo
DOWEX				
1-X-1	Aniónica	0.3	SB	Todas las resinas SOWEX tienen una matriz de estireno-divinil benceno.
2-X-4	Aniónica	1.3	SB	
5-	Aniónica	2.5	SB	
21-K	Aniónica	1.25	SB	
50W-X-1	Catiónica	0.3	SA	
50W-X-4	Catiónica	1.6	SA	DOWEX 1,2 y 21K- son del tipo de amonio cuaternario.
50W-X-12	Catiónica	2.1	SA	DOWEX 3 es una poliamina DOWEX 50 es sulfonatada.
Amberlite				
IR-120	Catiónica	1.9	SA	Poliestireno de ácido sulfónico
IRC-50	Catiónica	3.5	WA	Acido metacrílico carboxílico
IRA-400	Aniónica	1.2	SB	Poliestireno de amonio cuaternario.
IR-4B	Aniónica	2.8	WB	Amina fenólica
XE-100	Catiónica	1.2	SA	Poliestireno de ácido sulfónico
IONAE				
C-240	Catiónica	2.3	SA	Poliestireno de ácido sulfónico
C-200	Catiónica	0.8	SA	Fenol sulfonatado
C-270	Catiónica	3.7	WA	Carboxilica
A-550	Aniónica		SB	Cuaternaria
A-260	Aniónica	1.9	WB	Desconocida
DUOLITE				
C-3	Catiónica	1.2	SA	Acido sulfónico fenólico
CS-101	Catiónica	3.5	WA	Acido carboxílico acrílico
A-2	Aniónica	2.3	WB	Amina secundaria fenólica
A-40	Aniónica	1.4	SB	Poliestireno
A-114	Aniónica	2.5	WB	Poliestireno poliamina
PERMUTIT				
Q	Catiónica	2.0	SA	Poliestireno de ácido sulfónico
H-70	Catiónica	3.6	WA	Resina de ácido carboxílico
CCG	Aniónica	1.9	WB	sec-t-poliamina alifática
A	Aniónica	2.0	IB	Cuaternaria
SK	Aniónica	1.4	SB	Cuaternaria (grupos piridinios)

^aS = fuerte; W = débil; A = ácido; B = Base.

COMPANIAS QUE MANUFACTURAN RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO

COMPANIA	LOCALIZACION	NOMBRE COMERCIAL
Dow Chemical Co.	Midland, Mich.	DOWEX
Rohm & Haas	Philadelphia, Pa.	AMBERLITE
Zeolite Corp.	Paramus, N.J.	IONAE
Chemical Process Co.	Redwood City, Calif.	DUOLITE
Permutit Co.	New York, N.Y.	PERMUTIT
Ver Farben Febrk Wolfen	Wolfen, Dr. Britterfeld, Germany	ZEOKARB WOLFATITE

APLICACIONES A MEZCLAS CONTENIENDO SURFACTANTES NOIONICOS

La aplicación de la técnica de intercambio iónico a mezclas conteniendo compuesto noiónicos empezó en 1950.

Basados en el trabajo de Karker (117), quién usó el intercambio iónico para separar mezclas de grasa de lana, aceite vegetal, y aceites minerales; Green (118) extendió este método para el traslado de LISSAPOL (un alcohol graso polioxi-etilénico) en la presencia de hasta 1% de salpercolando la emulsión aceite en agua a través de una columna empacada con ZEOKARB 225 y un intercambiador aniónico DEACIDITE FF. Se eluyo con etanol acuoso 50% y se obtiene el LISSAPOL cuantitativamente. Barber (119) demostró que compuestos catiónicos cuaternarios pueden ser separados de noiónicos. En su procedimiento él mezcló 2 a 3 ml de ZEOKARB 225, una resina de intercambio catiónico, dentro de 50 ml de solución catiónica 0.005N, durante 1 hr., y filtró. El

compuesto cuaternario fué cuantitativamente extraído.

Weeks et. al. (120) fué capaz de separar alcanolamidas de derivados polioxietilénicos de cualquier longitud de cadena, usando dos tipos de resinas de intercambio iónico. Pasando un extracto etanólico de la muestra sucesivamente a través de columnas separadas de resinas de intercambio aniónico y catiónico, respectivamente, la forma ácida y básica. El resultado obtenido fué muy recompensante.

Rosen (121) describió la separación de aniónicos de noiónicos por resinas de intercambio aniónico usando el método de batches (lotes).

Empleando mezclas sintéticas que contenían de 1 a 1.5g de surfactantes noiónico más 1g de surfactante aniónico, él usó los siguientes procedimientos: Aproximadamente 2g de la muestra se disuelven en 50ml de agua ó metanol acuoso 1:1, después se añade 10g de DOWEX 1-X-2 (Dow Chemical Co) de 200 a 400 mallas resina fuerte de intercambio aniónico. La mezcla se agita por 5hr. Ya que ciertos compuestos aniónicos son sensibles a ácidos, una resina fuertemente básica de intercambio aniónico se usa, para hacer un intercambiador más "débil". Después de pasadas las 5 hr., la mezcla se filtra y la resina se lava con metanol para remover el tensoactivo noiónico adherido al material. El compuesto noiónico se separa de el cloruro, inorgánico (que se produce en la reacción de la sal metálica de el aniónico con el cloruro de amonio cuaternario de la resina de intercambio aniónico) evaporando los lavados y filtrados, y extrayendo el surfactante noiónico de la mezcla con acetona.

La tabla que presentamos en seguida muestra los resultados obtenidos por Rosen. Los bajos resultados obtenidos en el experimento 13 se explican por el traslado incompleto del com-

puesto noiónico de la resina durante el procedimiento de lavados.

Esto ya se esperaba debido a la baja solubilidad de éste tensoactivo noiónico particular en metanol.

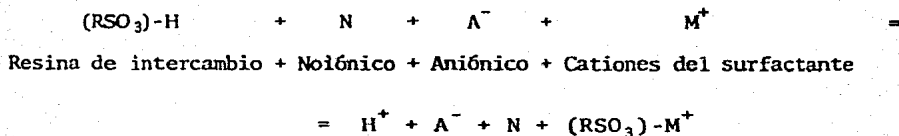
Los resultados altos de el experimento 17 se debe al componente noiónico presente en el aniónico usado para hacer la mezcla.

Ginn y Ghurch (122) propusieron un nuevo método de columna de lecho mezclado de intercambio iónico para análisis y purificación de surfactantes. Este procedimiento fué hecho para utilizarse en la determinación combinada de aniónicos y noiónicos en mezclas, al mismo tiempo que para la purificación de noiónicos. En el análisis de mezclas por doble intercambio iónico, una mezcla conteniendo materiales aniónicos y noiónicos se pasa a través de una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida, la cual absorbe todos los cationes y convierte el surfactante aniónico a la forma ácida. El efluente obtenido de éste tratamiento contiene el compuesto noiónico y al aniónico acidificado.

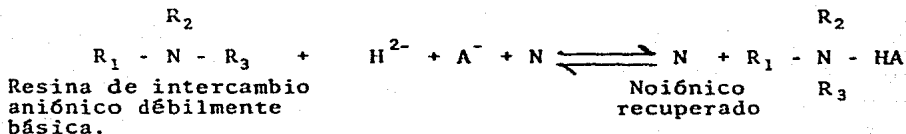
El efluente se pasa a través de una resina de intercambio aniónico débilmente básica, donde el material aniónico se absorbe por formación de la sal ácida de el grupo funcional amina de la resina. El material noiónico no afectado permanece en el efluente. Lavando la resina de intercambio aniónico con alcohol cáustico sirve para eluir el agente aniónico.

Los materiales noiónicos y aniónicos se recuperan de el efluente de una manera convencional. El procedimiento puede ser más brevemente descrito por las siguientes ecuaciones:

INTERCAMBIO CATIONICO:



INTERCAMBIO ANIONICO:



Elución del agente aniónico de la resina de intercambio aniónico.



Para análisis de materiales noiónicos en mezclas de surfactantes una resina de lecho mezclado fué usada. La resina de lechos mezclado consistió de DOWEX 50 4 (20 a 50 mallas), una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida de Down Chemical Co., y DOWEX 1 10 (50 a 100 mallas) una resina de intercambio aniónico fuertemente básica también de la Down Chemical Co.

Las resinas son mezcladas en proporciones determinadas por su capacidad de intercambio (usualmente dadas como parte de las especificaciones de la resina) y la información cualitativa concerniente a la mezcla que será analizada. Generalmente 20 ml (resina húmeda; apretadamente empacada) de cada resina es suficiente.

Esta mezcla es transferida a un embudo de separación, donde se lava hasta que quede libre de impurezas (antes de usar) con alcohol etílico acuoso. Para análisis, la solución muestra se añade a la resina en el embudo de separación, y la mezcla se deja reposar alrededor de 15 min.

La solución deionizada se escurre, la resina se lava repetidamente, y los líquidos combinados se evaporan para obtener el material noiónico. Trabajando con mezclas conteniendo de 9 a 100% de noiónico en sistemas típicos aniónicos éste procedimiento da esencialmente 100% del material noiónico recuperado.

Rosen (123) describió un método analítico similar basado en intercambio iónico por lotes (batches) para el análisis de mezclas de surfactantes noiónico y aniónicos ó surfactantes ani^onicos y catiónicos, esencialmente 100% de recuperación de el noiónico se obtuvo.

Hay excelentes procedimientos para la separación de noiónicos en la presencia de algunos diferentes tipos de surfactantes aniónicos y catiónicos dentro del texto de Rosen y Goldsmith (124). El analista involucrado con éstas separaciones necesita consultar tales literaturas.

Un procedimiento descrito por Weber et.al. (125) para la determinación de surfactantes noiónicos del tipo de aductos de polioxi-etileno dentro de surfactantes comerciales, indica que un gran éxito se obtiene empleando un preparado comercial de resina de lecho combinado, AMBERLITE MB-1, de 20 a 50 mallas (Rohm & Haas Co.). Esta resina contiene una resina fuertemente aniónica AMBERLITE IRA-400.

El procedimiento de análisis se describe por los métodos de Rosen (121) y aquel de Ginn y Church (122).

Después de la elución y obtención del constituyente anió*ni*co, la determinación cuantitativa se hizo utilizando un procedimiento espectrofotométrico de ultravioleta ó un método basado en el uso de cobaltotiocianatos de amonio (descritos en los temas anteriores).

Para el análisis de noió*ni*cos contenidos en agua de río y procesadoras de agua alcantarilladas, separaciones de intercambio iónico por lotes (batches) y subsecuente determinación por un proceso colorimétrico ó de espectroscopía de ultravioleta es el más deseable. En opinión de los autores los resultados más exactos y rápidos se obtienen por éste método. La siguiente tabla nos muestra un breve resumen de lo antes dicho.

RECUPERACION DE NOIÖNICOS DE MEZCLAS CON ANIÖNICOS (125)

Prueba No.	Componentes y estructura	Rendimiento	Producto Noiönico		
			$\frac{25}{n_D}$	Obsd.	Theor.
8	MONAMID 150D, condensado de ácido grado dietanolamina de coco. - ULTRAWET, E, $RC_6H_4SO_3Na$	97	1.4770	1.4732	0.20
9	G-672, ester sorbitan glicerol, + LATHANOL, lauril sulfoacetato de sodio.	104	1.4686	1.4690	0.05
10	STEROX SK, RS $(C_2H_4O)xH$, + SARKO SYL NL 100, lauril sarcosinato de sodio	104	1.4790	1.4770	0.40
11	ETHOFAT 142/15, $RCOO(C_2H_4O)xH$, + TRITON X200, $RC_6H_4(OC_2H_4)xSO_2Na$	114	1.4802	1.4732	0.05
12	Monoleato de propilen glicol + SULFONATE OAS, ácido sulfoestearico de sodio	105	1.4660	1.4581	0.12
13	Diolateo de manitol polioxipropilénico + POLYFON T, lignin sulfonato de sodio	89 ^a	1.4697	1.4698	
14	Disp-NIO, RC H $(OC_2H_4)xOH$ + NEKAL NS. sulfocarbaliato	103	1.4911	1.4918	
15	STEROX CD, $RCOO(C_2H_4O)xH$, + DUPO-NOL WA, $ROSO_3Na$	103	1.4828	1.4820	
16	BRIJ 30, $R(OC_2H_4)xOH$, + AEROSOL OT, sulfosuccinato	98	1.4530	1.4520	
17	RENEX 30, $R(OC_2H_4)xOH$, + TRITON 770, $RC_6H_4(OC_2H_4)xSO_4Na$	125	1.4710	1.4586	0.20
18	TRITON 770, $RC_6H_4(OC_2H_4)xSO_4Na$	36	1.5055	-	0.20
19	SPAN 20, sorbitan ester, + HYPONA TE L, sulfonato de petróleo	97	1.4748	1.4740	
20	PEG 400 monoleato, + STEPANOL MS, $ROSO_3Na$	105	1.4632	1.4631	
21	PLUKONIC L62, polioxietilenoipropilenglicol + IGEPON AC, Na lauril isotionato	103	1.4560	1.4550	
22	G-1165, ester glucósido polioxietilénico + DAXAD 11, $(C_{10}H_7-R)xSO_3Na$	94	1.4682	1.4672	

^a producto no fácilmente soluble en metanol.

METODOS CROMATOGRAFICOS

La cromatografía comprende hoy en día técnicas totalmente diferentes a las descritas anteriormente. Williams (126) expone incluso una definición en su texto de cromatografía de los varios métodos cromatográficos: "Por cromatografía se entiende aquellos procesos que permiten la resolución de mezclas efectuando separaciones de algunos o todos los componentes en zonas de concentración o en diferentes fases de aquellas en las que están originalmente presentes, independientemente de la naturaleza de la fuerza o fuerzas que causan que la sustancia se mueva de un lugar a otro". Otra definición ha sido citada por Keulemans (127).

"La cromatografía es un método físico de separación en el que los componentes que serán separados están distribuidos entre dos fases, una de estas fases constituye un lecho estacionario de área de superficie larga, la otra fase es un fluido percolando a través o a lo largo de el lecho estacionario". Es obvio de acuerdo a éstas definiciones que solamente sólidos ó líquidos pueden servir como fase estacionaria, y la fase móvil puede ser un líquido ó gas. Por lo tanto, cuatro combinaciones fundamentales pueden ser usadas. La siguiente tabla muestra los varios procedimientos cromatográficos:

METODO	Fase Estacionaria	Fase Móvil
Cromatografía en Papel		
Ascendente	Líquido	Líquido
Descendente	Líquido	Líquido
Bi-dimensional	Líquido	Líquido
Cromatografía en Capa Fina	Líquido	Líquido
Cromatografía de Columna		

METODO	Fase Estacionaria	Fase Móvil
Absorción	Sólido	Líquido
Partición	Líquido	Líquido
Cromatografía de Gel-Permeación	Sólido	Líquido
Cromatografía de Gas		
Absorción	Sólido	Gas
Partición	Líquido	Gas

Los términos de adsorción y partición cromatográficos dependen de la naturaleza de el proceso de separación.

Si el material que será separado, el soluto, dentro de una solución del portador, el solvente, es adsorbido de la solución sobre la superficie de un lecho sólido de la columna, entonces el proceso es cromatografía de adsorción y seguirá las leyes que gobiernan las isothermas de adsorción propuestas por Freundlich y Langmuir. En el otro caso, si el material de la columna ha sido envuelta con una capa de líquido inmiscible en el portador, el soluto puede ser distribuido por sí mismo entre ambos líquidos, el solvente portador y el líquido estacionario, de acuerdo a su coeficiente de partición, de aquí el término de cromatografía de partición.

Las isothermas de partición, las cuales son generalmente lineales en un extenso rango por encima de las isothermas de adsorción fueron descritas por las leyes de Henry y Nernst.

Hay tres caminos por los cuales los procesos cromatográficos pueden llevarse a cabo. La manera de desarrollar una separación puede ser desplazamiento, un frente, ó una técnica de elución. El análisis de desplazamiento y frente son usados con cromatografía de adsorción, mientras que la elución es usada en par

ción. En el método de frente, el soluto es continuamente introducido dentro del portador en la parte más alta de la columna resultando que la especie más fuertemente adsorbida desplazará al menos adsorbido y se manejarán éstos fuera de la columna. De éste modo, si la concentración de solutos en el portador es observada a la salida de la columna, una gráfica de los datos aparecerá como una serie de pasos, siendo el primer paso la especie menos adsorbida, el segundo la combinación de las dos especies adsorbidas, etc.

En el análisis de desplazamiento una pequeña muestra de soluto es introducida a la parte más alta de la columna, seguido por un nuevo solvente portador el cuál adsorbe más fuertemente a alguno de los solutos. El resultado es el mismo cómo en el análisis de frentes, en que los solutos son manejados afuera de la columna en orden de sus grados de adsorción en la onda frontal de el solvente portador fuertemente adsorbente. La misma gráfica de concentración de los solutos se obtiene como en la columna obtenida por desplazamiento.

En la técnica por elución una discreta muestra es lavada a través de la columna por el portador, el soluto es separado por la diferencia en los radios de partición los cuales resultan en cantidades diferentes de movimiento de los solutos a través de la columna.

Así, monitoreando la concentración efluente de los solutos a la salida de la columna obtenemos una gráfica, en que los solutos aparecen como una serie de picos. La técnica más ampliamente usada es la cromatografía de partición con elución tanto como el método de desplazamiento.

Los métodos que discutiremos en éste trabajo serán de éste tipo.

Hay excelentes textos (128 a 133) dedicados a la teoría y aplicación de las diferentes formas de cromatografía.

CROMATOGRAFIA EN PAPEL

Las técnicas de cromatografía en papel son tratadas en los trabajos de Martin y Synge (134). Ellos pensaron que las isotermas de partición son comunmente más lineales por la distribución entre un líquido y un sólido.

Ellos demostraron de qué modo un sistema líquido-líquido puede ser operado. Su descubrimiento de la tira de papel usada en lugar de las columnas fué de tremendo valor para el campo del análisis. Desde entonces, muchos trabajos para modificar y desarrollar las técnicas de cromatografía en papel han sido hechas. Esencialmente es un procedimiento sencillo.

Una hoja limpia de papel de celulosa (Whatman No 1 es un buen papel para este propósito) es marcado con una pequeña cantidad de material a separar. La muestra se disuelve en un solvente volátil y se introduce sobre el papel sobre una línea horizontal para producir solamente una pequeña mancha. La mancha es usualmente hecha unicamente de un lado del papel. Después se seca, el papel se introduce dentro de un recipiente cerrado conteniendo un solvente, ó mezclas de solventes. El solvente viaja a través de el papel por capilaridad. Como la mancha conteniendo la muestra es transversal, y si se ha seleccionado un solvente apropiado, los componentes de la muestra serán distribuidos por partición entre los componentes de la fase líquida.

El grado de interacción entre el soluto y los componentes de la fase líquida causaran diferentes solutos presentes en la

muestra por avance a lo largo con el solvente eluante a diferentes distancias. La separación se efectúa de esta manera. El papel conteniendo el cromatograma se saca de la cámara de solventes y se seca. El revelado del cromatograma puede hacerse de varias formas. Los reactivos que reaccionan con los solutos separados activos pueden ser aplicados por spray sobre el cromatograma para dar una mancha visual. La relación de la distancia transversal de un soluto en relación a la distancia de el frente transversal del solvente bajo un grupo dado de condiciones es una característica del soluto. Esta relación es conocida como el valor R_f . En la práctica el cromatograma se puede correr en forma ascendente, en forma descendente ó en forma radial del centro hacia afuera de la circunferencia.

A pesar de que la cromatografía en papel es una técnica analítica poderosa no ha sido grandemente usada en el análisis de materiales no iónicos. Posiblemente sea muy útil en donde se hayan materiales con estructura similar a los no iónicos que deben ser separados, donde los métodos de intercambio iónico no puedan ser usados.

Gin y colaboradores (135) desarrollaron un procedimiento muy útil basado en la cromatografía ascendente sobre papel para la detección y estimación de glicoles polioxi-etilénicos en tensoactivos no iónicos. Estos autores afirman que el método tiene aplicación a una extensa variedad de surfactantes polioxi-etilénicos. Específicamente fueron ensayados aductos polioxi-etilénicos de alcoholes de cadena larga; C_8 a C_{18} , y alquifenoles de C_9 a C_{12} , con cadenas de óxido de etileno de 5 a 30 unidades. El procedimiento consiste en: aplicación de 0.1 ml de una solución al 5% de la muestra en acetona en la base de un cilindro de papel (Whatman No. 1).

El cilindro fué puesto dentro de una cámara conteniendo el solvente que desarrollará el cromatograma. El solvente desarrollador fué 1:5:4 volúmenes de ácido acético glacial, agua destilada, y butanol. Después de 5 hr. se marca el frente del solvente en el cromatograma, se saca el papel y se seca al aire. El papel se esprea con reactivo modificado de Dragendorff. Este reactivo es excelente para la determinación de aductos de polioxietileno. Es una solución de hidroxinitrato de bismuto en solución de yoduro ácido de potasio en ácido acético glacial. Los compuestos noiónicos dan un color naranja-rojizo y los glicoles polioxietilénicos dan un color rojo. En el laboratorio de los autores ha sido encontrado que el color rojo desarrollado es reproducible, pero varía la intensidad de obscuro del compuesto noiónico, dependiendo de el peso molecular del surfactante noiónico.

El método se hizo cuantitativo midiendo el área de las manchas con un planímetro y comparando con áreas de concentraciones conocidas ó por medición de la intensidad de la mancha contra la intensidad de materiales conocidos.

Los materiales conocidos fueron obtenidos por extracciones múltiples en caliente, seguido de purificación por intercambio iónico de materiales noiónicos polioxietilénicos. La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos en éste estudio, donde A, B, y C se prepararon por reconstituyentes activos y PEG (fracciones) aislado de un alcohol polioxietilado y se involucraron ocho réplicas para cada muestra.

Este procedimiento ha sido usado por los autores para estudiar el contenido de polietilen glicol de algunos nonilfenoles polioxietilénicos encontrándose que es efectivo. El aspecto cuantitativo del método como vemos en la tabla no es muy bueno

EXACTITUD Y PRECISION OBTENIDAS POR EL
METODO DE AREA DE MANCHA (135).

Muestra	PEG, actual%	Medio detectado	Std dev.	Std.dev., %	Exactitud % de el valor actual.
A	4.0	3.9	0.23	5.9	96
B	7.5	7.1	0.40	5.7	94
C	15.0	14.7	0.64	4.4	98

posiblemente debido a la carencia de una buena separación obtenida por la extracción múltiple.

CROMATOGRAFIA EN CAPA FINA

La cromatografía en capa fina puede considerarse como una extensión de la cromatografía en papel donde el soporte para la fase estacionaria es un absorbente diferente del papel y es soportado por una placa de vidrio.

El uso de cromatografía en capa fina de absorbentes soportados en placas de vidrio para la separación de materiales se conoce desde 1938, cuando Izmaislov y Shraiber (136) describen el uso de ésta técnica para la separación de galenicales. Varios usos de ésta técnica se han reportado desde entonces (137 y 138), pero su uso extenso y desarrollo ocurrió alrededor de 1950. Durante los años de 1950 y 1958, una enorme cantidad de detalles técnicos del método fueron presentados, incluyendo construcción de equipo, vías de fijación de absorbentes sobre el vidrio, e investigación del algunos absorbentes ahora usados. Los detalles del uso de la cromatografía en capa fina son adecuadamente descritos en varios textos (142). El

libro de Bobbit (142) es una excelente descripción del uso práctico de la técnica con algunos ejemplos de sus aplicaciones y una componente bibliografía.

A pesar de las muestras presentadas de que el método es rápido y bueno hay muy pocos ejemplos de su uso para la determinación de materiales no iónicos o sus impurezas. Sin embargo por comunicación privada y de las experiencias de los autores en el laboratorio, se sabe, que la técnica de la cromatografía en capa fina es extremadamente valiosa como arma analítica para la separación de simples glicoles poliméricos de no iónicos y para la separación de alquilfenoles polioxietilénicos. La separación de compuestos no iónicos de los polioxietilenos alquilfénolicos ha sido estudiada y reportada por Crummet (143). Siendo un procedimiento indirecto para la separación de aductos "unidos al final" conteniendo de 1 a 9 moles de óxido de etileno, los intermediarios de 10 a 20, y los "terminales-pesados" de aductos de 20 a 40 moles.

Los siguientes detalles están dados para un procedimiento que identificará el peso molecular medio de una mezcla de alquilfenoles polioxietilénicos por el valor R_f en cromatograma de capa fina comparado con un standard. Se aplican 5 ml de una solución al 1% de la muestra en cloroformo sobre una placa recubierta con una capa de 0.4 mm de sílica gel G.

Se aplica también en forma paralela una muestra conteniendo un aducto de peso molecular conocido. Las muestras son aplicadas unos 3 cm arriba de la base de la placa con una jeringa microhipodérmica. Después que las zonas aplicadas se secan, la placa se introduce dentro de una cámara desarrollada conteniendo agua saturada con 2-butanona, a 1 cm de alto.

Cuando el solvente llega 3 cm abajo de el tope de la placa, la placa se saca y se seca al aire. Posteriormente la placa se esprea con reactivo de Dragendorff (137).

La placa revelada muestra una serie de manchas con valores característicos de Rf para un peso molecular medio dado y determinado por un método independiente tal como los procedimientos de ultravioleta.

Para la determinación de aductos intermedios el siguiente procedimiento es efectivo:

A una placa que es recubierta con aproximadamente una capa de 1 mm de Woelm alúmina (ácida), se le aplican pequeños incrementos de 1 ml de una solución cloroformica conteniendo 100 mg de la mezcla por analizar.

La muestra deberá ser aplicada 2 cm arriba del filo de la placa. Después de que el solvente se evapora la placa es desrollada dentro de una cámara con agua saturada con 2'butanona como en el método antes descrito. La placa se revela como antes con reactivo de Dragendorff, o puede ser evaluada cuantitativamente por el siguiente procedimiento. La placa se marca cuidadosamente 1.0 cm abajo de el origen de la mancha y sucesivamente a 0.5, 1.5, 2.5 y 3.5 cm arriba. Entonces en un margen recto y con una espátula, las cuatro secciones son cortadas y removidas de la placa. Cada sección es puesta dentro de un matraz de 150 ml y lixiviadas con metanol. La solución de metanol filtrada se determina por el procedimiento de espectroscopía de ultravioleta. Los aductos intermedios son usualmente encontrados en la sección de 0.5 a 1.5 cm de el origen. El porcentaje de aductos intermedios (después de que ha sido probado el rango de peso molecular vía estándares) es calcula-

do usando la ecuación:

$$k \text{ Aducto} = 100 (AV/aw1)$$

donde:

A es la absorbancia de la muestra, V el volúmen de dilución,
a es 1.43 (esta es la absorbancia específica de el 20-EOMer),
w es el peso de la muestra en mg, y l es la longitud de la celda en cm.

Los alquiflenoles no interfieren ya que ellos viajan hasta el frente del solvente. Los glicoles polietilénicos permanecen cerca del origen pero no absorben en el ultravioleta y por eso no interfieren.

CROMATOGRAFIA EN COLUMNA

Otra forma de partición Líquido - Líquido es la técnica de cromatografía en columna. Justamente como la cromatografía en papel y capa fina, se efectúa una separación por distribución de los componentes de una mezcla entre una fase estacionaria líquida y una fase móvil líquida. Usando una columna, la fase móvil es percolada a través del material granular empacado el cuál actúa como soporte para la fase estacionaria. Aquellos componentes que presentan mayor partición dentro de la fase estacionaria son retardados con respecto a aquellos que presentan mayor partición en la fase móvil. Hay técnicas de cromatografía en columna que emplean principios de adsorción, pero su uso es limitado debido a las dificultades inherentes concernientes a no linealidad de las isoterms de adsorción y la fácil desactivación de absorbentes. Los procedimientos de

cromatografía en columna que han sido usados en el campo de separación de compuestos no iónicos de otros materiales surfactantes usualmente son tratados con los métodos de partición líquido-líquido.

Kelly y Greenwald (144) emplearon columnas cromatográficas para la separación de surfactantes polietéres no iónicos. Una mezcla de polioxietileno p-t,t-octilfenol con 9.7 moles de óxido de etileno por mol de fenol se separó en sus componentes.

En éste trabajo tanto columnas de alúmina como de sílica ácida se usaron y fueron evaluadas. Las columna de alúmina no han demostrado su valor. Una dificultad con esto es que con el incremento en los solventes de la cantidad de agua contenida, el agua de hidratación de el óxido de aluminio también varía y da elevación a un comportamiento cromatográfico no reproducible. Por otro lado, si podemos mantener el contenido de agua razonable constante, hay algunas ventajas de el uso de alúmina.

La menor cantidad de agua de hidratación para producir $Al_2O_5(H_2O)_x$, donde x está constantemente decreciendo, ha sido expuesto en el laboratorio de los autores por estudios de difracción de Rayos X sobre los varios absorbentes de elución exhibidos. El ácido silícico fué encontrado por Kelly et.al. (144) para ser el mejor absorbente, pero su funcionamiento fué limitado hasta que columnas de gran longitud fueron usadas. La siguiente tabla nos muestra los diferentes soportes empleados en cromatografía en columna.*

CHOMOSORB^b P (Rosa)
CHROMOSORB P lavada con ácido
CHROMOSORB P lavada con base

CHROMOSORB P lavada con ácido y base
CHROMOSORB W (blanca)
CHROMOSORB W lavada con ácido (AW)
CHROMOSORB W lavada con base (BW)
CHROMOSORB W lavada con ácido y base (A)

(todos los grados anteriores son metil silicón cubierto y tratado con hexametildisilazano para remover los grupos hidroxilos de la superficie).

*Columna de 6 cm de diámetro. Carga: 830 gr de ácido silícico contenido en solución de 80:20 cloroformo/acetona: Muestra: 10 gr disueltos en 80:20 cloroformo/acetona. Plan de elución: (1) 10 Lt de cloroformo/acetona, 80/20; 5 Lt de cloroformo/acetona 50:50 ó (2) 5 Lt de Cloroformo/acetona 80/20, 6 Lt de cloroformo/acetona 70:30, 5 Lt de cloroformo/acetona.

Las fracciones medidas de eluato se colectan, se evaporan a sequedad dentro de un chorro de nitrógeno, y se valoran por un procedimiento de ultravioleta. Las curvas se grafican por ecuaciones de densidad óptica, peso, o número de moles de componente contra volúmen acumulado de eluato.

Este trabajo demuestra claramente que fracciones de peso molecular creciente conteniendo aductos casi puros se pueden obtener. Los autores usaron éste procedimiento con éxito sobre varios alquilfenoles polioxialquilénicos.

El procedimiento es efectivo pero es bastante tardado. Menos trabajo preparativo requiere la cromatografía en placa fina Gel-permeación.

En el caso de aductos de 1 a 9 moles de óxido de etileno, la cromatografía gas-líquido da mejores resultados. Este procedimiento será más tarde discutido.

Puthoff y Benedict (145) emplearon columna de alúmina para separar fenilazobenzoil cloruros derivados de alcoholes grasos polioxietilénicos conteniendo de 1 a 4 moles de óxido de etileno.

Las columnas cromatográficas, de 1.9 x 28 cm., conteniendo alúmina cualitativa-ácida WOEL (Alupharm Chemicals, New Orleans, La.) fueron usadas después de ajustar a 3% el contenido de agua.

La muestra aproximadamente 0.1 g, se esterificó con cloruro de fenilazobenzolilo en un medio de piridina. El ester aislado se disolvió en hexano y se transfirió a la columna. El benceno se usó como solvente eluante. Los autores puntualizan que trazas de alcohol interfieren seriamente con las características de separación de las columnas de alúmina, presumiblemente a causa de deshidratación como se mencionó previamente.

Los componentes de la mezcla se separan en bandas amarillo-naranjas las cuales contienen las especies separadas. Estas bandas se eluan de la columna con mezclas de solventes de composición diferente para cada aducto pero consistiendo de cantidades variadas de benceno y dietileter.

Este procedimiento se propuso para dar análisis exactos y rápidos (8 hr./muestra) de el contenido de monómeros a tetrámeros de varios alcoholes polioxietilénicos. Los datos muestran estar de acuerdo con otros resultados obtenidos por cromatografía de gases.

Otro uso de las columnas cromatográficas es la determina-

ción de glicol polietilénico libre contenido en materiales no iónicos. Un procedimiento general usado en el laboratorio de los autores el cual es efectivo en la separación de poliglicoles de no iónicos se describe a continuación:

Una columna cromatográfica se prepara con CELITE 545 humedecida con agua (25% peso en agua). La columna es de 2 25 cm. de largo. El eluente es una mezcla de cloroformo-benceno 40:60 V/V. La muestra se disuelve en el eluente a una concentración de 10 mg/ml; 10 ml de la solución se añaden a la parte alta de la columna y se eluye con el solvente.

Bajo estas condiciones el compuesto no iónico pasa a lo largo de la columna en los primeros 25 ml de la solución. Para trabajos cuantitativos el eluato puede colectarse en un recipiente tarado evaporamos y secamos en vacío.

El peso del residuo, pesado de una cantidad equivalente de solución muestra también se seca en vacío y es tomado como el peso de la muestra

Los poliglicoles pueden ser eluados de la columna con metanol.

Se encontró que este procedimiento es efectivo tanto como método cuantitativo o como procedimiento preparativo para trabajos de caracterización.

CROMATOGRAFIA DE GASES

Si bien es cierto que la técnica instrumental de Cromatografía de Gases es muy útil, rápida y exacta, se debe tener mu-

cho cuidado en la interpretación de los datos y tener un completo conocimiento de los procesos involucrados para efectuar la separación. Por ésta razón una pequeña revisión de los principios, aparatos y limitaciones se discutirán.

Ya que solamente se han empleado técnicas de partición gas-líquido desarrolladas por elución con un gas portador, para análisis de surfactantes, la revisión ésta enfocada unicamente a ésta área.

La extensión de la cromatografía que incluye sistemas en los cuales la fase móvil es un gas, fué por primera vez sugerida por Marti y Synge en 1941 (134). Debido a las limitaciones de los aparatos disponibles en aquel entonces, no se hizo ningún esfuerzo en el desarrollo de la idea.

En 1952 James Martin (146) explican su trabajo con el método de partición gas-líquido para resolución de ácidos alifáticos. En la cromatografía de partición gas-líquido la fase estacionaria es un líquido no volátil sobre un material inerte el cual actúa como soporte. En la práctica la muestra se inyecta con una jeringa hipodérmica calibrada, dentro del flujo del gas portador a la columna.

El gas portador mueve los componentes de la muestra a lo largo de la columna donde la separación se efectúa. El grado de separación de los componentes es determinado solamente por los coeficientes de partición de los solutos dentro de la fase estacionaria. Estos son una función de la interacción del soluto con la fase líquida y la presión de vapor de el soluto. Otros factores que contribuyen a disminuir la eficiencia de la separación causando bandas son; efecto de su difusión, velocidad, y efecto de transferencia de masa.

Los componentes de la muestra son eluidos en orden de su coeficiente de partición.

Cuando los componentes salen de la columna entran a un dispositivo detector sensible que monitorea las cantidades de muestra y el tiempo de salida. Los detectores más ampliamente usados, miden la diferente termoconductividad entre la solución dentro del gas portador y el gas portador en sí mismo. El gas portador común es el Helio, debido a que es el más inerte y de más alta conductividad comparado con la mayoría de los gases orgánicos. La señal del detector es alimentada a un registrador, y el soluto que va saliendo da una serie de picos aproximándose a una distribución de curva de gauss. En general la altura de los picos, la media, el área y el tiempo de salida pueden ser medidos para dar datos analíticos cualitativos y cuantitativos tan bien como los datos relativos a eficiencia y resolución de columnas.

Hay algunos otros factores que definen una curva y deben ser considerados para efectuar separaciones de solutos, especialmente de alto peso molecular y alto punto de ebullición.

Existen excelentes trabajos que discuten éstos parámetros (127, 129, 131, 147).

Los factores más importantes para efectuar separaciones son los siguientes:

1. TEMPERATURA DE EL AREA DE INYECCION.

La temperatura de el área de inyección debe ser tal que cause la vaporización instantánea de el material de el más alto punto de ebullición dentro de la muestra. En general, la temperatura deberá exceder a la temperatura de la columna por 10° a 20°C.

2. TAMAÑO DE PARTICULA Y TIPO DE SOPORTE.

Los soportes juegan un importante papel en la separación, aunque en teoría se supone que no tienen efecto. El resultado de algunos estudios indican que en general un tamaño de malla menor de 100 es necesario para una eficiencia óptima y estrechar el rango de tamaño de partícula usada para mejorar la separación. Varios materiales han sido usados como soportes. Ya que la presencia de sitios activos sobre la superficie del soporte puede causar efectos detrimentes, el soporte estará listo para usar cuando ha sido desactivado por recubrimiento o reacción química.

La tabla siguiente enlista algunos de los materiales más comunmente usados como soportes:

CHROMOSORB^b P (rosa)
CHROMOSORB P Lavado con ácido
CHROMOSORB P lavado con base
CHROMOSORB P lavado con ácido y base
CHROMOSORB W (blanca)
CHROMOSORB W lavado con ácido (AW)
CHROMOSORB W lavado con base (BW)
CHROMOSORB W lavado con ácido y base (A)

todos los grados son metil silicon recubierto y tratado con hexa metildisilazano para remover los grupos hidroxilos de la superficie).

CELITE 545 (disponible en varias formas tratadas)
TEFLON 6
PERLAS DE VIDRIO todos tamaños.

3. LIQUIDO RECUBRIENDO EL SOPORTE

La concentración del líquido que cubre el soporte "inerte" es importante con respecto a la resolución y capacidad de la

columna resultante.

Tomando como guía una cierta cantidad de experiencias inferimos que en general de 5 a 10% w/w da buenos resultados.

4. TAMAÑO DE LA COLUMNA Y CONFIGURACION.

El diámetro y tamaño de una columna juega un papel extremadamente importante en la resolución obtenida de una separación dada. Esto se debe a los efectos de difusión, velocidad de el gas portador y propiedades de transferencia de masa de el soluto y el sustrato líquido. Columnas de 3/4 a 3/16 de pulgada. OD son las más prácticas, con rangos de 2 a 6 ft.

La configuración de la columna, si es un rollo, unicamente doblada a la mitad, o un tubo recto, tiene algunos efectos, pero en la mayoría de los casos es secundario.

5. SUBSTRATO DE LA COLUMNA.

Hay literalmente cientos de sustratos disponibles para efectuar las separaciones.

Pero en la mayoría de los casos se usan alrededor de 10 diferentes sustratos. Ciertas mezclas de complejos (isómeros ó solutos de bajo punto de ebullición) requieren sustratos ó mezclas de sustratos algo especiales.

Sustratos comunmente empleados para Columnas de Cromatografía de Gases (con respecto a análisis de surfactantes)

SUBSTRATO

Temperatura
Máxima de
Aplicación
°C

Alquilarilsulfonato lavado con n-C-7	225
AMINA 220	180
APIEZON L	300
AROCLOR 1242	200
CARBOWAX 1000	125
CARBOWAX 20 M	250
Diétilen glicol adipato	200
Dow Corning engrasado al alto vacío	350
Dow Corning aceite de silicon 200	250
Dow Corning aceite de silicon 550	275
KEL-f-WAX	200
Nonilfenoxipoli (etilenoxi)etanol (IGEPAL 880)	200
Polifenil eter (5-anillos)	250
QUADROL	150
SILICONE GUM RUBBER SE 30	375
SILICONE GUM RUBBER SE 33	300
GE SILICONE XF 1150	150
Ge nitril silicon xE60	275
VERSAMID 900	450

SUBSTRATOS COMUNMENTE EMPLEADOS Y COMBINACIONES DE SOPORTE^a

Longitud de Columna, m		Soporte	Malla
1,2	15% silicon SE-30	CHROMOSORB W	80-100
1,2	15% silicon SE-30	CHROMOSORB W	60-80
1,2	10-15% CARBOWAX 20M	CHROMOSORB W	80-100
1	5% VERSAMID 903	CHROMOSORB ABS	90-100
1	10% Polioxiétilen nonilfenol IGEPAL 880	CHROMOSORB W	80-100
1	15% GE silicon XF 1150	CHROMOSORB ABS	80-100
1,2	15% polifenil eter (5-anillos)	CHROMOSORB W	80-100
2	15% diétilenglicol adipato + 10% APIEZON L	CHROMOSORB BW	80-100
1	Dow Corning SE-52	CHROMOSORB W	80-100

6. TEMPERATURA DE LA COLUMNA.

La temperatura de la columna en la mayoría de los aparatos de cromatografía de la actualidad, pueden mantenerse isotéricamente ó ser incrementada de acuerdo a un programa dado. Para una mezcla de solutos la cual tiene un punto de ebullición desplegado, la temperatura se programa para hacer una separación óptima. En algunos casos la temperatura de la columna se mantiene a temperatura más baja de la necesaria para efectos de resolución. En general la retentividad de los solutos sobre la columna es una función inversa a la temperatura de la columna.

7. TAMAÑO DE MUESTRA Y PREPARACION.

El tamaño de la muestra inyectada dentro de la columna es importante.

Para las columnas descritas tamaños de muestras de alrededor de 1 a 10 μ l son recomendables.

La muestra de estudio puede ser corrida sola ó en solución. La manera como va a ser corrida depende de la cantidad de información deseada. En general información cualitativa concierne a cantidades relativas de impurezas, número de componentes, ó la presencia de un cierto componente puede obtenerse sobre muestras limpias (solas). Si los materiales son sólidos, líquidos de bajo ó muy alto punto de ebullición, o son viscosos, la muestra es corrida en solución. Los trabajos cuantitativos son realizados con muestras en solución.

8. EMPAQUE DE LA COLUMNA.

Lo apretado del material en la columna depende de el tamaño de malla de el soporte inerte y el uso para lo cual es empacada.

Este factor es importante, puesto que determina la presión de gota de el gas portador a través de la columna. Lo mejor para minimizar la presión de gota es por el uso de columnas cortas, o por incremento del tamaño de malla, ó por un empacamiento flojo.

9. FLUJO DEL PORTADOR.

La eficiencia de una columna, suponiendo que todos los otros parámetros son óptimos, depende de la velocidad de flujo del gas a través de la columna. Avanzando de una baja a una alta velocidad del gas, una velocidad óptima definida por la ecuación de Van Deemter de donde se sucede la mejor separación.

En general rangos de velocidad desde 30 hasta 70 ml/min del gas portador son las mejores para columnas de 1/4 ind. Podemos ver que hay muchos factores óptimos para obtener una buena separación o análisis para algún sistema dado. El analista necesariamente tiene que tomar en cuenta estas variaciones cuando está desarrollando un método. Es verdad que con esta técnica se puede realizar una separación en poco tiempo y con pequeñas dificultades, lo cual puede dar una sensación falsa de seguridad con respecto a los resultados. En este caso los parámetros analíticos deberán ser deliberadamente alterados para determinar si el porcentaje de composición ó el número de componentes cambia. Si no, el programa original tal vez es el correcto.

APLICACIONES DE LA CROMATOGRAFIA DE GASES

La aplicación de las técnicas cromatográficas para análisis de compuestos detergentes ha venido algo más tarde que otras

áreas de análisis.

Esto se debió principalmente a los pesos moleculares altos y baja volatilidad inherentes a la mayoría de los compuestos de tergentes. Así mismo, con el advenimiento de columnas capilares, mejor instrumentación con respecto a temperaturas más altas y la posibilidad de incrementar la volatilidad de un compuesto convirtiéndolo a un ester, etc., hay un incremento en el uso de la cromatografía de gases. Lógicamente, su primer uso fué la detección de impurezas de bajo peso molecular en detergentes.

Los compuestos noiónicos usualmente contienen alcoholes de cadenas largas y glicoles polioxialquilénicos de bajo peso molecular. Esto es un procedimiento común ahora para ensaho de óxido de alquileo, agua, varios glicoles polioxialquilénicos, fenoles, y algunos casos los productos de oxidación de los glicoles.

Un método típico es uno publicado por Nakagawa (148) y colaboradores.

Los detergentes noiónicos con los que se trabajó fueron el eter decilmetoxidodecaoxietilénico, BRIJ 30, y eter dodecil metoxidodecaoxietilénico, BRIJ 35 (ATLAS POWDER Co.).

Las condiciones experimentales de la cromatografía de gases incluyen el uso de una columna de 3m, 1/4 inc, conteniendo 30% de silicón DC 550, sobre ladrillo horneado de 20 a 40 mallas. La muestra se inyectó directamente sobre la columna, la cual se mantuvo a 200 C. El hidrógeno se usó como gas portador, observandose que éstas muestras contienen dodecanol (=2%),

FORON (1.4%) y agua. El Foron (diisopropiliden acetona) se piensa que está presente por el proceso de decolorización empleado para éstos productos. El solvente, acetona, puede polimerizarse por acción catalítica de el cloruro de hidrógeno que está probablemente incluido en carbón activado.

Por cromatografía en papel se vió que glicoles polioxi-etilénicos de pesos moleculares más altos está presentes. En la siguiente tabla se exhiben los volúmenes de retención relativos de varios compuestos que pudieran estar presentes: (148).

COMPUESTO	RETENCION ^a	COMPUESTO	RETENCION ^a
Glicoles	0.078	Glicol dimetileteres	
Etileno	0.22	Etileno	0.048
Diutileno	0.63	Diutileno	0.14
Triutileno	1.78	Triutileno	0.46
1,4 Dioxano	0.070	Tetrautileno	1.35
		1-Decanol	0.47
Glicol momometil eteres			
Etileno	0.064	1-Dodecanol	1.00
Diutileno	0.18	1-Tetradecanol	2.05
Triutileno	0.53	1-Dodecilbromuro	1.38
Tetrautileno	1.55	Etilen glicol monododecil eter	2.40
		Didoecil eter	Nodetect
Glicol monoetil eteres			
Etileno	0.06 g	Oxido de mesitilo	0.088
Diutileno	0.21	Forono	0.31
		1,3,5 Trimetilbenceno	0.18

^aEl volúmen de retención de la muestra dividida por 1-dodecanol.

Ginsburg (149) indicó que los tiempos de retención de mono y trietilen glicoles se incrementan con el número de unidades de oxietileno. Estableció mientras trabajaba con Brij 30 y 35 que ésta relación existe a través de glicoltetraetilénico y de el mono y dimetil éteres de glicol polietilénico.

La separación y análisis de alquiflenoles polioxietylénicos fué descrita por Nadeau et. al. (150). El método de cromatografía de gases se usó para estudiar productos de hasta 10 moles de óxido de etileno.

El procedimiento permite la separación de condensados molares de hasta ocho unidades y se hizo cuantitativo para los primeros cinco en la serie de los nonilfenoles polioxietylénicos. Puesto que muchos de los compuestos comerciales son compuestos que contienen aductos de pesos moleculares altos que pueden ser eluidos por el método empleado, se usó un standard interno. El dibutilfumarato es casi ideal, ya que sus eluatos no causan interferencia con algún pico significativo.

Para realizar el análisis la muestra es preparada adicionando un dibutilfumarato (DBF) de peso conocido, a la muestra y entonces se diluye con tetracloruro de carbono. Las condiciones del aparato son las siguientes:

INSTRUMENTO: Cromatógrafo F & M Modelo 300 de temperatura programada.

COLUMNA: 1 m x 1/4 in de aluminio.

EMPAQUE: Dow Corning Silicón SE 52 sobre Gas CHROM.Z (80-100 mallas) al 2½ w/w. El Gas CHROM.Z es obtenido de Applied Science Co., Pittsburg, Pa.

TEMPERATURA PROGRAMADA: 110 a 390 °C a 18°C/min.

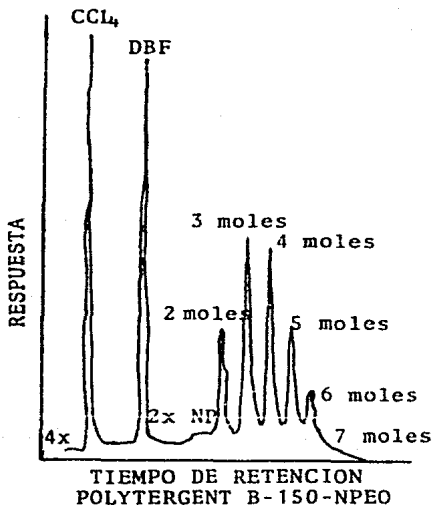
TEMPERATURA EN EL SITIO DE INYECCION: 350°C

FLUJO DEL PORTADOR: 60 ml/min

CORRIENTE DEL DETECTOR: 180 mamp.

TAMAÑO DE LA MUESTRA: 7 1 de muestra en CCl

Un cromatograma típico de un aducto de 4 moles se muestra en la siguiente figura:



Las líneas base para cada pico son las marcadas al principio y final de cada pico. Los cromatogramas de muestras conteniendo aductos de peso molecular alto dan elevaciones a la línea base, pero se ignora para cuantificar.

La cuantificación se hace por picos individuales, por peso y usando la ecuación:

$$\text{peso \% componente} = \frac{(\text{peso del componente del pico})(\text{factor})(A)}{\text{peso del pico DBF}}$$

donde:

$$A = \frac{100(\text{peso \% DBF en la muestra})}{100 - (\text{peso \% DBF en muestra})}$$

El factor es el factor de respuesta de termoconductividad para cada aducto molar. Este fué determinado colectando aductos molares por separado, valorando, éstos por el procedimiento de ultravioleta, después se reinyecta cada aducto para determinar su respuesta. El factor de respuesta para aductos 5 molar de el óxido de etileno nonilfenólico se reportó (150).

La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos usando éste método para el ensayo de varios aductos molares.

Análisis de varios aductos Nonilfenol Polioxietilénicos (150)
(Composición % en peso)

NPEO, moles	Nonil- fenol	Número de moles ^a								MW, det'd ^b
		1	2	3	4	5	6	7	8	
2	2.8	52.0	34.6	7.9	0.8	P	P	P	P	283
4.5	0.8	0.8	10.2	22.3	19.8	15.9	P	P	P	363
6.0	Trazas	Trazas	2.1	6.9	12.7	18.5	P	P	P	501
9.0	Trazas	Trazas	0.2	0.8	1.4	4.5	P	P	P	669
10.5	0.5	0.8	1.2	1.4	0.7	1.1	P	P	P	729

^aP, presente

^bUltravioleta

En la siguiente tabla vemos una comparación de datos experimentales comparados con lo predecido por la distribución de Poisson. Puede notarse en ésta tabla que los resultados son muy cercanos con los valores teóricos: (42)

POLITERGENTES^a

	IGEPAL ^b 210	B-150	B-200	B-300	B-350
Determinación de Peso Molec. ^c	282	363	501	669	729
Encontrado	52.0	0.8	Tr	Tr	0.8
Teórico	55.9	2.10	0.37	0.05	0.01
NPEO ₂					
Encontrado	34.6	10.2	2.1	0.2	1.2
Teórico	32.66	9.35	2.14	0.27	0.14
NPEO ₃					
Encontrado	7.9	22.3	6.9	0.8	1.4
Teórico	9.33	19.91	6.12	0.90	0.61
NPEO ₄					
Encontrado	0.8	19.8	12.7	1.4	0.7
Teórico	1.74	19.71	11.49	1.84	0.65
NPEO ₅					
Encontrado	Tr.	15.9	18.5	4.5	1.1
Teórico	0.25	18.84	15.95	4.09	1.32

^aMarca registrada de General Aniline & Film Corp.

^bMarca registrada de Olin Mathieson Chemical Corp.

^cPor procedimientos de Ultravioleta.

Se ha visto que el método de cromatografía de gases tiene un excelente poder de separación, realizando en el laboratorio de los autores pruebas sobre destilados obtenidos de destilación molecular. En cada caso la fracción destilada se encontró impura. La siguiente tabla ilustra estos resultados: (42)

Fracción	Nonil- fenol	Número de moles ^a					
		1	2	3	4	5	6
1		8.7	59.1	13.1	P	P	P
		8.5	64.1	21.3	P	P	P
4		0.8	20.3	61.1	18.9	P	P
		0.8	21.6	66.7	19.4	P	P
5		P	10.9	67.7	18.5	P	
		P	12.4	74.7	27.2	P	
7	0.8	1.0	2.6	51.0	40.5	P	P
	0.5	0.6	2.5	55.9	48.8	P	P

^aP = Presente

Un acercamiento muy similar fué empleado por Gildenberg y Trowbridge (42a) para la separación de aductos de óxido de etileno de alcoholes grasos. En sus trabajos ellos convirtieron los alcoholes de peso molecular alto a acetatos esterificados los cuales son más volátiles y por lo mismo más adecuados para separación por cromatografía de gases. Picos separados con hasta 13 moles de óxido de etileno son obtenidos de un producto derivado de dodecil alcohol. Los picos son justamente simétricos y pueden ser fácilmente usados para análisis cualitativos.

El procedimiento de análisis emplea una columna de 2 pies x 1/4 pulg. empacada con 2% de silicón de goma de caucho (GE SE-30) en 30 a 60 mallas ácida trabajada ROMOSURBW. Los otros parámetros de operación fueron los convencionales. El procedimiento para esterificar consistió en hacer reaccionar la muestra en un pequeño reactor (2cm. de diámetro x 20 cm.) el cual está equipado con un capilar interno para nitrógeno, un buen termopar, un refrigerante de reflujo y a la salida vacío. 100 mg de muestra se introducen al reactor y se añade anhídrido acético en 100 moles de por ciento de exceso. Después de reflujo por 15 min., el ácido acético y el anhídrido acético son removidos por vacío a 100°C y un mm de presión.

La técnica para convertir material de peso molecular alto y alto punto de ebullición a derivados los cuales tienen bajo punto de ebullición han sido usados para el análisis de azúcares y sustancias relacionadas. Sweeley et. al. (150b) convirtió una variedad de carbohidratos y derivados a los correspondientes compuestos trimetilsililos.

Este acercamiento tuvo amplia aceptación principalmente de bido a la facilidad con que éstos derivados se preparan. La muestra (aproximadamente 10 mg) dentro de piridina reacciona con una mezcla de hexametildisilano y trimetilclorosilano (2:1) en un vial. La mezcla combinada se agita brevemente y se deja repor sar por 5 min. La muestra puede ser ensayada directamente en piridina. Los autores han aplicado éste método a los compuestos noiiónicos con excelentes resultados.

La cromatografía de gases se empleó por Bore y Gatuad (151) para evaluar cuantitativamente surfactantes noiiónicos con respecto al tipo de cadenas grasas saturadas. La cadena grasa de una mezcla de alcoholes grasos polioxietilénicos se determinó, clarificando el compuesto con ácido bromhídrico. El bromuro, obtenido, C₁₀ a C₁₈, se analizó en una columna conteniendo succinato de dictilenglicol sobre CHROMOSORB.

El análisis se programo de 190 a 230° C.

El análisis de surfactantes noiiónicos constituidos de mono estearatos de Sorbitan (SPANS), polioles, e isosorbide fué reportado por Wetterau et. al. (152).

El método emplea gas Argón como portador y un cromatógrafo de gases con un detector de argón y una entrada de estroncio. Se reportaron las modificaciones a la columna, i.e. (una precolumna empacada con vidrio presumiblemente atrapa materiales pesados) y

al sistema de introducción de la muestra.

Análisis similares han sido reportados (153) para la determinación de monoésteres de propilenglicoles y monoglicéridos. El método incluye una etapa de acetilación y los ésteres acetilados se reportaron.

Una aplicación muy interesante fue reportada por Becher y Birkmeir (154). Ellos demostraron que el balance Hidrófilo-Lipófilo (HLB) de un surfactante puede determinarse por cromatografía de gases. En su método ellos usaron al surfactante bajo estudio como un sustrato sobre la columna cromatográfica y midieron el tiempo de retención relativo de un par de líquidos; uno polar y otro no polar. Esto midió la polaridad relativa de la mezcla viéndose que ésta polaridad es una medida del HLB de el agente surfactante. El principio de éste método fué primero postulado por Harva (155); él postuló que si un surfactante noiónico se emplea como el sustrato líquido de una columna cromatográfica, habrá una relación lineal entre el coeficiente de partición para una muestra de un material particular y los números de HLB de los varios sustratos.

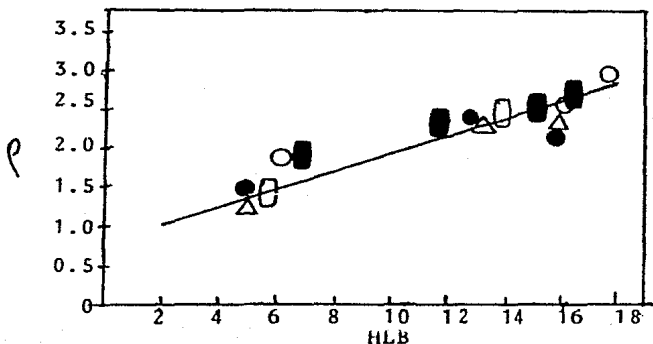
Dentro de la práctica el surfactante estudiado se deposita dentro de CHROMOSORB P (35 a 80 mallas) lavada con ácido, en una solución de acetona. Una columna de 3 ft de longitud, 1/4 in de diámetro. La columna se mantiene a 80°C, una muestra de 2.0 u de un estándar en solución 50:50 etanol-hexano se inyecta dentro del instrumento. Se obtienen dos picos bien definidos, el pico del hexano aparecerá primero.

El tiempo de retención de cada pico se mide y reporta en términos de su radio, P:

$$P = R_{(\text{etanol})} / R_{(\text{hexano})}$$

Si la relación de el tiempo de retención se grafica como una función de el HLB conocido para un número de alcoholes grasos polioxietylénicos, existe una relación directamente lineal.

En la siguiente figura notaremos que la presencia de un poliglicol puro puede medirse a través de ésta relación y si sospechamos que está presente, el surfactante puede extraerse con acetato de etilo. (154).



Relación del tiempo de retención contra HLB para alcoholes Grasos Polioxietylénicos. Triángulos: Oleico
Círculos: Lauril Cuadrados Blancos: Cetil
Círculos Negros: Estearil Cuadrados Negros: Estearil
CROMATOGRAFIA DE GASES Y TECNICAS DE PIRROLISIS

Aunque la cromatografía en fase de vapor es un arma analítica efectiva, un número de situaciones posiblemente no pueden realizarse mediante esta técnica. Esto incluye aquellos materiales de muy baja volatilidad, materiales que se descomponen bajo las condiciones de el análisis y/o materiales que tienden a polimerizarse en la columna. Sin embargo combinando la téc-

nica de pirróllisis con cromatografía en fase de vapor, éstos problemas pueden ser vencidos. La pirróllisis es la descomposición reproducible y controlada de una muestra dentro de fragmentos volátiles por aplicación de energía térmica. Entonces con la aplicación del poder de separación de la cromatografía de gases a los productos de una pirróllisis se obtiene un cromatograma que es característico de el material inicial.

Las condiciones óptimas para pirróllisis incluyen no solamente separación cromatografica completa de todos los fragmentos formados, sino también el uso de suficiente energía para fragmentar toda la muestra en fragmentos volátiles pero al mismo tiempo evitando el otro extremo, la aplicación de demasiada energía lo cual provocaría la formación de fragmentos básicos (tales como CO_2 , CH_3 , H_2O , y carbón). En suma, existe la necesidad de una separación inmediata de fragmentos para evitar recombinaciones de varias especies que producen nuevos fragmentos no relacionados con el material inicial.

Muy pocas veces este método provee un camino reproducible para obtener un cromatograma característico ó "huellas digitales" de materiales de difícil manejo.

Por otro lado, aplicando algunos razonamientos deductivos para el tipo de fragmentación observada, alguna información estructural sobre el compuesto original se puede obtener.

Prácticamente el método consiste en la aplicación de calor generado por el paso de corriente eléctrica a través de una resistencia. El amperage gobernará la temperatura de descomposición, y puede hacerse una calibración antes de usarse

con la muestra.

La muestra puede aplicarse directamente a una solución que contenga el elemento calentador, lo que provoca una transferencia de calor rápida a la muestra, pero lo cual cambia gradualmente las características de operación de el elemento. Por el uso de un pequeño recipiente para la muestra, ocurren las condiciones opuestas, i.e., pobre transferencia de calor pero mayor vida del elemento. En cualquier caso, el elegido, debe de ajustarse directamente en el sitio de inyección de un cromatógrafo.

La idea de la pirrólisis puede extenderse al uso de superficies catalíticas, como el Platino negro; o el Níquel Raney. Además el uso de Hidrógeno como diluyente ó como el gas portador combinado con superficies catalíticas provoca interesantes resultados con la ventaja de menores temperaturas de reacción para la pirrólisis.

Otra vía para usar la técnica pirrolítica se efectúa: la pirrólisis externa al cromatógrafo, en un tubo sellado y aislado. Después que ocurre la pirrólisis, la muestra gaseosa sobre el líquido se muestrea y se ensaya por cromatografía.

Un ejemplo de éste tipo de pirrólisis aplicada a la identificación de éteres poliglicólicos fue reportado por Newman y Na₂deu (156).

Hoh y colaboradores (157), propusieron al uso de cromatografía ga-líquido para determinar óxidos de aminas por degradación térmica a olefinas en una columna cromatográfica.

Lew (158) aplicó éste concepto y determinó distribuciones de pesos moleculares en mezclas de óxido de alquil dimetil amina. La muestra se pirrolizó a 220°C en columnas de Apiezol L sobre Ghromosorb W para dar olefinas las que se separan sobre la columna. Las alquil dimetil aminas no se descomponen y sus picos están bien separados de otras olefinas.

Es seguro decir que en casi cualquier problema analítico con surfactantes el uso de cromatografía de gases es de mucha ayuda.

CROMATOGRAFIA POR PERMEACION-GEL

El más reciente desarrollo en técnicas cromatográficas es el concepto llevado a la práctica de Cromatografía de Permeación-gel. El concepto tuvo origen en el trabajo de Wheaton y Bauman (159), quienes encontraron que algunas sustancias iónicas de peso molecular bajo se separan por elución con agua a través de una columna empacada con partículas de resina de intercambio iónico, desde entonces las técnicas de columnas cromatográficas utilizando geles mixtas se han aplicado ampliamente para separación desde pequeñas a largas moléculas en solución acuosa.

El término de cromatografía de Permeación-Gel se introdujo en 1963 por John Moore de la Dow Chemical Co. El usó este término para describir la técnica de separación de tamaño molecular realizada sobre una columna de gel, usando aparatos de cromatografía-líquida. La separación de componentes dentro de la "malla" de la matriz de un gel hinchado.

Moléculas que son más grandes que el tamaño del poro máxi

o pasan a través de la columna en el volumen intersticial. Moléculas más pequeñas que el poro más grande, entran al gel y son separados por tamaños. En general la molécula más pequeña requiere más solvente para eluirla de la columna.

Las columnas generalmente contienen estireno mezclado con varias cantidades de divinilbenceno en un diluyente. Estos materiales son generales cuando se preparan por este camino y pueden ser preparados para dar permeabilidad por encima de un extenso rango (10^1 A° hasta 10^6 A°).

"Usando un solvente adecuado, una columna de gel compatible, y el aparato cromatográfico adecuado, es posible resolver algunos problemas de separación por tamaño de molécula". Esta declaración la hicieron los fabricantes de equipo para cromatografía de Permeación-Gel (160) (Waters Associates, Inc., Framingham, Mass). Los autores trabajaron con datos obtenidos por esta técnica y concuerdan con que se pueden obtener resultados notables. Separaciones de isocianatos poliméricos, glicoles polioxialquilénicos, y otros numerosos sistemas orgánicos han sido terminadas.

Para este trabajo preparados por Water Associates conteniendo mezclas de geles combinadas para dar un amplio rango de permeabilidad se han usado en conjunto con solventes como tetrahidrofurano o metil etil cetona. Las separaciones pueden efectuarse utilizando casi cualquier solvente. La elección del solvente depende de los materiales que serán separados. Los materiales eluidos son detectados por un refractómetro diferencial que es extremadamente sensible.

Las limitaciones del método no son serias para la separación de noiónicos. Los autores predicen un enorme futuro cer-

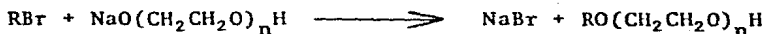
cano. Debido a su rapidez, enorme reproducibilidad y habilidad para separar limpiamente especies moleculares basadas en tamaños, posiblemente tenga gran aplicación en investigación de surfactantes tanto como en análisis en general.

Los métodos de separación de intercambio iónico y cromatográficos por sí solos y en conjunto con procedimientos de extracción, destilación y precipitación son extremadamente importantes para el químico analista. La aplicación de estas técnicas a mezclas de agentes de superficie activa es generalmente requisito para su detección y análisis cuantitativo.

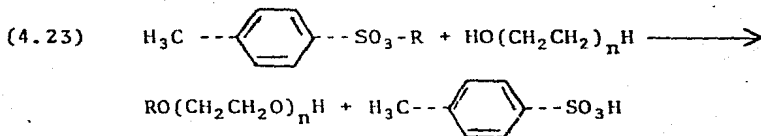
PREPARACION DE ALCOHOLES POLIOXIETILENICOS

Los alcoholes polioxietilénicos se preparan por los siguientes métodos:

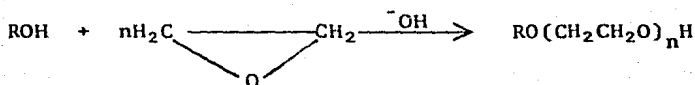
1. Eterificación por reacción de bromuro de alquilo y sal monosódica de glicol polioxietilénico, comunmente conocida como "SINTESIS DE WILLIAMSON".



2. Eterificación por reacción de alquil - p-Toluen-sulfonato y polietilen glicol (84,85):



3. Eterificación por reacción de alcohol y óxido de etileno (4.24) (86 - 88):



Los métodos 1 y 2 son generalmente utilizados para la síntesis de alcoholes alquil polioxietilénicos de distribución de cadena de óxido de etileno homogénea.

Para la producción comercial de surfactantes no iónicos el método 3 es el más ampliamente usado debido al bajo costo y gran utilidad de las materias primas, alcohol y óxido de etileno, y la relativa simplicidad del proceso. Así mismo la mayo-

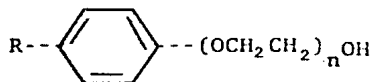
ría de las investigaciones reportadas en la literatura se han avocado al estudio de la reacción de un alcohol con óxido de etileno.

La oxietilación de un alcohol fué primeramente reportada por un grupo de químicos en I.G. Farbeindustrie (161), quienes condensaron metanol, etanol, propanol, e isobutanol con óxido de etileno usando un catalizador ácido o básico. Latter Schöeller y Wittwer (162) también reportan reacciones entre alcoholes de cadenas largas tales como alcohol octadecílico y óxido de etileno.

Recientemente, el desarrollo de los tensoactivos noiónicos biodegradables aumenta el interés en los alcoholes polioxietilénicos lineales debido a su favorable biodegradabilidad.

Pese a el hecho de que la adición de alcoholes y óxido de etileno puede llevarse a cabo en la presencia tanto de catalizadores básicos como ácidos la reacción de catálisis básica es por mucho la más comunmente utilizada.

PREPARACION DE ALQUILFENOLES POLIOXIETILENICOS



Los alquilfenoles son generalmente oxietilados dentro de un reactor usando el método por lotes a una temperatura de $170^\circ\text{C} \pm 30^\circ\text{C}$ y una presión de óxido de etileno de 20 a 60 psig con 0.1 a 0.5% de hidróxido de sodio ó de potasio como catalizador. Otros catalizadores básicos tales como Acetato de sodio y Carbonato de potasio se reportan en la literatura; en cuanto a catalizadores ácidos no hay reportes de que hayan sido útiles para éste tipo de reacciones.

La reacción se lleva a cabo dentro de un reactor típico de acero inoxidable, con agitación, y provisto con calentamiento y enfriamiento interno por medio de un serpentín y/o chaqueta ó por un intercambiador de calor externo.

El reactor se carga con alquilfenol y catalizador, purgado (importante) con un gas inerte tal como Nitrógeno y reevacuado. El lote se calienta a la temperatura requerida de reacción para el catalizador particularmente usado, se añade la suficiente cantidad de óxido de etileno para obtener la presión de trabajo requerida. Cuando la reacción empieza se añade más óxido de etileno para mantener las condiciones de presión de trabajo (a63, 164).

Cuando la reacción se completa, varias operaciones finales se emplean dependiendo del producto y el uso para lo cual se preparó.

Estos procedimientos pueden incluir: neutralización con ácidos tales como cítrico, fosfórico ó sulfúrico; mejoras al co

lor con blanqueadores ó por tratamiento con carbón (165-167). Se han reportado estos compuestos a escala comercial (168).

Una unidad de oxietilación continua se utilizó en Alemania (169) consistiendo esencialmente de un serpentín de tubo largo a través del cual se bombea alquilfenol y catalizador, y se aña de el óxido de etileno por una serie de inyecciones a lo largo del tubo.

Mills y Leis (170) describen un reactor continuo para la producción de pliglicoles, usando un serpentín de 40 pies con 20 punto de inyección, trabajando entre 120 y 180°C y una presión de 400 a 600 psi.

La primera mol de óxido de etileno se une a un p-alquilfenol con relativa facilidad; Bruson y Stein (171) obtubieron el aducto de 1 mol haciendo reaccionar isooctilfenol y óxido de etileno en solución etanólica con hidróxido de potasio como catalizador; bajo las condiciones de presión atmosférica y la temperatura necesaria para mantener en reflujo al alcohol, el isooctilfenoxietanol se obtuvo con un 91% de rendimiento.

Jeltzen (172) usó una resina de intercambio iónico para preparar los monoaductos de fenol y varios alquilfenoles.

La segunda y subsecuentes moles de óxido de etileno con catalizadores básicos aparentemente se añaden como describe la distribución de Poisson.

Estudios cuantitativos han demostrado que los aductos de alcoholes grasos no siguen la distribución De Flory (), así mismo, aductos de alquilnonilfenoles dentro de intervalos bajos (tal vez hasta 10 unidades de óxido etileno) siguen ésta distribución perfectamente.

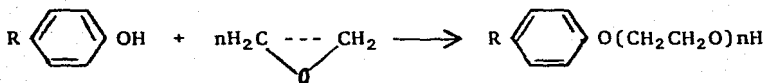
Nadeau et. al (173) encontró buen correlación con los primeros cinco aductos de nonilfenol usando una serie de productos comerciales conteniendo de 1.5 a alrededor de 10 moles de óxido de etileno. Sus resultados con IGEPAL CO-210 (1.5 moles de óxido de etileno) confirman la conclusión de Miller et. al. (174) de que la reacción de óxido de etileno con alquilfenoles se lleva a cabo por la formación de aductos de 1 mol y que las siguientes moles de óxido de etileno se suman de acuerdo a la distribución teórica (Tabla

TABLA

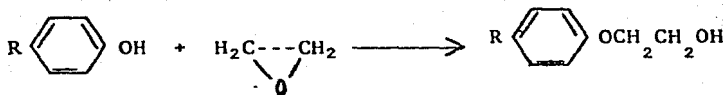
COMPOSICION DE IGEPAL CO-210 (173)		
	TEORICO	ENCONTRADO
Peso Molecular	286	282
Nonilfenol		2.8
NP/EO1	55.99	52.0
NP/EO2	32.66	34.6
NP/EO3	9.33	7.9
NP/EO4	1.74	0.8
NP/EO5	0.25	Tr.

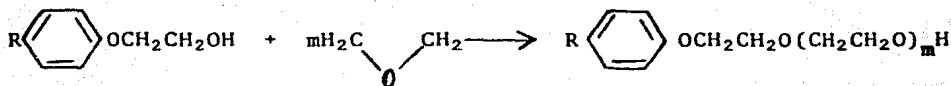
Pequeñas cantidades de nonilfenol se reportaron en todas las muestras analizadas.

Reacción General de Obtención:

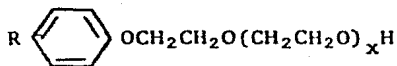


Cuando n es mayor que 1 deben considerarse dos pasos:





La composición promedio representada en (3.6) es para entidades individuales.



donde: x es 0,1,2,3,..., y el término (x+1) denota el total de unidades de óxido de etileno en la molécula.

El mol por ciento de un compuesto individual (x+1) (3.9) se calcula por:

$$\text{mol\% (x+1)} + (e^{-m} m^x / x!) (100)$$

PREPARACION DE ESTERES POLIOXIETILENICOS DE ACIDOS GRASOS

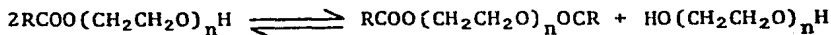
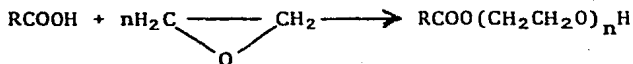
Los métodos conocidos para la preparación de esteres polioxi-etilénicos de ácidos grasos son: (218)

- a) Esterificación de ácidos grasos con óxido de etileno.
- b) Esterificación de ácidos grasos con polietilén glicol.
- c) Reacción de anhídrido de ácido graso con polietilén glicol.
- d) Reacción de la sal metálica del ácido graso con polietilén glicol.
- e) Transesterificación de éster de ácido graso con polietilén glicol.

De estos métodos, solamente (a) y (b) son de interés comercial debido a la utilidad y bajo costo de las materias primas tanto como la simplicidad del método.

A. ESTERIFICACION DE ACIDO GRASOS CON OXIDO DE ETILENO.

La reacción de ácidos grasos con óxido de etileno en la presencia de un catalizador alcalino se usa industrialmente para la manufactura de esteres polioxi-etilénicos de ácidos grasos. El mecanismo de reacción se lleva a cabo por una transesterificación (intercambio ester). (219-222).



Consecuentemente el producto resultante es una mezcla de polioxi-etilenglicol diester de polietilenglicol, y polioxi-etilenglicol con ácido graso.

Se hace evidente la presencia de transesterificación ya que; (a) El óxido de etileno no reacciona con dilaurato de etilen glicol usando un catalizador alcalino, pero reacciona con monolaurato de etilen glicol para formar diester y etilen glicol en un experimento similar (221), y b) El óxido de etileno reacciona con una mezcla equimolar de dilaurato de etilenglicol y etilenglicol, formando una mezcla de etilenglicol, monolaurato de etilenglicol, y dilaurato de etilenglicol (220).

Esta transesterificación es rápida cuando la longitud promedio de la cadena polioxi-etilénica de los tres componentes de ma mezcla de equilibrio -polioxi-etilen glicol libre, monoester, y diester- son esencialmente iguales. La composición de estos tres componentes se ha encontrado en una proporción molar teórica de 1:2:1 (220, 223) y la constante de equilibrio se expresa como:

$$K = \frac{(\text{monoester})^2}{(\text{diester})(\text{polietilenglicol})}$$

La reacción de óxido de etileno con ácidos grasos usando catalisis básica puede dividirse en dos etapas.

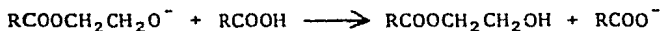
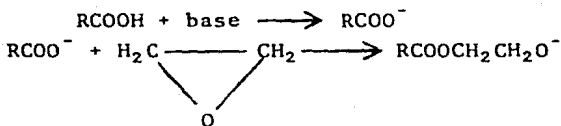
La etapa inicial consiste de una reacción lenta de los ácidos grasos con óxido de etileno para formar principalmente monoester de etilenglicol y la formación de diester y glicol por transesterificación es mucho más lenta.

En la segunda etapa, después de la adición de aproximadamente 1 mol de óxido de etileno, la velocidad de reacción se

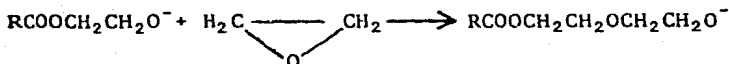
incrementa y el equilibrio de la transesterificación se establece rápidamente.

Así mismo, después de la etapa inicial, la proporción del monoéster, diéster, y polietilenglicol se aproxima a una constante con el incremento de moles de óxido de etileno que reaccionan (220-221).

El mecanismo de la oxietilación de ácido graso catalizada por base involucra la siguiente secuencia de reacciones para la fase inicial (108, 109):



La basicidad del ión alcoholato, la cuál es mucho más alta que la del ión carboxilato, resulta en una reacción sobre todo selectiva de óxido de etileno con ácido graso hasta que es completamente oxietilado; entonces la reacción del ión alcoholato con óxido de etileno se pone en marcha.



De acuerdo con el mecanismo de la oxietilación con catalisis baska, la diferencia en velocidad de reacción del ión carboxilato y el ión alcoholato con óxido de etileno se atribuye a la diferencia de basicidad de los aniones.

Semejante a la oxietilación de alcoholes y fenoles, los catalizadores alcalinos usados para oxietilación y ácidos grasos son hidróxidos alcalinos, alcoholatos alcalinos, y metales alcalinos. (220-119).

El uso de haluros de amonio y sus derivados como catalizadores para oxietilación de ácidos grasos se menciona en la literatura (230).

B. PRODUCCION DE ESTERES POLIOXIETILENICOS DE ACIDOS GRASOS

Los aceites altos que como se sabe consisten en una mezcla de ácido rosínico y ácidos grasos, es una ruta de bajo costo para obtención de surfactantes no iónicos. Algunos procesos para la manufactura de aductos de aceites altos-óxido de etileno se reportan en la literatura de patentes (115,116). También se reporta el método para blanquear los aductos de aceites altos-óxido de etileno por el uso de ozono ó peróxido de hidrógeno (117).

La producción de detergentes no iónicos por reacción de ácido graso ó mezcla de ácidos grasos-parafina preparados por oxidación de parafina con óxido de etileno lo describe Griesinger et. al. (231, 232).

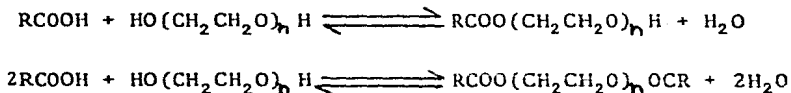
C. ESTERIFICACION DE ACIDOS GRASOS CON POLIETILENGLICOL

Los esteres polioxietilénicos de ácidos grasos pueden manufacturarse por esterificación de ácido graso con polietilenglicol.

La reacción de ácido graso con polietilenglicol para for-

mar esterés y agua es reversible.

Puesto que los glicoles polietilénicos tienen dos grupos hidroxí útiles para reaccionar con el ácido carboxílico, el diéster del ácido graso también se forma, como:



El contenido relativo de monoéster y diéster en la mezcla de equilibrio depende de la relación de los reactantes. Una relación equimolar de ácido graso y polietilén glicol resulta en una mezcla la cual predomina en monoéster y es similar a aquellos resultados de la reacción con catálisis básica de óxido de etileno y ácido graso (233).

Una relación molar más alta en ácido graso que en polietilén glicol favorece una mayor concentración de diéster en la mezcla. En la preparación de monoésteres, un exceso de polietilén glicol se usa normalmente para reaccionar con ácido graso y asegurar su mayor conversión (218-234).

Como se vió en 5.29 y 5.30, la esterificación de polietilén glicol con ácidos grasos es reversible, y consecuentemente la reacción nunca se completa. En la mayoría de las operaciones comerciales para inducir la reacción hacia lo más completa posible, se remueve uno de los productos formados (generalmente el agua) del seno de la reacción.

Si el agua se elimina tan pronto como se forma no se produce reacción reversible, la cual es la hidrólisis del éster al ácido graso y al polietilén glicol. El agua de esterificación se

remueve por uno de los métodos siguientes:

- a. Formación de azeotropos con disolventes inmiscibles con el agua (234-235).
- b. Formación de azeotropos con disolventes miscibles con el agua y subsecuente tratamiento de los azeotropos con agentes secantes (236).
- c. Esterificación bajo vacfo.
- d. Empleo de gases inertes tal como nitrógeno o dióxido de carbono para eliminar la humedad y para promover la agitación de la mezcla de reacción (127, 126).

La esterificación de plietilenglicol con ácidos grasos se hace usualmente a 100°C y 250°C con o sin un catalizador. Análogamente a las otras esterificaciones, la velocidad de esterificación se incrementa con la temperatura.

Así pues, la selección de la temperatura de reacción es de pendiente del punto de ebullición y la estabilidad térmica de los componentes de la mezcla de reacción.

La esterificación de ácidos grasos con polietilenglicol usualmente requiere altas temperaturas y bajos tiempos de reacción.

Para reducir el tiempo de reacción se utilizan algunos catalizadores, siendo el ácido sulfúrico el más comunmente usado.

Los ácidos sulfónicos de benceno, o tolueno, naftaleno, los cuales son menos efectivos que el ácido sulfúrico pero no tienen la acción carbonizante de este, son también ampliamente usados como catalizadores (108, 121, 132, 133).

Resinas de intercambio iónico del tipo de el ácido polies-

tirensulfónico se usan como catalizadores para producir monoesteres (121, 123). Además para mejorar el color de los productos, el uso de una resina de intercambio catiónico como catalizador tiene otras ventajas sobre los catalizadores ácidos convencionales se pueden separar rápidamente de la mezcla de reacción, y, no se necesita neutralizar el producto. También puede ser nuevamente usado sin regenerar.

El uso de metales en polvo, tales como zinc, fierro, y sus sales, los cuales acortan el tiempo de reacción y dan productos con un color tenue también se han informado.

Generalmente después del proceso de esterificación se hace una deodorización y blanqueo de los productos.

El producto se protege bajo una atmosfera inerte de una nueva oxidación con aire, lo cual provocaría degradación de los productos provocandoles olor y formación de color.

La esterificación de ácidos grasos con polietilenglicol se controla por la determinación del valor de hidroxilo y saponificación de la mezcla de reacción.

PREPARACION DE ESTERES POLIOXIALQUILEN POLIOLICOS

El carácter hidrofílico de los surfactantes poliolicos se incrementa selectivamente por ataque de cadenas polioxi-etilénicas de diferentes longitudes a los sitios de hidroxilos. En realidad, por introducción de unidades oxietilénicas en variadas proporciones, se pueden obtener casi cualquier surfactante poli \bar{o} lico del grado deseado de balance hidrofílico-lipofílico.

Los grupos oxipropilénicos dentro de moléculas de surfactantes poliolicos no transfieren significativamente propiedades hidrofílicas, pero, en cambio, confieren un leve carácter lipofílico.

Los surfactantes polioxi-alquilen poli \bar{o} l ester \bar{o} s se preparan por reacción de óxidos olefínicos con ester \bar{o} s grasos parciales de poli \bar{o} les.

La reacción de monooleato de glicerilo con óxido de etileno entre 100°C a 150°C para formar un polioxi-etilen monoglicérido fue desarrollado por Schoeller y Wittwer en 1934 (174). Similarmente, derivados polioxi-etilénicos de monoestearato de pentaeritritol se obtienen por reacción con óxido de etileno a 160°C y 180°C ambos sin añadir catalizador (175) ó en la presencia de hidróxido de sodio (176).

Los ester \bar{o} s grasos polioxi-etilen anhdrohexit \bar{o} licos son la clase más importante comercialmente de ester \bar{o} s poliolicos oxialquilatos. La preparación de monoestearato de polioxi-etilen (10)^A mannitan, descrito por Griffin (177), consiste de la reacción de 10 moles de óxido de etileno con 1 mol de monoestearato de manitol en la presencia de acetato de sodio a 100°C bajo presión. Después la presión se regresa a la atmosférica, indicando el tér

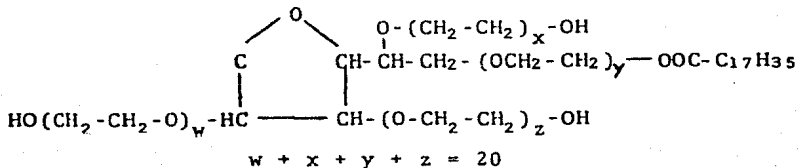
10^A denota el número de unidades oxietilénicas.

mino de la reacción, el producto es sopleado con un baño supercaliente a 10 mm de presión con agitación para liberar el resto de óxido de etileno. Tales productos contienen cadenas oxietilénicas unidas al sitio de cada grupo hidroxilo del éster anhídrido hexitaico principal.

La suma de todas las cadenas oxietilénicas equivale al número promedio de moles de óxido de etileno unido a cada unidad anhídrido hexitaica.

Similarmente con el comportamiento de otros ésteres polioxietilénicos (183), los grupos éster inicialmente unidos a el fragmento hexitaico probablemente se reorganiza al final de la cadena polioxietilénica a través de transesterificación durante la reacción de oxietilación.

La fórmula de un componente representativo de polioxietileno monoestearato de sorbitan ilustra la estructura de ésta serie:

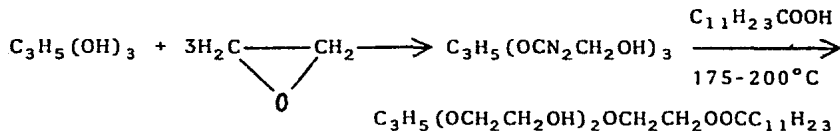


Estudios de la preparación de ésteres de polioxietileno sorbitan a temperaturas entre 130°C y 170°C indican que las altas temperaturas acortan el tiempo de reacción, pero que los valores de hidroxilo son ligeramente más altos que los teóricos (178).

Los metil glucósido ésteres se convierten a derivados polioxietilénicos por reacción con óxido de etileno entre 160 y 175°C en la presencia de acetato de sodio ó hidróxido de sodio

como catalizadores (179).

Otro método para preparación de surfactantes polioxiálquilenicos involucra primero oxialquilación del poliál seguido por esterificación del producto con ácidos grasos, o suando esteres grasos alcoholizados. El monolaurato del producto de condensación de 3 moles de óxido de etileno con glicerol puede hacerse por éste método. Las fórmulas muestran el intermediario polioxi-etilenglicerol y su ester laurato indica una de las varias posibles estructuras:



En la preparación de un polioxi-etilen glicerol estearato de el producto de oxietilación de glicerol, el acetato de sodio utilizado como catalizador para la oxietilación también sirve para catalizar la reacción de esterificación con ácido estearico (180).

Monoesteres de mezclas de gliceroles oxietilados-oxipropietilados con oleico y otros ácidos grasos puede hacerse por reacción simultánea de glicerol con óxido de etileno y óxido de propileno en la presencia de acetato de sodio, seguido de esterificación (181).

El polioxi-etilen sorbitol se esterifica con ácidos grasos a temperaturas de 180°C a 210°C.usando una corriente de nitrógeno a presión reducida para remover el agua formada. Los esteres derivados de ácidos grasos de aceite de coco, ácido linoleico, y ácidos de la oxidación de ceras de parafina se discuten. El fragmento sorbitol del sorbitol oxietilado no se hace anhi-

dro durante la esterificación con ácidos grasos (182).

Los esteres polioxietilen metil glucósidos de esteres grasos también se preparan por esterificación de polioxietilen metil glucósidos (179).

La lanolina se alcoholiza con polioxietilen glicol (183), polioxietilen pentaeritritol (181), y con derivados de polioxietilen sorbitan (183-184).

Las ceras de abejas reaccionan en forma similar con polioxietilen glicerol y con derivados de polioxietilen (185).

Los productos finales de éstas reacciones de alcoholisis serán polioxietilen poliál esteres de los ácidos de lanolina o cera de abeja mezclados con sus componentes de alcohol monohídrico.

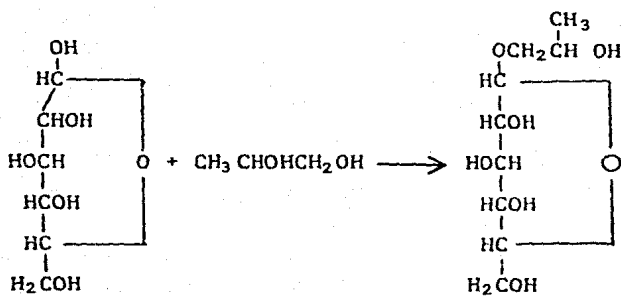
Los diesteres de sucrosa pueden oxietilarse por reacción de óxido de etileno a temperaturas de 100 a 130°C. Los catalizadores empleados incluyen hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, acetato de sodio, dimetil bencil amina, y metil morfolina (186).

La glucosa se ha convertido a un ester polioxialquilénico; por formación inicial de propilen glicol glucósido, seguido por oxietilación y finalmente por esterificación con un ácido graso (186-187). (A)

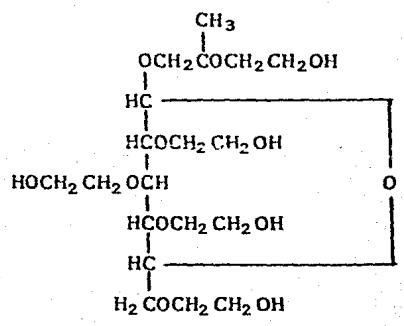
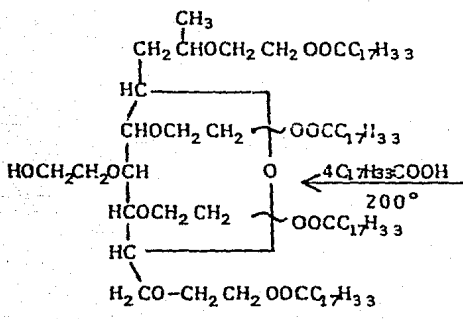
El almidón cuando se somete a transglicosidación con etilen glicol, propilen glicol, y glicerol produce poliálglucósidos en los cuales el componente de azúcar consiste de monosacaridos principalmente acompañados por pequeñas cantidades de oligosacaridos.

Las pruebas para esterificar éstos poliol glicósidos derivados de almidón fueron insuficientes, pero reaccionan con óxido de etileno produciendo polioxi-etilen esteres de los poliolglicósidos, ya que se prepararon esteres de ácidos grasos por esterificación directa (189).

La propilen sucrosa sufre transesterificación con los metil esteres de ácidos grasos (188); así el monoestearato de polioxi-propilen sucrosa se forma de el poliol y estearato de metilo entre 100 y 120°C y 80 mm de presión con metilato de sodio como catalizador.

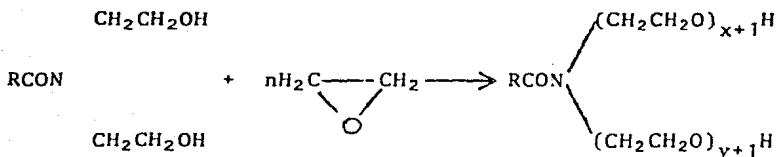
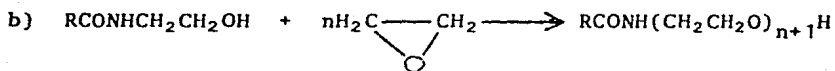
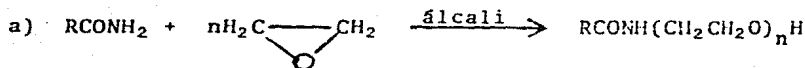


\downarrow 110° $\text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2$
 O
 Oleato de Sodio



PREPARACION DE POLIOXIETILEN AMIDAS

Con pocas excepciones, las polietilenamidas se preparan por dos métodos generales. En el primero, una amida reacciona con óxido de etileno en la presencia de un catalizador básico. En el segundo procedimiento, la materia prima es una mono ó di alcanolamida previamente preparada y.

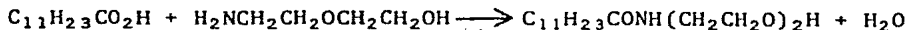


$$x + y = n$$

Knaggs y colaboradores obtubieron evidencias (190, 191) para justificar ellos muestran que el óxido de etileno reacciona con una función hidroxilo más que con el grupo amida secundario.

1. El valor de hidroxilo de Lauroil monoetanolamida que se ha condensado con 1 mol de óxido de etileno, tanto como el material obtenido por reacción de ácido láurico con 2-(2-aminoetoxi)etanol, fueron idénticos y consistentes con la presencia de un grupo hidroxilo por

molécula.



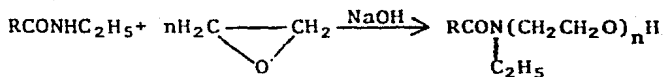
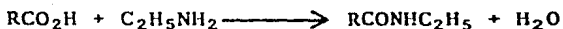
2. Así mismo la lauroil dietanolamida no presenta absorción en la región 6.75μ , tal absorción se encuentra en el espectro de infrarrojo de lauroil monoetanolamida y su derivado oxietilado.

Esta absorción se esperaba para la mono pero no para la dietanolamida.

3. El espectro de absorción del producto obtenido por adición de 1 mol de óxido de etileno a lauroil monoetanolamida es idéntico a aquel del producto de condensación de ácido láurico con 2-(2-aminoetoxi)etanol.
4. La lauroil monoetanolamida es más estable a la hidrólisis que la correspondiente dietanolamida, especialmente bajo condiciones alcalinas. Los materiales oxietilados obtenidos de la monoetanolamida son completamente estables a la hidrólisis, la estabilidad se incrementa con el número de residuos de óxido de etileno, hasta con 5 moles de óxido (un total de 6 grupos oxietilénicos), no ocurre hidrólisis después de 2 hr. de reflujo en solución de hidróxido de sodio IN.

Las dietanolamidas son el principal material para polioxi-etilenamidas en las cuales ambos átomos de hidrógeno de la amida son reemplazados por grupos oxietilénicos (192). Sin embargo, se sabe que amidas secundarias pueden reaccionar con óxido de etileno.

Por ejemplo, Reynolds (193), condensó ácidos grasos de aceites altos con etilamina, haciendo reaccionar los productos con óxido de etileno en la presencia de hidróxido de sodio.



En otras palabras, la reacción cinética favorece la oxietilación de grupos hidroxilos primarios, y bajo condiciones controladas una amida secundaria reaccionará solamente cuando no hay competencia de una función alcohol.

Referencias acerca de oxietilación de amidas son patentes publicadas por I.G. Farbenindustrke A.G. (194-196), para Produits Chimiques de la Montagne Noire (197). Los procedimientos involucran adiciones de óxido de etileno en la presencia de un álcali.

La preparación de polioxi-etilen amidas desde etanolamidas se describe extensamente.

En un procedimiento típico reportado por Carnes y Booth (200), el óxido de etileno se pasa entre 130°C y 140°C sobre una monoetanolamida a la cual se le han añadido 5 mol por ciento de hidróxido de sodio acuoso al 40%. Bajas temperaturas son posibles si se usa una amina terciaria como catalizador y como disolvente t-butanol: Carnes (198) introduce óxido de etileno dentro de una solución de 200 gr (0.61 moles) de monoetanol-

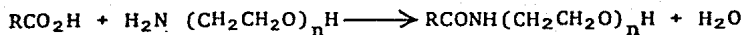
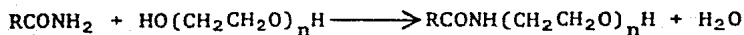
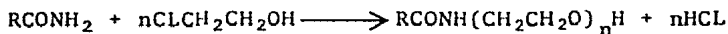
learamida y 20 ml de trietilamida en 200 ml de t-butanol entre 70°C y 80 °C y presión atmosférica.

Un total de 345 gr (7.85 moles) de óxido de etileno se ad sorbieron después de 6 hr. El producto separado contiene 12.7 moles de óxido de etileno combinado por mol de amida.

La primera literatura sobre el uso de óxido de etileno pa ra la preparación de polioxi-etilenamidas fue citada por Jefer-son Chemical Co. (106).

Una variación en la síntesis de polioxi-etilanamidas es por condensación de una amida con varias moles de etilen halo-hidrina o con un poli-etilenglicol.

En una fase algo análoga a la última, un ácido graso pue-
de condensarse con una amina polioxi-etilénica (194).



OTRAS AMIDAS POLIOXIETILENICAS

Otras polioxi-etilenamidas que aquellas basadas sobre ácidos grasos se han estudiado, ejemplos se muestran en la tabla. Sin embargo ninguna de éstas parecen ser de importancia comercial.

VARIAS POLIOXIETILEN AMIDAS

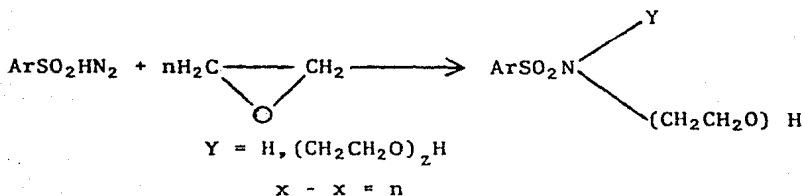
Nombre Genérico	Estructura General
Sulfonamida	$ArSO_2NH(CH_2CH_2O)_nH$
Imida	$ \begin{array}{c} RCONCOR' \\ \\ (CH_2CH_2O)_nH \end{array} $
Carbamato	$ \begin{array}{c} O \\ \\ ROCNH(CH_2CH_2O)_nH \end{array} $
Urea	$RNHCONH(CH_2CH_2O)_nH$
Guanidina	$ \begin{array}{c} \\ RNHCNH(CH_2CH_2O)_nH^a \end{array} $
Imidazolina	$ \begin{array}{c} (CH_2CH_2O)_nH \\ \\ N \\ \\ \text{Imidazolone ring} \\ \\ N \\ \\ R \end{array} $
Acido Fosfonamídico	$RP(O)(OH)NHCH_2CH_2OH$

^aEstructura no establecida.

A. SULFONAMIDAS.

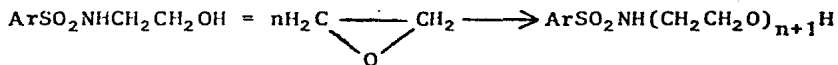
En algunas cosas, las sulfonamidas son similares a las amidas de ácidos carboxílicos, y reaccionan con óxido de etileno como se muestra en (8.31).

Generalmente la reacción ocurre entre 100°C y 180°C en la presencia de una base.

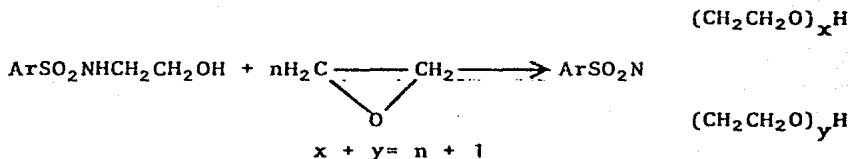


El uso de ter-butanol como disolvente de reacción y trietilamina como catalizador permiten que la reacción ocurra bajo condiciones anhidras y a temperaturas de 100°C y 120°C (201).

En ésta serie de compuestos, las amidas usualmente son derivadas de ácidos sulfónicos aromáticos. La facilidad con que el benceno puede ser sulfonado ha hecho de los alquilbencenos los materiales principalmente usados para éstos productos. Las sulfonamidas pueden ser preparadas por clorosulfonación del benceno, y haciendo reaccionar el cloruro de sulfonilo resultante con amoníaco. La reacción de sulfonamidas con óxido de etileno no ha sido estudiado tan ampliamente como la correspondiente reacción de amidas de ácido carboxílico, pero probablemente la adición de una segunda molécula de óxido de etileno a una N-(2-hidroxi-etil) sulfonamida ocurra preferencialmente a el grupo hidroxilo, como en la serie de amidas de ácido carboxílico.



Por otro lado las sulfonamidas son considerablemente más ácidas que las amidas, y, en la presencia del álcali usado para catalizar la reacción de oxietilación, el átomo de Nitrógeno de la sulfonamida es mucho más apto para que ocurra la completa alquilación de las amidas.

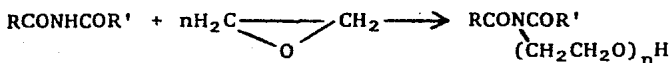


Las sulfonamidas N-substituidas han sido polioxietiladas a sulfonamidas terciarias (202, 204).

B. IMIDAS

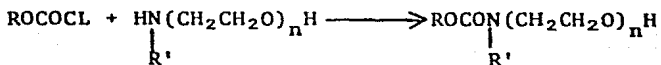
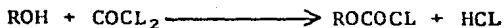
Las imidas están estrechamente relacionadas con las amidas.

Se obtienen condensando un haluro de acilo ó haluro de sulfonilo con una amida acida o sulfonamida, y haciendo reaccionar el producto obtenido con óxido de etileno (205). La imida mezclada se usa, como se muestra y para una acil amida.



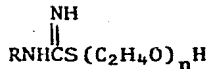
C. CARBAMATOS

Chenicek (206) obtuvo polioxietilen amidas condensando polioxietilenaminas con ésteres clorocarbónicos para formar carbamatos, como se ve. Los ésteres clorocarbónicos pueden prepararse por condensación de alcohol graso con fosgeno:



D. UREAS

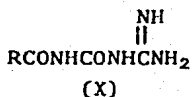
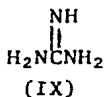
La urea sufre reacción con óxido de etileno, probablemente en ambos átomos de Nitrógeno, para formar productos que posteriormente son acilatados con ácidos grasos (207-208). Las Guanilureas (209) y las acilguanilures (210) también reaccionan con óxido de etileno. Diferentes ureas, tioureas son alquiladas en sulfuron, más que con nitrógeno, y la oxietilación produce isotioureas y no tiamidas substituidas (211). Las tioureas (1,3,-Bis(aromático alquiladas) se condensan con óxido de etileno para obtener surfactantes útiles (212).



E. GUANIDINAS

La Guanidina (IX) se puede emplear como principal material para alcanolamidas. El uso de guanidina alquil substituida para éste propósito se discute en (213), también como el uso de

la acilcarbamido guanidina (X) (214).

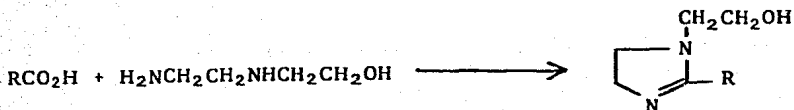
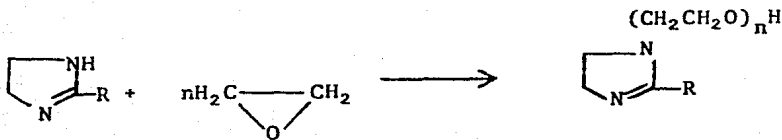


La información sobre la estructura del producto oxietilado no se ha publicado, pero es probable que se hayan obtenido mezclas. Una biguanidina substituida también se ha usado (215).

F. IMIDAZOLINAS

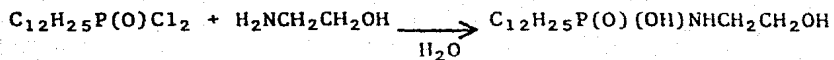
Las 2-imidazolininas, tienen nitrógenos cíclicos análogos a amidas de ácidos carboxílicos, las obtuvo Chwala (216) con reacción de óxido de etileno.

El compuesto más simple de esta serie, una 2-alkil-1-(2-hidroxiethyl)-2-imidazolinina, se prepara de acuerdo al método descrito por Wilson (126), el cual consta; de reaccionar 2-alkil 2-imidazolininas conteniendo grupos oxietilénicos en la posición 1 se cuaternizan.



G. ACIDOS FOSFONAMIDICOS

Condensando fosfonil dicloruros con monoetanol amina, Filatoff-Rocq y Stayner (217) prepararon ácidos fosfonamídicos, como se vé en 8.40.



PREPARACION DE POLIOXIETILEN MERCAPTANOS

A. CONDENSACION CON OXIDO DE ETILENO.

Los polioxi-etilen mercaptanos se preparan por la adición catalizada de óxido de etileno al correspondiente mercaptano. El catalizador comunmente utilizado es una base fuerte. Se utilizan cinco diferentes catalizadores.

1. METOXIDO DE SODIO SECO

En un proceso, el metóxido de sodio (0.2 a 0.5%) se añade directamente a mercaptanos primarios. El óxido de etileno se pone dentro de la solución en una autoclave y la adición se hace entre 120 y 160°C a presión autógena (1,2). La temperatura más alta se usa cuando solamente 0.2% del catalizador está presente. Modificaciones posteriores a la presión para permitir la formación de un mercaptido, el traslado del metanol, y el empleo de presión atmosférica (237). Es necesario neutralizar el catalizador alcalino después de que la adición se completa.

2. SODIO, POTASIO HIDROXIDO DE POTASIO O DE SODIO

En la presencia de 0.8% de hidróxido de potasio, el óxido de etileno se adiciona a t-dodecil mercaptano a 115°C y presión atmosférica. La reacción con la primera mol de óxido de etileno es exotérmica (238). Temperaturas de 130 hasta 140°C también se utilizan para ésta reacción (239).

Potasio en polvo ó hidróxido de sodio se utilizaron para catalizar la adición de óxido de etileno a una mezcla de t-dodecil mercaptano y aceites altos (20). En dos patentes se reportó que el producto de la reacción es neutro, en contraste con los observado anteriormente para el sistema de metóxido de sodio.

Los hidróxidos de metales alcalinos se usan para la adición de óxido de etileno a mercaptobenzotiozol derretido (240).

3. HIDROXIDO DE SODIO ACUOSO

Sosa cáustica de 40°baume fue el primer catalizador usado para adicionar óxido de etileno a mercaptanos de cadena larga. La reacción se efectúa en una autoclave a 120°C. Algunas patentes mencionan concentraciones de 10 (241) a 48% (242).

Solamente 1 mol de óxido de etileno se añade en la presencia del catalizador más diluido. Cuando más de 1 mol se añade, entonces la solución cáustica más fuerte dará algún polietilenglicol.

4. HIDROXIDO DE SODIO METANOLICO

El óxido de etileno reacciona con t-dodecil mercaptano en la presencia de una solución al 20% de hidróxido de sodio en metanol (243), se emplean temperaturas entre 80 y 130°C a presión atmosférica. Ningún comentario acerca de la presencia de éteres de metanol en el producto se hace, pero posiblemente estén presentes.

5. MERCAPTIDO DE SODIO

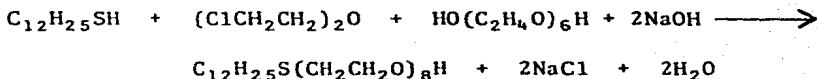
El mercaptido de sodio probablemente se prepare por la reacción de un mercaptano con una solución de sodio de amoniaco líquido. Tales productos se usaron para la adición de óxido de etileno tanto en cantidades catalíticas en la presencia de más mercaptanos (244) ó con el reactante total (242).

En el último caso, una temperatura de 65°C es suficiente para la adición de 12 moles de óxido de etileno a dodecil mercaptano.

B. OTROS METODOS DE PREPARACION

Los dodecil mercaptanos reaccionan con proporciones aproximadamente equimolares de β , β' diclorodietil eter y un polietilenglicol en la presencia de 2.5 moles de hidróxido de sodio (245). La mezcla se calienta lentamente a 170°C manteniendo ésta temperatura de 1 a 5 horas.

Este método provee una ruta para un producto monidisperso cuya identidad y pureza depende del polietilenglicol usado:



Un producto algo similar, aunque no un polioxietilen eter, se obtuvo por reacción de monocloruro de poliglicerina con porciones equimoleculares de un mercaptano de cadena larga e hidróxido de potasio (1,2).

Hay algunas patentes concernientes a modificaciones de mercaptanos polioxietilénicos. Un olor progresivo se obtuvo en los productos tanto por adición de 5% de un alcohol de cadena larga a mercaptanos de cadena larga y tratando ésta mezcla con óxido de etileno (246), entre pH 0.9 y 1.4 y despojando por evaporación (243). Productos con puntos muy bajos (-20°C) se obtienen por adición de 10 a 15% de agua a aductos mercaptan-óxido de etileno (247).

Composiciones de detergentes en los cuales la naturaleza aceitosa de los polioxietilen mercaptanos se enmascaró se prepararon tanto por la adición de atapulgita (248), ó premezclando el tioeter con un constructor anhidro pero hidratable (pirofosfato tetrasódico, tripolifosfato de sodio) y añadiendo agua ó una solución acuosa a la mezcla (249).

CONCLUSIONES

Hemos visto que la investigación realizada sobre los surfactantes no iónicos se ha incrementado marcadamente durante los últimos años debido a la gran variedad de usos prácticos encontrados, esa amplia gama de aplicaciones se ve favorecida con unas ventajas que cabe recalcar:

- a) Los tensoactivos no iónicos se utilizan en muy pequeñas cantidades en la mayor parte de los productos comerciales.
- b) Tienen la ventaja de que son estables frente a la mayoría de los productos químicos en las concentraciones usuales de empleo.
- c) Al no ionizarse en agua, no forman sales con los iones metálicos y son igualmente efectivos en aguas blandas y duras.

Por otra parte, las características tensoactivas especiales de cada tipo de surfactante no iónico los hace altamente valiosos como materia prima base para la formulación de diversos productos para la industria en general:

Agricultura, Curtido, Latex, Textiles, Procesos de Metales, Pinturas en Emulsión, Petróleo, Pulpa y Papel, Química, Limpiadores en General.

Por todo lo antes mencionado podemos asegurar que el campo de los tensoactivos no iónicos seguirá creciendo, y esperamos que el presente trabajo sirva como consulta de apoyo para incrementar el interés en este versátil tema.

BIBLIOGRAFIA

1. Gantz, G.M., *Am. Perf.*, 72, 43 (1958)
Tensoactivos y su Aplicación en la Industria, Soc. Quím. de Méx. (1978).
2. Becher, P., "Emulsions: Theory and Practice", New York, Reinhold Publishing Co., (1957).
3. Harkins, W.D., and Brown, F.E., *J.A.C.S.*, 41, 499 (1919).
4. Harkins, H.N., and Harkins, W.D., *J. Clin. Invest.*, 7, 263 (1929).
5. Campbell, J.A., Christina, J.E. and Eaton, J.R., *J.A.Ph.A., Sci. Ed.* 44, 509 (1955).
6. Schwartz, A.M., and Perry, J.W., "Surface Active Agents", New York, Interscience Publishers, (1949).
7. Van Zile, B.S., and Borglin, J.N., *Oil & Soap*, 22, 331 (1945).
8. Schmitz, A., *Fette u. Seifen*, 55, 10-16 (1953).
9. Griffin, W.C., *J. Soc. Cosm. Chem.* 5, 249-311, (1954).
10. Griffin, W.C., *Offic. Dig. Federation Paint & Varnish Production Clubs*, 28, 466 (1956).
11. Moore, C.D., and Bell, M., *Soap. Perfumery & Cosmetics*, 29, 893 (1956).
12. Greenwald, H.L.; Brown, G.L., and Fineman, M.N., *Anal. Chem.* 28, 1693 (1956).
13. A.M. Schwartz, J.W. Perry and J. Berch, *Surface Active Agents and Detergents*, Vol. II, Wiley-Interscience, New York, 1958.
14. M.J. Rose and H.A. Goldsmith, *Systematic Analysis of Surface-Active Agents*, Wiley-Interscience, New York, (1960).
15. W.B. Smith, *Analyst*, 84, 77 (1959).
16. C. Kortland and H.F. Dammers, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 32, 58 (1955).
17. R.L. Shriner, R.C. Fuson, and D.Y. Custin, *The Systematic Identification of Organic Compounds*, 3rd ed., Wiley, New York, 1948.
18. K. Linsenmeyer, *Melliand Textilber*, 21, 468 (1940).
19. J.A. Van der Hoeve, *Rec. Trav. Chim.*, 67, 649 (1948); *J. Soc. Dyers Colourists*, 70, 145 (1954).

20. D. Berkowitz and R. Bernstein, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16, 235 (1944).
21. J.A. Gilby and H.W. Hodgson, Mfg. Chemist, 21 371,423 (1950).
22. B. Wurzschnitt, Z. Anal. Chem. 130 (2/3), 106 (1950).
23. B. Wurzschnitt, Fette, Seifen, Anstrichmittel, 53, 209 (1951).
24. B. WURZSCHNITT, Chem. Ztg., 74, 16 (1950).
25. J.V. Karabinos, G.E. Kapella, and G.E. Bartels, Soap Chem. Specialties 6, 30,41 (1954).
26. E.J. Quinn and J.V. Karabinos, Soap Chem. Specialties, 32, 11 39 (1956).
27. Society of Public Analyst and other Analytical Chemists, Analytical Methods Committee, Analyst, 76, 279, (1951).
28. P. Sadtler, Mater. Res. Std., 190, 51 (1953).
29. T.F. Boyd, J.M. MacQuenn, and I. Stacy, Anal. Chem., 21, 731 (1949).
30. K. Burger, A. Anal. Chem., 196, 22 (1963).
31. L.E. Weeks, M.E. Ginn, and C.E. Baker, Proceedings of the Chemical Specialties Manufacturers Assoc., Inc. (May, 1957), pp. 150-155.
32. M.E. Ginn and C.L. Church, Anal. Chem., 31, 551 (1959).
33. M.J. Rosen, Anal. Chem., 29, 1675 (1957).
34. J. Oliver and C. Preston, Nature, 164, 242 (1949).
35. G. Reutenauer, Bull. mens. ITERG, 4, 61 (1950).
36. G. Reutenauer, Bull. mens. ITERG, 4, 557 (1951).
37. A. Hintermaier, fette, Seifen, Anstrichmittel, 52, 689 (1950).
38. E.G. Brown, Mfg. Chemist, 26, 441 (1955).
39. C.B. Shaffer and F.H. Critchfield, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 19, 32 (1947).
40. N. Schoenfeldt, J. Amer. Oil Chemists' Soc., 32, 77 (1955).
41. J. Oliver and C. Preston, Nature, 164, 242 (1949).
42. D.G. Stevenson, Analyst, 79, 504 (1954).
43. J.A. Van der Hoeve, Rev. Trans. Chim. Pays-Bas, 67, 649 (1948).
44. T. Uno and K. Miyajima, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 11, 75 (1963).
45. E.G. Brown and T.J. Hayes, Analyst, 80, 755 (1955).

46. A.V. Boeyer and V. Velliger, Chem. Ber., 34, 2679 (1901).
47. D. Coppini and R. Cameroni, Bull. Chim. Farm. (Milan), 92, 362 (1953).
48. A. Scher, Fette, Seifen, Anstrichmittel, 63, 617 (1961).
49. J.V. Karabinos, Soap Chem. Specialties, 31, 50 (1955).
50. H.L. Greenwald, G.L. Brown, and N.M. Fineman, Anal Chem., 28, 1693 (1956).
51. L.E. Weeks, J.T. Lewis, and M.E. Ginn, J. Am. Oil Chemists' Soc., 35, 149 (1958).
P.W. Morgan, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 500 (1946); A. Elek, in Organic Analyses of Collective Volumes-A Series, Vol. I, Wiley-Interscience, New York, 1953 p. 67.
52. L. Gatewood, Jr., and H.D. Graham, Anal. Chem., 33, 1393 (1961).
53. G.J. Papariello, S. Chulkaratana, T. Higuchi, J.E. Martin, and V.P. Kuceshi, J. Am. Oil Chemists' Soc., 37, 396 (1960).
54. R.G. Stewart, Analyst, 88, 468 (1963).
55. P. Waszeciak and H.G. Nadeau, Anal. Chem., 36, 764 (1964).
56. A.B. Steele and L.D. Berger, Soap Chem. Specialties, 32, 48 (1956).
57. R.L. Mayhew and R.C. Hyatt, J. Am. Oil Chemists' Soc., 29, 357 (1952).
58. E.J. Quinn and J.V. Karabinos, Soap. Chem. Specialties, 32, 39 (1956).
59. J.V. Karabinos, J.J. Hazdra, and G.E. Kapella, Soap Chem. Specialties, 31, 49 (1955).
60. R.L. Shriner, R.C. Fuson, and D.Y. Custin, The Systematic Identification of Organic Compounds, 3rd ed., Wiley, New York, 1948, p. 50.
61. C.L. Ogg, W.L. Porter, and C.O. Willitts, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 394 (1945).
62. J.G. Hanna and S Siggia, J. Polymer Sci., 56, 297 (1962).
63. S. Siggia, Quantitative Organic Analysis via Functional Groups, 3rd ed., Wiley, New York, 1963.
64. H. Kroll and H. Nadeau, J. Am. Oil Chemists' Soc., 34, 323 (1957).
65. A.T. Ballum, G.E. Bartels, and J.V. Karabinos, Trans. Illinois State Acad. Sci., 47, 81 (1955), CA, 49, 1647b (1955).

66. P.W. Morgan, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18, 500 (1946).
67. S. Siggia, A.C. Starke, C.R. Stahl, and J.J. Garis, *Anal. Chem.*, 30, 115 (1958).
68. F. Wild, *Characterisation of Compounds*, Cambridge, New York, 1948, pp. 102-106.
69. C. Mortland and H.F. Dammers, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 32, 58 (1955).
70. J.V. Karabinos, private communication, May, 1964.
71. J.D. Malkemus and J.D. Swan, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 34, 342 (1957).
72. D.J. Morgan, *Analyst*, 87, 233 (1962).
73. B.T. Kho and H.J. Stolten, unpublished method; can be obtained from Antara Chemicals, 140 West 51th St., New York 14, N.Y.
74. H. Gnamm, *Die Losungs und Weichmachungsmittel*, 65h ed., Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m.b.H., Stuttgart, 1950, p. 336.
75. N.T. Crabb and H.E. Persinger, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 41, 752 (1964); R.A. Greff, E.A. Setzkorn, and W.D. Leslie, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 42, 180 (1965).
76. L. Gatewood, Jr., and H.D. Graham, *J. Am. Pharm. Sci.*, 49, 678 (1960).
77. H. Etienne, *Bull. Centre Belge Etude Docu. Eaux (Liege)*, 40, 159 (1958); CA, 52, 7946b (1958).
78. J. Kelly and H.L. Greenwald, *J. Phys. Chem.*, 62, 1096 (1958).
79. J.C. Griffith, *Chem. Ind. (London)*, 1957, 1041.
80. J. Kelly and H.L. Greenwald, *J. Phys. Chem.*, 62, 1098 (1958).
81. M.J. Schick, S.A. Atlas, and F.R. Eirich, *J. Phys. Chem.*, 66, 1326 (1962).
82. Von H. Walz and H. Kirschnek, *Vortraege Original Fassung Intern. Kongr. Grenzflaechenaktive Stoffe*, 3, Cologne, 1960, 3, 92-98.
83. R.D. Ring, "Near Infrared Spectrophotometric Differential Method for the Determination of Oxypropylene Groups in Polyoxyalkylene Glycols" paper presented at 75h Detroit Anachem Conference, 1959.
84. A.B.F. Duncan, in *Chemical Applications of Spectroscopy*, (W. West, ed.) Wiley-Interscience, New York, 1956.

85. E.B. Wilson, Jr., J.C. Decius, and P. C. Cross, *Molecular Vibrations The Theory of Infrared and Raman vibrational Spectra*, McGraw-Hill, New York, 1955.
86. G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton, N.J., 1945.
87. G.K.T. Conn and D.G. Avery, *Infrared Methods*, Academic Press, N.Y. 1960.
88. L.J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 2nd. Methuen, London, 1958.
89. *Infrared Spectral and Bibliographic Punch Cards*, National Research Council, Committee on Infrared Absorption Spectra, National Bureau of Standards, Washington, D.C.
90. *Sadtler Catalog*, Sadtler Research Laboratories, Philadelphia, Pa.
91. A.D. Cross, *Introduction to Practical Infrared Spectroscopy*, 2nd ed., Butterwoeth, London, 1964.
92. A.H. Delsemme, *Mendedeel Vlaam. Chem. Ver.*, 13, (4), 152 (1951).
93. P. Sadtler, *Am. Soc. Testing Materials Bull.*, 190, 55 (1953).
94. D. Hummel, *Identification and Analysis of Surface-Active Agents by Infrared and Chemical Methods*, Text Volume and Spectra Volume, Wiley Interscience, 1962.
- 94a. Fahrenfort, *Spectrochem. Acta*, 17, 698 (1961).
- 94b. N.J. Harrick, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 101, 428 (1963).
95. P. Waszeciak and H.G. Nadeau, *Anal Chem.*, 36, 764 (1964).
96. D. Hummel, *Identification and Analysis of Surface-Active Agents by Infrared and Chemical Methods*, Text Volume, Wiley-Interscience, New York, 1962, p. 141.
97. J.M. Corkill, J.F. Goodman, and R.H. Ottewill, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1627 (1961).
98. M.J. Schick, *J. Colloid Sci.*, 17, 802 (1962).
99. H. Schott, *J. Phys. Chem.*, 68, 3612 (1964).
100. C. Glassmann and K. Maennechen, *Melliand Textilber.*, 43, 289 (1962).
101. J.D. Roberts, *Nuclear Magnetic Resonance*, MacGraw-Hill, New York, 1959.
102. L.M. Jackman, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, Pergamon, London, 1959.

103. J.A. Pople, W.C. Schneider, and H.J. Bernstein, High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance, MacGraw-Hill, New York, 1959.
104. F.C. Nachod and W.D. Phillips, Determination of Organic Structures by Physical Methods Vol. II, Academic Press, New York, 1962, Chap. 3.
105. R.A. Greff and P.W. Flanagan, J. Am. Oil Chemists' Soc. 40, 118 (1963).
106. P.W. Flanagan, R.A. Greff, and H.F. Smith, Anal. Chem., 35, 9, 1283 (1963).
107. M.M. Crutchfield, R.R. Irani, and J.T. Yoder, J. Am. Oil Chemists' Soc., 41, 129 (1964).
108. T.F. Page and W.E. Bresler, Anal. Chem., 36, 10, 1981 (1964).
109. C.A. Cohen, Analyses of Detergent Alkylate, proposed ASTM D-12 procedure.
110. C. Kortland and H.F. Dummers, J. Am. Oil Chemists' Soc. 32, 58 (1955).
111. F.C. Nachod and J. Schubert, eds., Ion Exchange Technology, Academic Press, New York, 1956.
112. C. Calmon and T.R. Kressman, Ion Exchangers in Organic and Biochemistry, Wiley-Interscience, New York, 1957.
113. G. Osborn, Synthetic Ion Exchangers, Chapman and Hall, London, 1955.
114. R. Kunin, Elements of Ion Exchange, Reinhold, New York, 1960.
115. Anal. Chem., 36, (5), 143R (1964).
116. Anal. Chem., 36, (5), 51R (1964).
117. R.P. Warker, J.M. Heaps, and J.L. Horner, Nature, 173, 634 (1954).
118. T. Green, R.P. Harker and F.O. Howitt, Nature, 174, 659 (1954).
119. A. Barber, C.C.T. Chinnick, and P.A. Lincoln, Analyst, 81, 18 (1956).
120. L.E. Weeks, M.E. Ginn and C.E. Baker, Soap Chem. Specialties, 33 (8), 47 (1957).
121. M.J. Rosen, Anal. Chem., 29, 1675 (1957).
122. M.E. Ginn and C.L. Church, Anal. Chem., 31, 551 (1959).
123. M.J. Rosen, J. Am. Oil Chemists' Soc. 38, 218 (1961).

124. M.J. Rosen and H.A. Goldsmith, *Systematic Analysis of Surface-Active Agents*, Wiley-Interscience, New York, 1960.
125. J.R. Weber, E.F. Degner, and K.S. Bakjat, *Anal. Chem.*, 36, 678 (1964).
126. T.I. Williams, *An Introduction to Chromatography*, Blackie, London, 1946.
127. A.I.M. Keulemans, *Gas Chromatography*, 2nd ed., Reinhold, New York, 1959.
128. E. Lederer and M. Lederer, *Chromatography*, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, 1957.
129. S. Dal Nogare and R.S. Juvet, *Gas Liquid Chromatography: Theory and Practice*, Wiley-Interscience, New York, 1962.
130. J.M. Bobbitt, *Thin Layer Chromatography*, Reinhold, New York, 1963.
131. E. Bayer, *Gas Chromatography*, Elsevier, Amsterdam, 1961.
132. L. Zechmeister, *Recent Progress in Chromatography*, Chapman and Hall, London, 1950.
133. F. Cramer, *Paper Chromatography*, Monograph. "Angew. Chem." "Chem.-Ing. Tech.," 64, 1954.
134. A.J.P. Martin and R.L.M. Syngle, *Biochem. J.*, 35, 1358 (1941).
135. M.E. Ginn, C.L. Church, and J.C. Harris, *Anal. Chem.*, 33, 145 (1961).
136. N.A. Izmailov and M.S. Shraiber, *Farmatsiya (Sofia)*, 3, 1 (1938), CA, 34, 855 (1940).
137. M.O.L. Crowe, *Anal. Chem.*, 13, 845 (1941).
138. J.E. Meinhard and N.F. Hall, *Anal. Chem.*, 21, 185 (1949).
139. E. Stahl, *Dunnschicht Chromatographie*, Springer, Berlin, 1962.
140. K. Randerath, *Dunnschicht-Chromatographie*, Verlag Chemie, Stuttgart, 1962.
141. E.V. Truter, *Thin Film Chromatography*, Clever-Hume, London, 1963.
142. S.M. Bobbitt, *Thin Layer Chromatography*, Reinhold, New York, 1963.
143. N.E. Skelly and W.B. Crummett, *Anachem Conference*, Wayne State University, Detroit, Mich., 1964.
144. J. Kelly and H.L. Greenwald, *J. Phys. Chem.*, 62, 1096 (1958).

145. M.E. Puthoff and J.H. Benedict, *Anal. Chem.*, 33, 1884 (1961).
146. A.T. James and A.J.P. Martin, *Biochem. J.*, 50, 679 (1952).
147. H. Purnell, *Gas Chromatography*, Wiley, New York, 1962.
148. T. Nakagawa, H. Inoue, and K. Kuriyama, *Anal. Chem.*, 33, 1524 (1961).
149. L. Ginsburg, *Anal. Chem.*, 31, 1822 (1959).
150. H.G. Nadeau, D. Oaks, W.A. Nichols, and L.P. Carr, *Anal. Chem.* 36, 1914 (1964).
- 150a. L. Gildenberg and J.R. Trowbridge, *J. Am. Oil Chemists' Soc.* 42, 70 (1965).
- 150b. C.C. Sweeley, R. Bentley, M. Maketa, and W.W. Wells, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2497 (1963).
151. P. Bore and M. Gatuad, *Rev. Franc. Corps. Gras*, 10, 399 (1963).
152. F.P. Wetterau, V.L. Olsanski, and C.F. Smullin, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 41, 791 (1964).
153. W.M. Schwacke and J.H. Nelson, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 41, 8 (1964).
154. P. Becher and R.L. Birkmeier, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 41, 169 (1964).
155. O. Harva, P. Kivalo, and A. Keltakallio, *Suomen Kemistilehti*, 32B, 52 (1959).
156. E. Newman and H.G. Nadeau, *Anal. Chem.*, 35, 1955 (1963).
157. G.L.K. Hoh, D.O. Barlow, A.F. Chadwick, D.B. Lake, and S.R. Sheeran, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 40, 268 (1963).
158. H.Y. Lew, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 41, 297 (1964).
159. R.M. Wheaton and W.C. Bauman, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 57, 159 (1953).
160. *Advantages and Limitations of Gel Permeation Chromatography*, Waters Associates, Framingham, Mass., 1965.
161. I.G. Farbenindustrie, *British* 271, 169 (1926).
162. C. Schoeller and M. Wittwer (to I.G. Farbenindustrie), *U.S.* 1, 970, 578 (1934).
163. Jefferson Chemical Co., *Tech. Broch.*, "Ethylene Oxide," Houston, Tex. 1962.
164. J.D. Malkemus, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 33, 571 (1956).

165. W.P. Krause (to Jefferson Chemical Co.), U.S. 2, 983, 763 (1961).
166. E.M. Stoltz (to Alin Mathieson Chemical Corp.), U.S. 2, 778, 854 (1957).
167. J. V. Karabinos and A. T. Ballun (to Olin Mathieson Chemical Corp.), U.S. 2, 861, 108 (1958).
168. C. W. Boyer and C.E. Avery, Chem. Eng., 67, 226 (June 13, 196).
169. F. Schmeider, PB 70344, frames 16231-16235. F. Schmieder and J. Wehn (to I. G. Farbenindustrie A.G.), German 735, 418 (1943); C.A. 38, 2662 (1944).
170. E.J. Mills and D.G. Leis (to Union Carbide Corp.), U.S. 2, 988, 572 (1961).
171. H.A. Bruson and O. Stein (to Rohm & Haas Co.), U.S. 2, 143, 759 (1939).
172. A.E. Jeltseh (to Koppers, Inc.), U.S. 2, 852, 566 (1958).
173. H.G. Nadeau, D.M. Oaks, W.A. Nichols, and L.P. Carr, Anal. Chem., 36, 1914 (1964).
174. S.A. Miller, B. Bann, and R.D. Thrower, J. Chem. Soc., 1950, 3623.
175. P.I. Bowman, R. H. Barth, and H. Burrell (to Heyden Chemical Corp.), U.S. 2, 401, 743 (1946).
176. Chemische Fabrik Grunau A.G., Belgian 571, 914 (1958).
177. W.C. Griffin (to Atlas Powder Co.), U.S. 2, 380, 166 (1945).
178. S. Iino, Yukagaku, 10, 427 (1961).
179. F.H. Otey, T.E. Yeates, C.L. Mehlretter, and C.E. List, J. Am. Oil Chemists' Soc. 38, 517 (1961).
180. K. R. Brown (to Atlas Powder Co.), U.S. 2, 450, 079 (1948).
181. R.W. Todd and F. E. Fuchs (tl Auaness Corp.), U.S. 2, 597, 204 (1952).
182. R. D. Fine, J. Am. Oil Chemists' Soc., 35, 542 (1958).
183. W.C. Griffin (to Atlas Powder Co.), U.S. 2, 478, 820 (1949).
184. W.C. Griffin (to Atlas Powder Co.), U.S. 2, 608, 563 (1952).
185. W.C. Griffin (to Atlas Powder Co.), U.S. 2, 612, 509 (1952).
186. W.C. Griffin (to Atlas Powder Co.), U.S. 2, 407, 002 (1946).
187. W.C. Griffin (to Atlas Powder Co.), U.S. 2, 407, 003 (1946).

188. A.W. Anderson and J.L. Melstad (to The Dow Chemical Co.), U.S. 2, 908, 681 (1959).
189. F. H. Otey, C.L. Mehlretter, and C. E. Rist, J. Am. Oil Chemists' Soc., 40, 76 (1963).
190. E.A. Knaggs, Soap Chem. Specialties, 40(12), 79 (1964).
191. E.A. Knaggs, L. Varenyi, H. Kuo, and J. A. Yeager, The Use of Alkylolamide Derivatives in Soft Detergent, Stepan Chemical Company Brochure, 1964; E.A. Knaggs, Soap Chem. Specialties, 41 (1), 64 (1965).
192. J.Y. Johnson (to I.G. Farbenindustrie A.G.). British 364, 104 (1930); through CA, 27, 1725 (1933).
193. W.E. Reynolds, Jr., (to American Cyanamid Co.), U.S. 2, 683, 088 (1954).
194. I.G. Farbenindustrie A.G., French 751, 641 (1933); through CA, 28, 868 (1934).
195. I.G. Farbenindustrie A.G., British 415, 718 (1934); through CA, 29, 1539 (1935).
196. C. Schoeller and M. Wittwer (to I.G. Farbenindustrie A.G.), German 667, 744 (1938); through Chem. Zentr., 1939, 1, 5048.
197. Produits Chimiques de la Montagne Notre, French 1, 020, 237 (1953).
198. J.J. Carnes (to American Cyanamid Co.), U.S. 2, 520, 381 (1950).
199. S.L. Daughty and E.T. Candee (to Lea Manufacturing Co.), U.S. 2, 829, 035 (1958).
200. J.J. Carnes and W.T. Booth Jr., (to American Cyanamid Co.), British 716, 128 (1954); through CA, 49, 9300 (1955).
201. J.J. Carnes (to American Cyanamid Co.), U.S. 2, 649, 478 (1953).
202. K. Henkel and A. Kirstahler (to Henkel & Cie G.m.b.H.), British 678, 004 (1952); through CA, 47, 7798 (1953).
203. J.M. Cross and M.E. Chiddix (to General Aniline & Film Corp.), U.S. 2, 740, 814 (1956).
204. K. Henkel and A. Kirstahler (to Henkel & Cie G.m.b.H.), German 938, 728 (1956); through CA, 50, 6822 (1956).
205. W. Hentrich and A. Kirstahler (vested in Alien Property Custodian), U.S. 2, 345, 121 (1944).
206. J.A. Chenicek (to Universal Oil Products Co.), U.S. 2, 649, 473 (1953).

207. H. A. Piggott (tl Imperial Chemical Industries Ltd.), British 432, 356 (1935); through CA, 30, 192 (1936).
208. H. A. Piggott (to Imperial Chemical Industries Ltd.), U.S. 2, 059, 273 (1936).
209. W. P. Ericks (tl American Cyanamid Co.), U.S. 2, 423, 643 (1947).
210. D. W. Kaiser and J. T. Thurston (tl American Cyanamid Co.), U.S. 2, 478, 871 (1949).
211. I.G. Farbenindustrie A.G., British 378, 383 (1932); through CA, 27, 4115 (1933).
212. P.M. Downey (to Monsanto Chemical Co.), U.S. 2, 624, 762 (1953).
213. American Cyanamid Co., British 650, 820 (1951); through CA, 45, 10626 (1951).
214. J.J. Carnes and R.B. Warner (to American Cyanamid Co.), U.S. 2, 478, 859 (1949).
215. J.R. Geigy A.G., Swiss 244, 767 (1947).
216. A. Chwala (to General Aniline & Film Corp.), U.S. 2, 211, 001 (1940).
217. P. Filatoff-Rocq and R.D. Stayner (to California Research Corp.), U.S. 2, 670, 369 (1954).
218. H.A. Goldsmith, Chem. Re., 33, 257 (1943).
219. G.J. Stockburger and J.I. Brandner, "The Reaction of Ethylene Oxide with Oleic Acid," presented at 56th Annual Meeting of the American Oil Chemists' Society, April, 1965.
220. K. Nagase and K. Sakaguchi, Dogyo Kagaku Zasshi, 64, 1035 (1961), C.A., 57, 3284 (1962).
221. A.N. Wrigley, F.D. Smith, and A.J. Stirton, J. Am. Oil Chemists' Soc., 36, 34 (1959).
222. R.L. Birkmeier and J.I. Brandner, J. Agr. Food Chem., 6, 471 (1958).
223. E.P. Wetterau, V.L. Olsanski, C.F. Smullin, and J.D. Brandner, J. Am. Oil Chemists' Soc., 41, 383 (1964).
224. A.N. Wrigley F.D. Smith, and A.J. Stirton, J. Am. Oil Chemists' Soc., 34, 39 (1957).
225. L. Schechter and J. Wynstra, Ind. Eng. Chem., 48, 86 (1956).
226. C. Scholler and M. Wittwer (to I.G. Farbenindustrie A.G.), German 694, 178 (1940).

227. A.T. Ballun, J.N. Schumacher, G.E. Kapella, and J.V. Karabinos, J. Am. Oil Chemists' Soc., 31, 20 (1954).
228. Ciba Ltd., Swiss 244, 048 (1947).
229. Ciba Ltd., Swiss 248, 685 (1948).
230. J.D. Malkemus (to Jefferson Chemical Co.), U.S. 2, 910, 490 (1959).
231. W.K. Griesinger, J.A. Nevison, and G.A. Gallagbee J. Am. Oil Chemists' Soc., 26, 241 (1949).
232. J.A. Nevison (to Atlantic Refining Co.), U.S. 2, 542, 697 (1951).
233. J.D. Malkemus and J.I. Swan, J. Am. Oil Chemists' Soc., 34, 342 (1957).
234. M.J. Astle, B. Schaeffer, and C.O. Obenland, J. Am. Chem. Soc., 77, 3643 (1955).
235. L. H. Flett (to National Aniline and Chemical Co.), U.S. 2, 135, 379 (1938).
236. E. Thielpape and A. Fulde, Chem. Ber., B66, 1454 (1933).
237. J.F. Olin (to Sharples Chemicals, Inc.), U.S. 2, 565, 986 (1951); British 643, 456 (1950); German 913, 773 (1954).
238. Monsanto Chemical Co., British 675, 993 (1952).
239. H. Havekoss and A. Klein (to Farbenfabriken Bayer A.G.), German 975, 312 (1961).
240. A.M. Clifford (to Wingfoot Corp.), U.S. 2, 070, 523 (1937).
241. L.T. Eby (to Standard Oil Development Co.), U.S. 2, 570, 050 (1951); British 637, 295 (1950).
242. P.H. Schlosser and K.R. Gray (to Rayonier, Inc.), U.S. 2, 392, 103 (1946).
243. W.W. Crouch and R.P. Louthan (to Philips Petroleum Co.), U.S. 2, 720, 543 (1955).
244. Standard Oil Development Co., British 693, 966 (1953).
245. B.R. Schwartz (to Hart Products Corp.), U.S. 2, 588, 771 (1952).
246. E.L. Doerr (to Monsanto Chemical Co.), U.S. 2, 637, 701 (1953).
247. R.L. Wolf (to Monsanto Chemical Co.), U.S. 2, 619, 466 (1952).
248. C.B. Durgin (to Monsanto Chemical Co.), U.S. 2, 594, 257 (1952).
249. L.E. Wells, Jr. and H.V. Moss (to Monsanto Chemical Co.), U.S. 2, 746, 929 (1956).