

2E1
5



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

**TENSOACTIVOS CATIONICOS, SU OBTENCION Y
APLICACIONES EN LA INDUSTRIA**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
FRANCISCO CASTAÑEDA JUAREZ

DIRECTOR DE TESIS
I. Q. RAUL GARCIA ACEVEDO



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.

C O N T E N I D O :

PROLOGO

INTRODUCCION

CAPITULO I LOS AGENTES TENSOACTIVOS, SUS PROPIEDADES Y
FUNCIONES.

CAPITULO II LOS DIFERENTES TIPOS DE AGENTES TENSOACTIVOS

CAPITULO III LOS TENSOACTIVOS CATIONICOS

CAPITULO IV LAS APLICACIONES INDUSTRIALES DE LOS TENSOAC
TIVOS CATIONICOS

CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA

INDICE :

	PAGINA
PROLOGO	... 4
INTRODUCCION	... 5
CAPITULO I - LOS AGENTES TENSOACTIVOS, SUS PROPIEDADES Y FUNCIONES	... 6
1.1. TENSION SUPERFICIAL	... 6 - 9
1.2. EL ESTADO COLOIDAL	... 10 - 13
1.3. FUNCION DE LOS AGENTES TENSOACTIVOS	... 13 - 16
1.4. PROPIEDADES DE LOS TENSOACTIVOS	... 16 - 20
1.4.1 Adsorción	... 20 - 29
1.4.2 Micelización	... 29 - 31
1.4.3 Solubilización	... 31 - 33
1.4.4 Humectación	... 33 - 35
1.4.5 Emulsificación	... 36 - 46
1.4.6 Dispersión	... 46 - 51
1.4.7 Detergencia	... 51 - 57
1.4.8 Espumeo y Antiespumeo	... 57 - 64
1.4.9 Antifricción	... 64 - 67
1.4.10 Agentes Antiestáticos	... 67 - 71
CAPITULO II - LOS DIFERENTES TIPOS DE AGENTES TENSOACTIVOS	... 72
2.1. AGENTES TENSOACTIVOS CATIONICOS	... 72 - 75
2.1.1 Aminas grasas	... 75 - 76
2.1.2 Sales Cuaternarias de Amonio	... 76 - 77
2.1.3 Sales de Aminas Grasas	... 77 - 79
2.2. AGENTES TENSOACTIVOS ANIONICOS	... 79 - 80
2.2.1 Compuestos Aniónicos Alifáticos	... 80 - 83
2.2.2 Compuestos Aniónicos Aromáticos	... 83 - 84
2.3. AGENTES TENSOACTIVOS NO-IONICOS	... 84 - 85
2.3.1 Compuestos no-iónicos Alifáticos	... 85 - 87
2.3.2 Compuestos no-iónicos Aromáticos	... 87 - 88
2.4. AGENTES TENSOACTIVOS ANFOTERICOS	... 88 - 90

	Página
CAPITULO III - LOS AGENTES TENSOACTIVOS CATIONICOS	... 91
3.1. OBTENCION	... 91 - 109
3.2. REACCIONES	... 110 - 126
CAPITULO IV - APLICACIONES DE LOS TENSOACTIVOS CATIONICOS	... 127
4.1. INDUSTRIA TEXTIL	... 127 - 145
4.2. TRATAMIENTOS DE AGUAS Y METALES	... 146 - 161
4.3. INDUSTRIA DEL PETROLEO	... 162 - 167
4.4. INDUSTRIA COSMETICA Y FARMACEUTICA	... 168 - 176
4.5. INDUSTRIA DE TINTAS Y PINTURAS	... 177 - 182
4.6. INDUSTRIA AZUCARERA	... 183 - 191
4.7. FLOTACION DE MINERALES	... 192 - 205
4.8. EMULSIONES ASFALTICAS	... 206 - 229
4.9. INDUSTRIA DE LOS PLASTICOS	... 230 - 235
4.10. INDUSTRIA DEL PAPEL	... 236 - 243
4.11. INDUSTRIA DE PRODUCTOS DOMESTICOS	... 244 - 245
4.12. APLICACIONES DIVERSAS	... 246 - 251
CONCLUSIONES	... 252
BIBLIOGRAFIA	... 253

P R O L O G O

En la actualidad, los agentes tensoactivos catiónicos son empleados en la gran mayoría de los procesos de transformación en sus diferentes etapas o pasos. Dichos agentes pueden considerarse virtualmente como plurifuncionales debido a que su estructura molecular les confiere propiedades - - humectantes, lubricantes, dispersantes, floculantes, antiestáticas, etc., por mencionar solo algunas, y su campo de aplicación en la industria es - muy amplio.

El estudio de los agentes tensoactivos catiónicos y sus aplicaciones puede hacerse tan extenso como se desee, y no es sencillo el elaborar una obra sin correr el riesgo de omitir temas de interés relacionados con la misma, por lo cual el presente trabajo tiene la intención de ser lo - más objetivo posible.

INTRODUCCION

El objetivo de este trabajo es presentar la obtención, reacciones y aplicaciones a nivel industrial de los agentes tensoactivos catiónicos, tomando en consideración el uso tan importante que tienen éstos materiales en la industria química.

Estos agentes representan una herramienta de operación muy útil en los procesos en donde se utilizan y dicho uso no es siempre el óptimo debido a la falta de información concisa al respecto.

En el primer capítulo de esta tesis, se presentan los aspectos teóricos más importantes de los fenómenos de superficie; en el segundo y tercer capítulos, se exponen en una forma muy general las principales características de los agentes tensoactivos y finalmente en el cuarto capítulo se hace una descripción de las aplicaciones industriales de los agentes tensoactivos de naturaleza catiónica.

El autor expresa su deseo de que el presente texto represente un material de consulta útil para todos aquéllos profesionistas o estudiantes interesados en el amplio campo de los agentes tensoactivos catiónicos para así cumplir con el objetivo fundamental de esta obra.

C A P I T U L O I

LOS AGENTES TENSOACTIVOS, SUS PROPIEDADES Y FUNCIONES

1.1) TENSION SUPERFICIAL

Para que se formen líquidos o sólidos, es necesaria la presencia de una fuerza cohesiva que actúe entre las moléculas que integran los mismos. Dicha fuerza las atrae unas con otras, reteniéndose la forma líquida o sólida en cuanto las moléculas se adhieren y no se separan.

Las moléculas que existen dentro del líquido o sólido experimentarán esta fuerza de atracción proveniente de las moléculas presentes a cada lado de las mismas, pero aquellas moléculas presentes en la superficie no reciben tal fuerza de la dirección de la atmósfera o fase gaseosa. (Figura 1.1)

Entre más cercanas se encuentren las moléculas, su nivel de energía es más bajo, y son más estables. Las moléculas presentes en la superficie se encuentran en un estado de alta energía por la carencia de moléculas en un determinado lado, y debido a esta mayor energía libre en la superficie la tendencia natural es decrementar el área superficial tanto como sea posible, por lo cual una gota de líquido adopta la forma de una esfera, la cual presenta la menor superficie posible con respecto a su volumen.

El balance entre las fuerzas de adhesión y las fuerzas de cohesión proporciona la fuerza resultante de las atracciones moleculares, y esta fuerza es la tensión superficial, la cual actúa en forma perpendicular a la superficie del líquido y se dirige al seno del mismo. Las fuerzas de adhesión y de cohesión son fuerzas a niveles microscópicos.

Debido a que la fuerza cohesiva de un sólido es generalmente mayor que aquella de un líquido, la tensión superficial (energía superficial) de los sólidos es también mayor.

Para poder expandir o decrementar una superficie debe realizarse un tra-

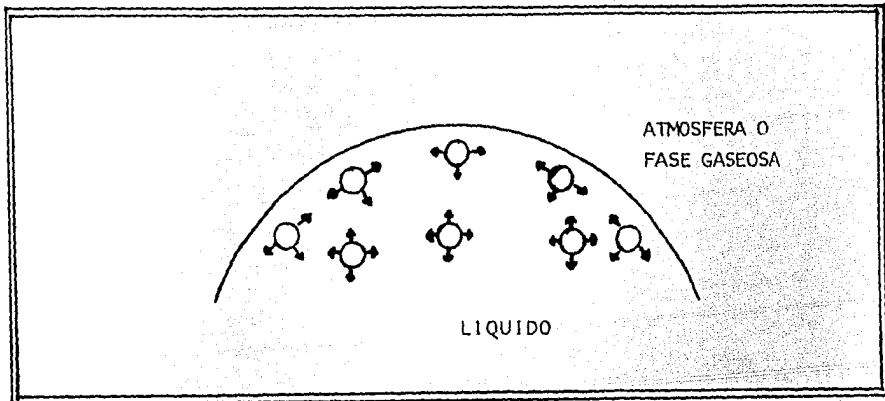


Figura 1.1 Fuerzas de atracción (representadas por flechas) entre las moléculas en la superficie y en el seno de un líquido.

bajo el cual está relacionado con la energía libre de las moléculas de la superficie, y por esta razón la Tensión Superficial puede ser definida como la energía o el trabajo requeridos para incrementar en un cm^2 el área de una determinada superficie, expresándose en erg/cm^2 . La Tensión Superficial se denota por γ .

El fenómeno de la Tensión Superficial se presenta en las interfases sólido-gas y líquido-gas. Se le conoce como Tensión Interfacial si se presenta en las interfases sólido-sólido, sólido-líquido y líquido-líquido.

Si se agrega otro componente a un líquido, la Tensión Superficial se altera. Por ejemplo, si un compuesto que posee una estructura molecular que conste de una parte polar y otra no polar es agregado al agua, la cual es polar, penetran en ésta las partes polares del compuesto en cuestión presentándose una adsorción, y de esta forma se logra una disminución en la tendencia a contraerse que tiene el agua.

La Tensión Superficial resultante (γ), se obtiene por medio de la siguiente ecuación:

$$\gamma = \gamma_0 - \pi$$

en donde:

γ_0 = Tensión Superficial del líquido puro

σ = Presión de superficie o de expansión

Si $\sigma < \gamma_o$, la superficie tiende a contraerse

Si $\sigma > \gamma_o$, la superficie tiende a extenderse (en sistemas líquido-líquido, hay emulsificación).

La Tensión Superficial disminuye en forma proporcional al incremento de temperatura en relación aproximadamente lineal y cuando se alcanza la temperatura crítica de un determinado compuesto, su Tensión Superficial desaparece.

Con respecto a la presión, la Tensión Superficial de un sistema determinado varía dependiendo de la afinidad del mismo con respecto al gas con el que se ejerza la presión.

Se define el trabajo de adhesión (W adhesión) como el trabajo necesario para separar dos líquidos y el trabajo de cohesión (W cohesión) como el trabajo necesario para separar un líquido. Para un sistema aceite-agua, el trabajo de adhesión se determina separando las capas con aire, de la siguiente forma:

$$W_{o/W} = \gamma_{o/a} + \gamma_{W/a} - \gamma_{o/W}$$

en donde:

o = aceite

W = agua

a = aire

y el trabajo de cohesión se obtiene por medio de la siguiente expresión:

$$W_{\text{cohesión (o)}} = 2 \gamma_{o/a}$$

Se dice que existe miscibilidad cuando las moléculas de un líquido atraen a otras en igual o mayor cantidad entre sí por lo cual se tiene que:

$$\gamma_{o/W} \leq 0$$

Si se deja caer una gota de un determinado líquido sobre una superficie sólida plana puede extenderse completamente sobre dicha superficie, o más probablemente, permanece como gota con un ángulo de contacto con la superficie sólida. Al entrar en contacto una gota de un líquido (por ejemplo aceite) sobre otro (por ejemplo agua), dicho ángulo de contacto es determinado por una recta que sale del punto de contacto y es tangente a la superficie de la gota. Al principio el ángulo es máximo y al irse extendiendo la gota tiende a disminuir. La presencia de partículas contaminantes en la superficie del líquido tiende a reducir el ángulo de contacto, y si hay extensión total, el ángulo se hace cero.

Si se obtiene la diferencia entre los trabajos de adhesión y cohesión se puede determinar si se efectúa o no la extensión. Se denomina por S a dicha diferencia:

$$S = W_{\text{adhesión}} - W_{\text{cohesión}}$$

$$S = \gamma_{w/a} - (\gamma_{o/a} + \gamma_{o/w})$$

Si $S \geq 0$, hay extensión

Si $S \geq 10$, hay extensión aún con partículas contaminantes presentes

Si hay extensión total, se forma una monocapa en la superficie.

1-2 EL ESTADO COLOIDAL

Los sistemas coloidales son sistemas microheterogéneos en los cuales existe una fase continua y una fase dispersa. Las partículas coloidales, denominadas micelas permanecen en suspensión.

No obstante que las emulsiones tienen partículas mayores de $10,000 \text{ \AA}$, son consideradas como coloidales.

Existen diversos factores que determinan la naturaleza de un coloide:

- 1) Tamaño de partícula
- 2) Forma de partícula
- 3) Propiedades: Cinéticas, Ópticas, Eléctricas, Electrocinéticas
- 4) Flexibilidad de la partícula
- 5) Interacciones partícula-partícula, partícula-disolvente

De acuerdo a su estabilidad termodinámica los sistemas coloidales se clasifican en:

1) Dispersiones coloidales: Caracterizadas por la presencia de dos fases, gran energía libre superficial, inestabilidad termodinámica y son considerados sistemas irreversibles.

2) Disoluciones verdaderas de sustancias macromoleculares: Termodinámicamente estables, reversibles.

3) Coloides de asociación o electrolitos coloidales: Termodinámicamente estables.

También son clasificados como orgánicos o inorgánicos, reversibles o irreversibles, y como liofílicos o liofóbicos.

Los sistemas liofílicos tienen afinidad por el líquido, es decir, tienen tendencia a mojarse. Se les denomina hidrofílicos si el medio líquido es agua.

Los sistemas liofóbicos repelen el líquido y no muestran tendencia a solvatare. Si el medio líquido es agua se les denomina hidrofóbicos.

Con el término liofóbico son descritas además algunas dispersiones en fase líquida de sólidos o líquidos formados por medios mecánicos o químicos, no estables.

El término liofílico describe sustancias macromoleculares solubles, - aunque tengan partes liofóbicas.

Considerando los estados de agregación de la fase dispersa y de la fase dispersante, existe una clasificación de dispersiones coloidales:

<u>Edo.Fase Dispersa</u>	<u>Edo.Fase Dispersante</u>	<u>Sistema</u>	<u>Nombre</u>	<u>Ejemplo</u>
LIQUIDO	LIQUIDO	L/L	EMULSION	LECHE MAYONESA
LIQUIDO	SOLIDO	L/S	EMULSION SOLIDA	PIEDRAS - "PRECIO- SAS" PER LA OPALO
LIQUIDO	GAS	L/G	AEROSOL LIQUIDO	SPRAYS NIEBLA
SOLIDO	LIQUIDO	S/L	SUSPENSION SOL.COLOI- DAL, PASTA	SOL. DE - ORO, PAS TA DE DIEN TES
SOLIDO	SOLIDO	S/S	SUSPENSION SOLIDA	PLASTICOS PIGMENTA- DOS
SOLIDO	GAS	S/G	AEROSOL SOLIDO	POLVOS, HUMOS
GAS	LIQUIDO	G/L	ESPUMA	ESPUMA DE - JABON MEREN GUE
GAS	SOLIDO	G/S	ESPUMA SOLIDA	POLIESTIRE NO, LAVA

Los coloides son formados mediante diversos métodos siendo los princi-
pales el método de condensación, dispersión mecánica, agregación y el método
de nucleación y crecimiento.

Las características generales de los Sistemas coloidales, mismas que-
los diferencian de soluciones verdaderas y dispersiones gruesas, son mencio-
nadas a continuación:

- 1)- Tamaño de partícula
- 2)- Filtrabilidad
- 3)- Difusividad
- 4)- Apariencia
- 5)- Interfase
- 6)- Area Superficial
- 7)- Carga Superficial
- 8)- Forma de la Partícula
- 9)- Flexibilidad
- 10)- Polidispersidad

Los coloides pueden ser purificados, con la intención de obtener el tamaño de partícula apropiado. Pueden ser mencionados como métodos de purificación de coloides los de diálisis, electrodiálisis, ultrafiltración y electrodecantación.

Normalmente la sedimentación de partículas coloidales es muy lenta; sin embargo, dependiendo de las condiciones del sistema pueden ocurrir los siguientes fenómenos:

- Floculación o coagulación: Se presenta cuando las partículas sedimentan rápidamente por adición de sales o espontáneamente debido a un aumento de su tamaño.
- Coalescencia: Cuando la fase dispersa es un líquido o gas, pueden fundirse completamente algunas partículas. Ocurre después de la floculación.
- Formación de "crema": Se presenta cuando las partículas ascienden, dependiendo de la diferencia de densidades, viscosidad del medio y el tamaño y carga de las partículas.

Los sistemas coloidales pueden ser estables o no estables. En los sistemas estables hay equilibrio y no sedimentan.

Los sistemas no estables se clasifican de acuerdo a sus características en cuatro clases:

- a). Diuturnos: Su equilibrio está en el estado floculado pero tardan

mucho en alcanzarlo.

- b). Metaestables: Sistemas que tardan mucho en presentar un cambio, pero una vez iniciado éste, continúa rápidamente.
- c). Caducos: Comienzan inmediatamente a flocular, pero tarda mucho el proceso en completarse.
- d). No observables: Sistemas que floculan totalmente y de inmediato.

1.3) LA FUNCION DE LOS AGENTES TENSOACTIVOS

Se conocen como agentes tensoactivos a aquellos compuestos que modifican los fenómenos de contacto (Tensión Superficial) producidos en la superficie de separación entre un líquido y otro cuerpo gaseoso, o bien modifican la Tensión Interfacial que existe en los sistemas líquido-líquido o líquido-sólido.

Los agentes tensoactivos originan una notable reducción en la tensión superficial del agua y soluciones acuosas, permitiendo una rápida humectación de sólidos y líquidos, y una mejoría en las propiedades emulsionantes y dispersantes de dichas soluciones, incrementando el poder de limpieza de las mismas.

De acuerdo con sus propiedades relacionadas con la actividad superficial, los tensoactivos son clasificados como humectantes, floculantes, detergentes, dispersantes, etc., y se considera que no existe agente tensoactivo de empleo universal. Es función del químico el seleccionar qué tipo de agente tensoactivo, o mezclas de éstos materiales, es el más indicado para cumplir la función que se requiere, así como el optimizar las condiciones (temperatura, pH, concentración, agitación, solvente) en las cuales el tensoactivo seleccionado cumple de la manera más efectiva dicha función.

Las acciones desarrolladas por los agentes tensoactivos han tenido --

gran variedad de aplicaciones, ampliando considerablemente su campo de acción y mejorando notablemente los procedimientos con la creación de técnicas operatorias más rápidas y eficientes en su ejecución.

Debido a que su estructura molecular posee una porción polar y una porción no polar, los materiales tensoactivos al disolverse se ionizan dando lugar a iones compuestos por dos grupos de propiedades opuestas:

- a) Un grupo hidrofóbico, repelente al agua en la cual es insoluble y al mismo tiempo afín a los aceites en los cuales es soluble.
- b) Un grupo hidrofílico afín al agua y no afín a los aceites. Este grupo generalmente es de naturaleza no-iónica con una fuerte carga electrostática que es afín a los dipolos del agua y tiene capacidad para solubilizar cadenas hidrocarbonadas de alto peso molecular.

PORCION LIPOFILICA

Hidrocarburo soluble en aceite o una cadena grasa.

PORCION HIDROFILICA

Grupo polar o soluble en agua

Puede ser:

- | | |
|----------------|------------|
| Hidroxilo | Carboxilo |
| Ester | Sulfato |
| Nitro | Cloro |
| Bromo | Sulfoester |
| Eter Glicólico | Otros |

La adición de uno o varios grupos polares a un radical no polar, hace polar al compuesto como un todo; dicha polaridad es diferente a la polaridad de aquellas moléculas como el HCl, siendo muy importante la influencia de la porción no polar. Se dice que estas sustancias son del tipo no polar-polar y los agentes tensoactivos pertenecen en general a este tipo.

Existe una determinada relación entre la constitución química que poseen los agentes tensoactivos y sus propiedades fisicoquímicas, siendo los grupos funcionales presentes en la constitución del compuesto los que imparten una orientación más marcada.

La representación gráfica acostumbrada del carácter dual de los agentes tensoactivos se representa en la figura 1.2.

Si se agrega un agente tensoactivo al agua o a una solución acuosa, las moléculas se distribuyen en la interfase aire-agua, de tal forma que la porción hidrofílica se orienta hacia la fase acuosa y la porción lipofílica lo hace hacia la parte gaseosa (figura 1.3).

Ahora, si se agrega el agente tensoactivo a un aceite o fase oleosa, la porción hidrofílica del mismo se orienta hacia la fase gaseosa y la porción lipofílica hacia la fase oleosa (figura 1.4).

Si se mezclan las dos fases (acuosa y oleosa) y se adiciona el agente tensoactivo, se observa un comportamiento similar al de los casos anteriores. La porción lipofílica de la molécula se orienta hacia el aceite y la porción hidrofílica hacia el agua (figura 1.5).

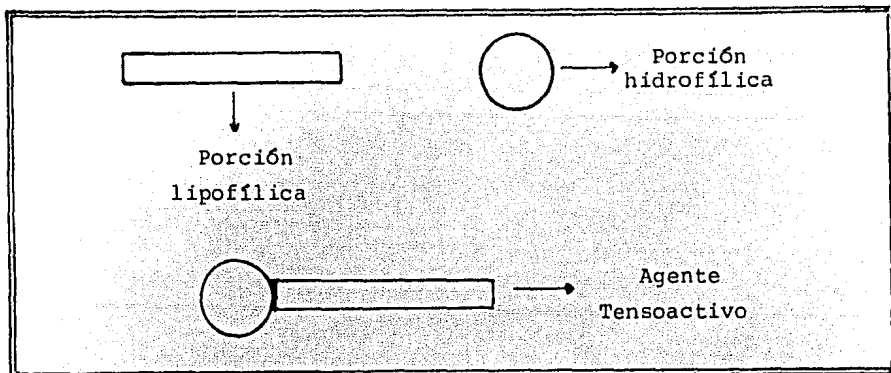


Fig. 1.2 Caracter dual de los Agentes Tensoactivos

Las soluciones de agentes tensoactivos (por ejemplo jabón en agua) no son soluciones verdaderas. La disolución del agente tensoactivo en el medio líquido da lugar a la formación de micelas, las cuales son grupos esféricos de moléculas del mismo en cuyo interior están agrupadas las porciones hidrofóbicas y en el exterior las hidrofílicas. Debido a que cada micela tiene la misma estructura, no pueden juntarse y se mantienen estables en solución.

1.4 PROPIEDADES DE LOS TENSOACTIVOS

Todas las ventajas que se generan del uso de los agentes tensoactivos (conocidos también como surfactantes), se basan sobre sus propiedades fundamentales de adsorción, orientación, formación de micelas y otras propiedades químicas. Acciones de los tensoactivos tales como humectación, emulsificación, solubilización, dispersión, detergencia y muchas otras se encuentran relacionadas con dichas propiedades fundamentales. Las principales relaciones se enumeran en la Tabla I-I.

Aun en el caso de los detergentes, los tipos de surfactantes y sus formulaciones son totalmente diferentes de acuerdo a sus propósitos de aplicación, no obstante todos ellos serán denominados como "detergentes".

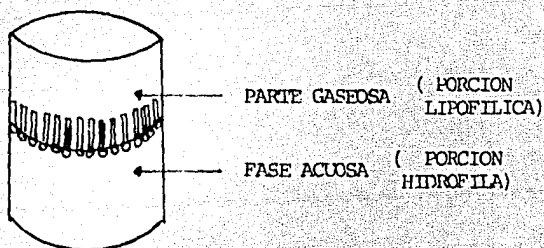


FIG. 1.3

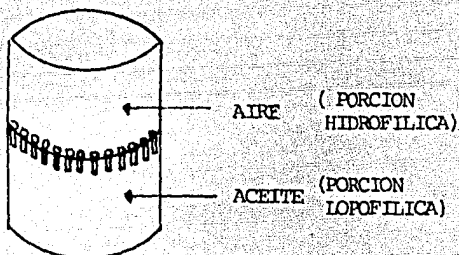


FIG. 1.4

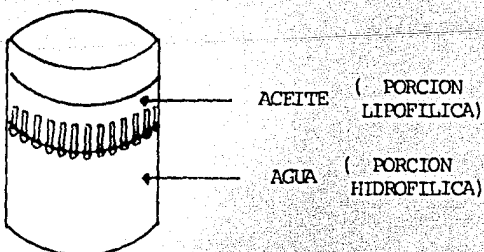


FIG. 1.5

FIGURAS 1.3, 1.4 y 1.5 ORIENTACION DE LOS AGENTES TENSOACTIVOS

· TABLA I.I RELACION ENTRE LAS PROPIEDADES FUNDAMENTALES DE LOS SURFACTANTES Y SU USO FINAL*

FUNCION	PROPIEDADES FUNDAMENTALES DE LOS SURFACTANTES QUE INTERVIENEN						USOS GENERALES	APLICACIONES PRINCIPALES
	Adsorción	Orientación	Formación de membrana	Formación de micelas	Decremento en la Tensión Superficial	Propiedad Químicas		
LIMPIEZA	X	X		X	X		Limpiadores para sistemas acuosos y no acuosos	Productos domésticos (Detergentes para la ropa, lavado de platos, etc.) Detergentes para lavanderías. Detergentes para uso industrial (metales, trenes, barcos, aeroplanos, textiles, cuero, alimentos, - manufactura de papel).
PENETRACION	X				X		Propegadores Agentes Humectantes, Agentes Penetrantes.	Teñido y acabado, Fotografía, - Anticongelantes, Químicos para Agricultura, Medicinas, Modificadores de fluidez, Cementos, Pigmentos.
EMULSIFICACION	X	X	X	X	X		Emulsificantes	Caucho sintético, Resinas sintéticas Químicos para Agricultura, Farmacéuticos, Cosméticos, Pintura de Asfalto, Alimentos.
SOLUBILIZACION	X	X		X			Solubilizantes	
INCREMENTO EN LA SOLUBILIDAD				X		X	Agentes hidrotrópicos	Principalmente en la industria del teñido
DISPERSABILIDAD	X	X	X	X	X	X	Dispersantes para sistemas acuosos y no acuosos	Pinturas (de aceite, acuosas, en emulsión), tintes, tintas de Impresión, Lubricantes Químicos para la Agricultura
MODIFICACION DE LA SOLUBILIDAD						X	Intercambiador líquido-de iones	Industria metálica especial, recuperación y colección de trazas de elementos en desperdicios líquidos.
COAGULACION							Coagulantes	En Ingeniería Civil

*.- (1) SURFACTANTS. A comprehensive guide. Bibliografía anexa.

Continúa....

En la aplicación de los Tensoactivos, no es conveniente seleccionarlos por prueba y error. Es necesario seleccionar el Tensoactivo más adecuado en base al conocimiento de las propiedades fundamentales y funciones de los Tensoactivos para una determinada aplicación.

No obstante que los surfactantes pueden ser usados individualmente, algunas veces el uso combinado de más de un tipo de surfactantes es muy efectivo, produciendo lo que es denominado como efecto sinérgico. Por ejemplo: compuestos que consisten de más de dos tipos de surfactantes no-iónicos los cuales son aductos de un número diferente de moléculas de óxido de etileno generalmente -- tienen mayores propiedades emulsificantes que aquellas de algún surfactante individual. Algunas veces, formulaciones que consisten de compuestos hidrofóbicos tales como ácidos grasos y alcoholes grasos, en conjunción con los surfactantes no-iónicos mencionados anteriormente, exhiben un efecto emulsificante mucho mayor.

A continuación se detallarán las funciones y propiedades de los agentes tensoactivos.

1.4.1 ADSORCION

Al ser descrita la función de los agentes tensoactivos se mencionó que son compuestos los cuales tienen dos grupos con naturaleza opuesta en cada una de sus moléculas, los cuales son un grupo que se mezcla fácilmente con agua (hidrofílico) y otro que no lo hace (hidrofóbico). Cuando se disuelven los tensoactivos en agua, sus grupos hidrofóbicos evitan el contacto con ésta última y al encontrarse en la superficie acuosa, tratan de escapar hacia el aire. Si están

presentes aceites o sólidos en el medio acuoso, dichos grupos hidrofóbicos se orientan hacia tales substancias y es por esta razón que los tensoactivos muestran una actividad de adsorción considerablemente mayor con respecto a aquellas substancias que no poseen en su estructura grupos de naturaleza hidrofoba.

Este tipo de adsorción (originada por grupos hidrofóbicos) es característica de los agentes tensoactivos y su mecanismo es diferente al de otros tipos de adsorción, como cuando se adsorbe un gas en sólido, en donde algunos tipos de interacción (fuerzas de atracción) entre adsorbatos y adsorbentes son la causa de tal adsorción, a diferencia de la adsorción de tensoactivos en la superficie acuosa, en la cual no existe ninguna fuerza de atracción entre el aire y los grupos hidrofóbicos.

Cuando un tensoactivo es disuelto en agua, existe un equilibrio en la distribución de sus moléculas entre aquellas que se encuentran en la interfase y las que están en la solución. De esta manera, la adsorción depende de la concentración de tensoactivos en solución, y la relación entre la cantidad de adsorción y la concentración es dada cuantitativamente por una famosa ecuación, - la Isoterma de Adsorción de Gibbs:

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln C}$$

Donde:

Γ - Es la cantidad en exceso del Tensoactivo adsorbido (mol/cm²)

C - Es la concentración de tensoactivo en la solución.

R - Es la constante de los gases (erg/mol °K).

T - Es la temperatura absoluta (°K) y

γ - Es la tensión superficial de la solución.

Esta ecuación es usada frecuentemente para calcular la cantidad de tensoactivo adsorbido en la interfase aire/agua, y puede ser calculada de la pendiente la cual es obtenida relacionando los puntos de γ vs $\ln C$ graficados en la figura después de la medición de la tensión superficial a diversas concentraciones de un tensoactivo.

Otros métodos tales como el método de espuma y el método cromatográfico gas-líquido son usados también para la medición de la cantidad de tensoactivo adsorbido en la interfase gas/líquido, pero éstos métodos no son muy precisos.

La adsorción de tensoactivos en la interfase líquido/líquido puede ser tratada en la misma forma que en una interfase gas/líquido, si aquéllos no se disuelven parcialmente en el líquido. Por ejemplo, se considera que el dodecil sulfato de sodio (SDS) se disuelve sólo en agua pero cuando el soluto es un ácido graso o un alcohol graso de cadena larga se estima que éstos casi no tienen solubilidad en la misma. En tales casos, la isotermia de adsorción de Gibbs puede ser aplicada en la misma forma como en el caso de la adsorción en la interfase gas/líquido y la tensión superficial γ en la ecuación se substituye por la tensión interfacial. Sin embargo, si un tensoactivo se disuelve en ambas fases (agua y aceite), su concentración inicial no puede ser usada en la ecuación, ya que se divide en las dos fases. Con el fin de aplicar la isotermia de adsorción de Gibbs en este caso, es necesario medir la concentración de tensoactivo después de que alcanza el equilibrio en la distribución.

Los tensoactivos no-iónicos pueden disolverse tanto en aceite como en agua, resultando importante el encontrar las condiciones en las cuales el tensoactivo se adsorbe más efectivamente en la interfase aceite-agua. La emulsifi

ficación es la aplicación más importante del fenómeno de adsorción en la interfase líquido-líquido, ya que para obtener una buena emulsión es necesario que el tensoactivo se adsorba efectivamente en dicha interfase. Los tensoactivos que poseen propiedades hidrofílicas muy fuertes se disuelven completamente en agua y aquéllos que tienen propiedades hidrofóbicas muy fuertes lo hacen en aceite, de forma tal que ambos tipos de tensoactivos no se adsorben efectivamente en la interfase aceite-agua.

La adsorción causada tanto por grupos hidrofóbicos como por grupos hidrofílicos se presenta en la interfase sólido-líquido y entre los fenómenos de adsorción de grupos hidrofílicos orientados, aquella que se presenta en este tipo de interfase es la más importante desde el punto de vista práctico.

Por ejemplo, el uso de agentes tensoactivos en el tratamiento repelente al agua de textiles, anti herrumbre o en la flotación son las aplicaciones de los fenómenos de adsorción de los grupos hidrofílicos sobre la superficie sólida.

Cuando un polvo hidrofóbico se agrega en agua las partículas flotan y no se mezclan en dicho solvente, pero si se adiciona a éste sistema una pequeña cantidad de agente tensoactivo, el polvo fácilmente se mezcla y se dispersa. Este cambio drástico en la propiedad humectante es causado por la adsorción hidrofóbica de los tensoactivos, debido a que cuando son cubiertas las superficies de las partículas hidrofóbicas por los grupos hidrofílicos de dichos tensoactivos, las partículas se tornan solubles en agua. El polvo no solo se dispersa en agua ya que además se estabilizará debido a que los tensoactivos previenen la adhesión, coagulación y precipitación de las partículas dispersas.

Cuando los tensoactivos de naturaleza aniónica se adsorben sobre la superficie de ciertas partículas, cada una de estas obtiene una carga eléctrica

ca negativa, con lo cual la adhesión entre dichas partículas se previene por la fuerza repulsiva la cual se presenta entre cada partícula cargada.

La adsorción debida a la orientación de grupos hidrofílicos ocurre -- cuando una cierta interacción (atracción) actúa entre el grupo hidrofílico y el adsorbente y la interacción mejor conocida al respecto es la interacción electrostática. Cuando es manejada una solución conteniendo un tensoactivo catiónico tal como el cloruro de trimetil estearil amonio, la superficie de los recipientes de vidrio conteniendo la solución frecuentemente se torna repelente al agua. Como es común, la superficie de vidrio tiene una carga eléctrica negativa, adsorbiéndose los grupos de amonio cuaternario en él y la superficie es cubierta por los grupos hidrofóbicos de los tensoactivos catiónicos. Esto explica el fenómeno.

La figura 1.6 muestra la adsorción de diversos tensoactivos sobre alúmina, en donde se aprecia que la cantidad de adsorción de los tensoactivos catiónicos es mayor que aquella de un surfactante aniónico, el dodecil sulfato de sodio (SDS). Este hecho muestra que la interacción electrostática es un factor importante de la adsorción.

La carga eléctrica sobre la superficie de la alúmina varía con el valor del pH, ya que dicha carga es positiva a valores bajos de pH, pero cambia a negativa a valores altos de pH. El SDS tiene una baja actividad de adsorción a valores neutros de pH, mientras de dicha actividad incrementa su fuerza a valores de pH bajos ya que la carga eléctrica sobre la superficie de alúmina varía a positiva. (Figura 1.7). La naturaleza iónica del SDS no varía en el rango de pH mostrado en esta figura (1.7), y de esta manera la dependencia señalada de la isoterma de adsorción respecto a los valores de pH está basada -- probablemente sobre el cambio de la carga eléctrica en la superficie de alúmina.

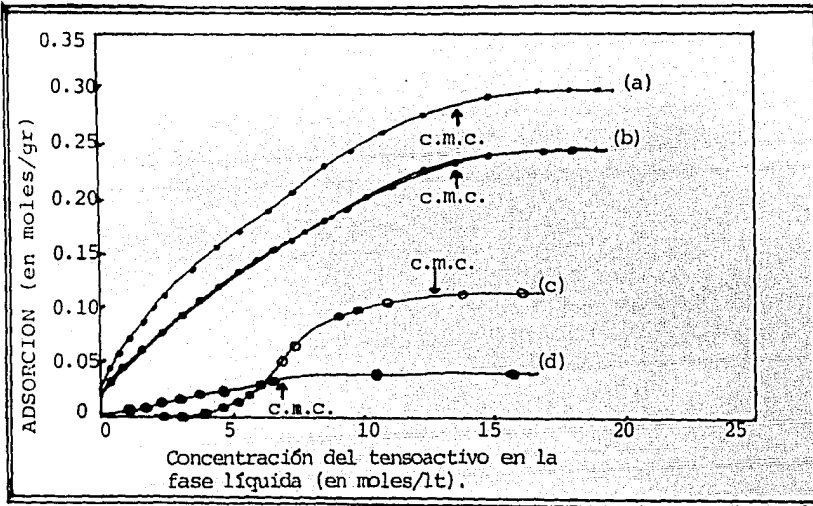


Figura 1.6 Adsorción de Tensoactivos en la fase líquida (m moles/lit.)*

- a) Cloruro de dodecil amonio a 20°C
- b) Cloruro de dodecil amonio a 40°C
- c) Bromuro de dodecil piridinio a 20°C
- d) Dodecil sulfato de sodio a 20°C

* (1) Surfactants. A comprehensive guide. Bibliografía anexa

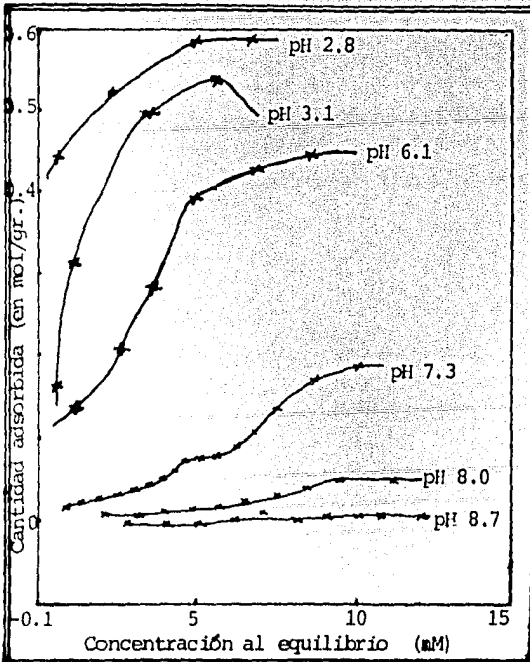


Figura 1.7 Gráfica que muestra el efecto del pH sobre la isoterma de adsorción de Dodecil sulfato de sodio sobre óxido de aluminio a 20°C

* (1) Surfactants. A comprehensive guide. Bibliografía anexa.

Otro mecanismo de adsorción debido a la orientación de grupos hidrófilos es el mecanismo de intercambio iónico. Cuando los grupos hidrófilos se adsorben sobre la superficie sólida, ésta se convierte completamente en hidrófoba. La figura 1.8, la cual muestra esto, fué elaborada graficando el ángulo de contacto - diversos minerales con agua a cada concentración de tensoactivos catiónicos en la solución. El ángulo de contacto se hace mayor y la humectabilidad de la superficie sólida tiende a hacerse más pequeña con el incremento de la concentración de los tensoactivos catiónicos, representando éste fenómeno la base de la flotación. Los minerales que contienen determinados metales deseados fácilmente se adhieren a la espuma cuando el surfactante catiónico se adsorbe selectivamente sobre ellos, y la humectabilidad de éstos minerales decrece. Además la adsorción de los grupos hidrófilos de los tensoactivos sobre la superficie metálica previene el contacto del agua con dicha superficie y proporciona un - efecto antiherrumbre, por lo cual la adsorción de los grupos hidrófilos sobre una superficie sólida puede ser utilizada en diversos campos.

Existen diversos mecanismos de adsorción los cuales son difíciles de explicar en forma clara, y el ejemplo más importante de estos se encuentra en el campo de textiles, en donde resulta importante el conocer cuantos tensoactivos se adsorben sobre las ropas y otros textiles en procesos tales como el lavado y enjuagado.

La adsorción de los tensoactivos catiónicos sobre textiles es muy interesante en su aplicación como suavizantes textiles. La figura 1.9 muestra la adsorción del bromuro de cetil trimetil amonio (CTAB) sobre algodón, en la cual se representa la isoterma de adsorción de los iones cetil trimetil amonio (indicados como Q^+ en la figura) y sus contraiones (Br^-) por lo cual se espera que los tensoactivos catiónicos también se adsorban sobre algodón en sus grupos hidrófilos.

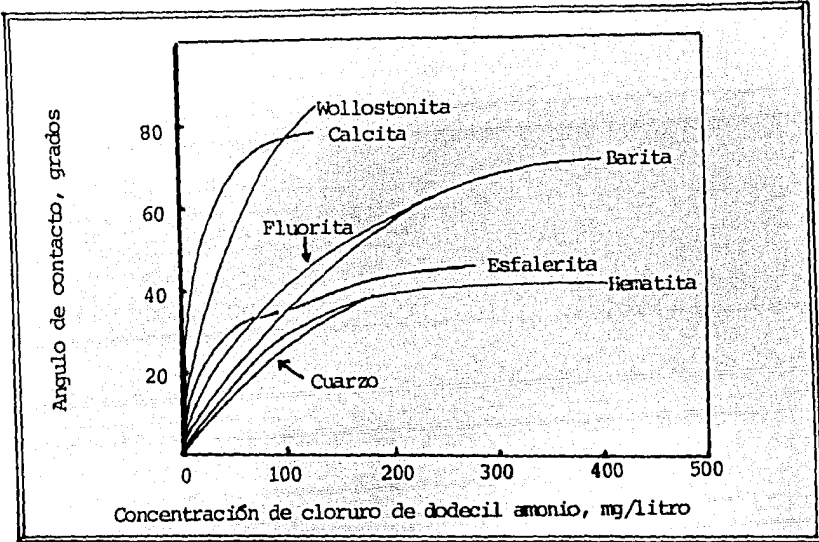


Figura 1.8 Efecto de la concentración del Cloruro de dodecil amonio sobre el ángulo de contacto de diversos minerales.

(1) Surfactants. A comprehensive guide. Bibliografía anexa.

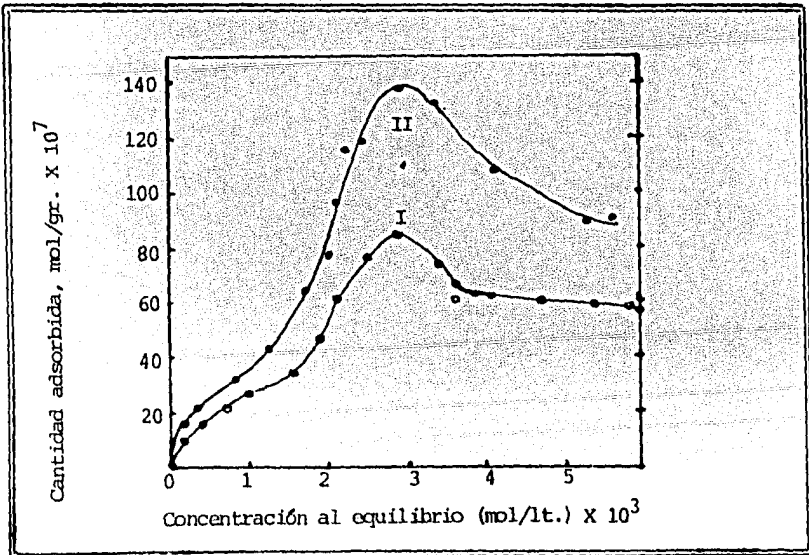


Figura 1.9 Isotherma de Adsorción para el dodecil bencen sulfonato de sodio sobre algodón.

Curva I, 30°C

Curva II, 0°C

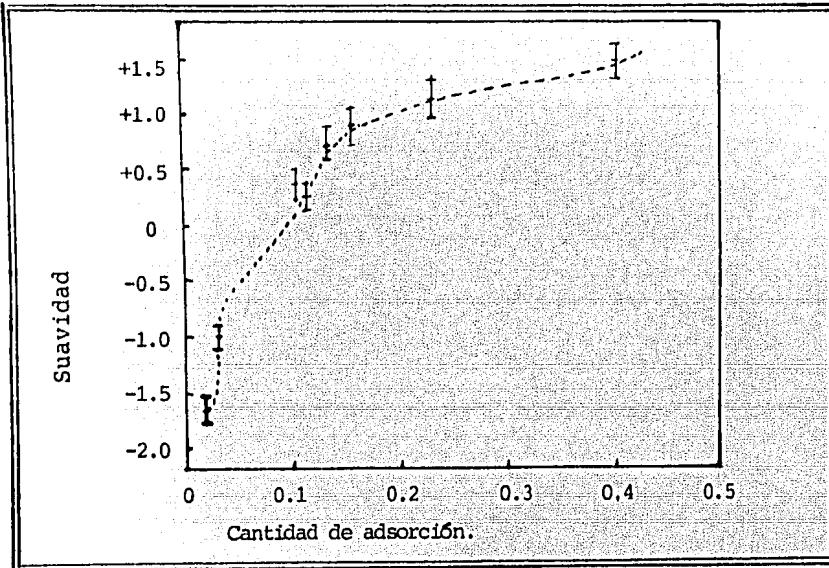


Figura 1.10 Relación entre la cantidad de adsorción del Cloruro de dimetil diestearil amonio y la suavidad de la toalla.

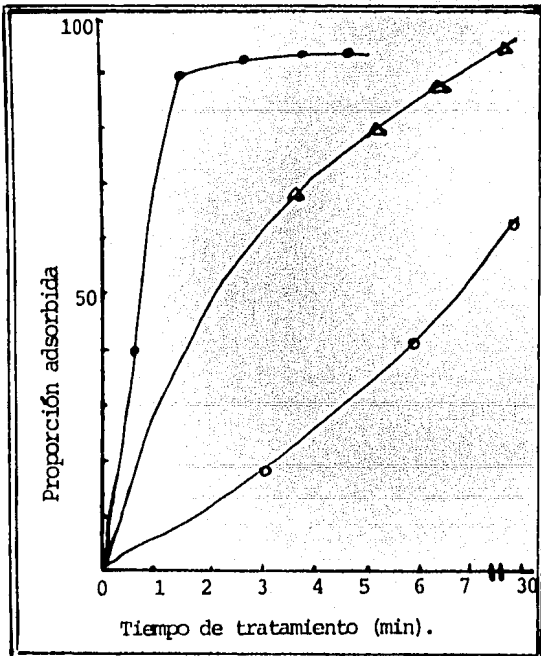


Figura 1.11 Adsorción del Cloruro de Dimetil-Diestearil amonio sobre toallas de algodón:

- (●) Tratada con máquina de lavado
- (Δ) A mano
- (○) Enjuagado

(1) Surfactants. A comprehensive guide. Bibliografía anexa.

Debido a que el algodón es conocido por tener una carga eléctrica negativa, la adsorción por sus grupos hidrófilos ocurriría debido a la interacción electrostática.

Se ha investigado y cuantificado la adsorción del cloruro de diestearil dimetil amonio, el cual funciona muy bien como una base para suavizantes textiles sobre toallas de algodón. Dicha investigación se llevó a cabo junto con su relación a la suavidad y los resultados se muestran en la figura 1.10. Cuando la toalla de algodón es tratada en la máquina de lavado, el cloruro de diestearil dimetil amonio se adsorbe en forma rápida y completa sobre su superficie, por lo cual éste material es un tensoactivo muy efectivo como un suavizante textil. (figura 1.11).

1.4.2. MICELIZACION

Los grupos de hidrocarburos de las moléculas de tensoactivos son hidrofóbicos, es decir, evitan el contacto con el agua y se ha mencionado que diversos fenómenos de adsorción de los tensoactivos se efectúan en base a ésta tendencia.

Cuando la adsorción en la interfase alcanza la saturación y se continúa incrementando la concentración de tensoactivo, sus grupos hidrofobos tienden a juntarse con el fin de evitar el contacto con el agua, originándose de ésta manera agregados de dicho tensoactivo, los cuales son denominados "micelas".

La formación de micelas favorece la repulsión de los grupos hidrofóbicos al agua y la concentración a la cual las moléculas de tensoactivo comienzan a formar micelas es denominada "concentración micelar crítica (c.m.c.).

Al ser medida la solubilidad de un tensoactivo iónico a diversas temperaturas, se observa que dicha solubilidad se incrementa rápidamente a una cierta tempe

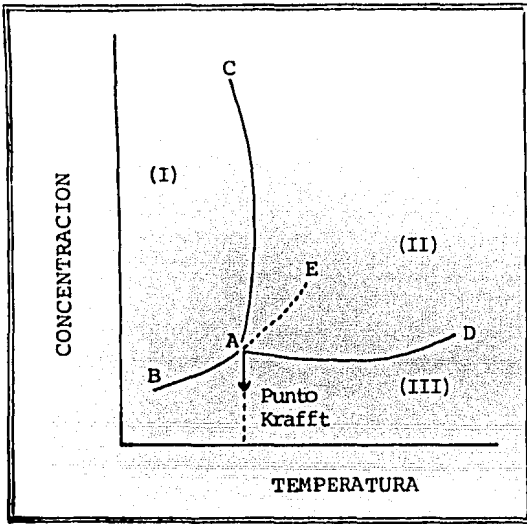


FIGURA 1.12
Diagrama de fases
esquemático de un
tensoactivo iónico.

ratura, la cual es denominada "punto Krafft" o "temperatura Krafft".

La figura 1.12 muestra un diagrama de fases esquemático de un tensoactivo iónico. La solubilidad se representa por la curva BAC y se incrementa rápidamente en el punto krafft. Una cantidad en exceso del tensoactivo la cual se encuentra comprendida más allá de su solubilidad se separa como sólido cristalino hidratado y ésta fase se muestra como la región (I) en la figura.

A temperaturas mayores del punto krafft las micelas son formadas con el incremento de la concentración del tensoactivo sin la separación del sólido cristalino hidratado.

En la figura 1.12, la c.m.c. se representa por la curva AD. Como la dependencia de la c.m.c. con respecto a la temperatura es pequeña, la curva AD es casi plana.

De esta explicación se comprende que el lado más bajo de la curva BAD (Región III) corresponde a la fase de la solución del monómero y el lado derecho de la curva CAD (Región II) corresponde a la fase de la solución micelar.

A la concentración más alta de tensoactivo, los monómeros coexisten con el sólido cristalino hidratado a la temperatura más baja, y coexisten con las micelas a la temperatura más alta.

La curva AC muestra la frontera entre la fase del sólido cristalino y aquella de la solución micelar.

La concentración del tensoactivo que existe en forma de micelas puede ser incrementada en dos formas:

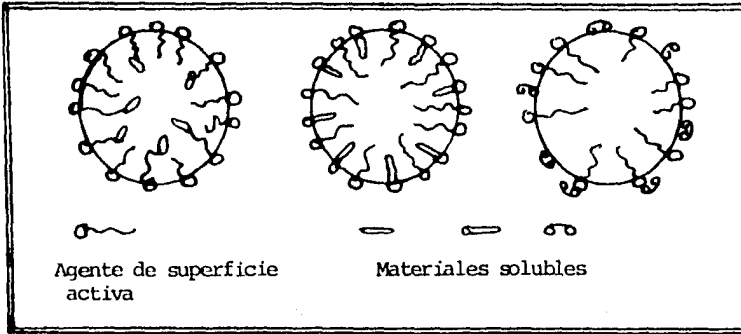
- 1) Que el tamaño de las micelas no cambie, pero su número se incrementa.
- 2) Que el número de micelas no cambie, pero su tamaño se haga mayor.

El primera caso se presenta cuando la concentración del tensoactivo es varias veces mayor que la c.m.c. A una concentración muy alta, el tamaño de las micelas se hace mayor y concordantemente su forma cambia de una esfera a otras formas.

Esta conducta es muy similar entre los tensoactivos iónicos, no iónicos y anfotéricos. Sin embargo, para soluciones de tensoactivos no-iónicos, el punto Krafft es generalmente bajo y el sólido cristalino hidratado apenas se se para a baja temperatura.

1.4.3. SOLUBILIZACION

No obstante que las micelas tienen diversos tamaños y formas, se considera que se encuentran en el estado líquido, similares a las gotas líquidas finamente divididas consistiendo de hidrocarburos las cuales flotan en agua. No es extraño que las sustancias orgánicas insolubles en agua se disuelvan dentro de las micelas, y cuando esto ocurre, el fenómeno es llamado "solubilización". Se presenta no sólo con sustancias insolubles en agua sino también con sustancias solubles en este medio, donde la solubilidad se incrementa marcadamente debido a la presencia de dichas micelas. La solubilización nunca ocurre en la solución de monómero tensoactivo. En el campo industrial, la



Forma 1.13 Formas posibles de incorporación.

solubilización es usada en la polimerización por emulsión, en niveladores de teñido y otras aplicaciones.

Con este fenómeno, el "solvente" son las micelas dispersas en agua, y resulta interesante especular cual es la parte de la micela en la que se incorpora el material que se solubiliza. Naturalmente que difiere dependiendo del tipo de material. La figura 1.13 ilustra las diversas formas de incorporación.

Cuando la sustancia que se solubiliza es de naturaleza no polar, se incorpora en el núcleo de hidrocarburos dentro de la micela (porción izquierda de la figura). Las sustancias polares tales como los alcoholes, se solubilizan en la micela en una forma tal que sus grupos polares se orientan hacia el agua y se arreglan al igual que las moléculas de tensoactivo. (centro de la figura). Las sustancias polares relativamente solubles en agua tales como ciertos artículos de tinte y polisacáridos, no se incorporan dentro de la micela, pero son adsorbidos en la superficie (porción derecha de la figura). En micelas de tensoactivos de naturaleza no-iónica, las cadenas polioxi-etilenadas se reúnen cerradamente alrededor del núcleo de hidrocarburos, y de esta manera aquellas sustancias que normalmente se incorporan en grupos polioxi-etilénicos tienden a solubilizarse en dichas cadenas.

El estado solubilizante es diferente del estado emulsificante y es termodinámicamente

camente estable. Es ampliamente utilizada la solubilización en la industria, - por ejemplo, al aplicar en cosmética aquella fase en la cual es solubilizada - una gran cantidad de agua o aceite, manufacturándose de esta manera excelentes productos en los cuales no se presenta separación de fases.

1.4.4. HUMECTACION

El fenómeno de humectación o "mojado" se presenta en muchos hechos comunes en nuestros días. Sobre las hojas de loto se forman gotas de agua, pero no penetran. Algunos insectos corren sobre la superficie del agua en estanques o - - charcos debido a que sus cuerpos no son humectables, y algunas aves acuáticas tales como los patos flotan en el agua y protegen su cuerpo con la propiedad-repelente al agua de sus plumas. Estos son ejemplos típicos del fenómeno de - "no humectación".

Por otra parte, cuando se gotea aceite sobre una superficie acuosa limpia, se extiende sobre dicha superficie. Es este un ejemplo de humectación o mojado.

Este fenómeno es representativo en el lavado de ropa, lavado de trastes de co cina, cepillado de dientes y en otros sucesos de nuestra vida diaria. ¿Qué es entonces el mojado? Desde el punto de vista de la fisicoquímica de superfi-- cies cuando una interfase gas/sólido es reemplazada con una interfase líqui-- do/sólido, se considera que el sólido ha sido mojado con el líquido. Este fe-- nomeno es expresado por la siguiente ecuación:

$$A = \sigma_s - \sigma_l \dots (1.1)$$

Donde:

σ_s - Es la Tensión Superficial en la interfase gas/sólido

σ_l - Es la Tensión Superficial en la interfase líquido/sólido

A - Es la Tensión de humectación.

Cuando A es mayor que cero en la ecuación (1.1), σ_s es mayor que σ_l y en este caso, la superficie sólida que tiene la mayor tensión superficial es cubierta por la interfase líquido/sólido, particularmente aquella superficie sólida humectada que tiene menor tensión interfacial, dando como resultado que el líquido se extienda sobre la superficie.

La figura 1.14 muestra placas de vidrio sobre las cuales son colocadas gotas de agua y mercurio. En esta figura, el ángulo (θ) que se forma entre la superficie del vidrio y la línea tangencial a dicha superficie a lo largo de la superficie de una gota de agua o mercurio es llamado el "ángulo de contacto". Si el ángulo de contacto es tan pequeño como en el caso de una gota de agua, la superficie es considerada humectable y el líquido tiene un alto grado de poder mojante. Pero si el ángulo de contacto es tan grande como el caso de una gota de mercurio, la superficie no es humectable y el líquido no moja.

Existe la siguiente relación entre A y θ :

$$A = \sigma_l \cos \theta$$

Donde:

σ_l - Es la Tensión Superficial del líquido

θ - Es más pequeño y A es mayor para la superficie sólida humectable y para la líquida con más capacidad mojante, respectivamente.

Desde el punto de vista termodinámico, la tensión superficial significa la energía libre que existe en la unidad de área superficial y de esta manera, la humectación puede ser tratada termodinámicamente. No obstante que existen diversos tipos de mojado, pueden ser clasificados dentro de tres tipos principales: mojado por extensión, mojado inmersional y mojado de adherencia.

Estos tres tipos de mojado se ilustran en la figura 1.15.

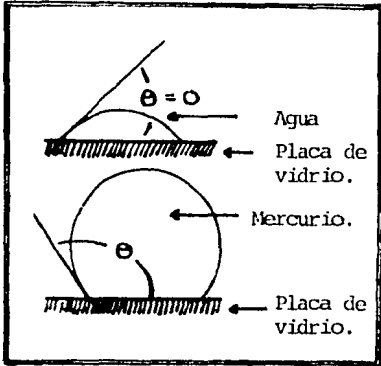


Figura 1.14 Placas de vidrio con gotas de agua y mercurio.

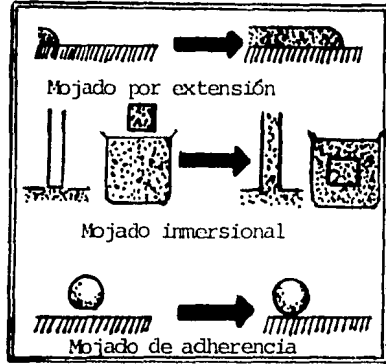


Figura 1.15 Tipos de mojado

Cuando el mojado ocurre como se muestra en el lado derecho de esta figura, el decremento en energía libre se representa por las ecuaciones siguientes:

$$\text{Mojado por extensión} \quad W_s = \sigma_s - \sigma_i - \sigma_l$$

$$\text{Mojado inmersional} \quad W_i = \sigma_s - \sigma_i$$

$$\text{Mojado de adherencia} \quad W_a = \sigma_s = \sigma_i + \sigma_l$$

El mojado se observa en fenómenos naturales y en diversas industrias. A continuación se mencionan varios ejemplos de los tres tipos de mojado.

Mojado por extensión: Producción de hojas metálicas de hierro galvanizado y -hojalata, soldadura, plateado, espejos de plata, pinturas, recubrimiento de -plásticos, lubricación, antiestáticos, aislantes eléctricos.

Mojado inmersional: Dispersión y coagulación de pigmentos y polvos, cromato--grafía, papel secante, degradación de tabletas, reología de pasta, absorción--de humedad por polvos, humectación de textiles en teñido y lavado, coagulan--tes, acabados a prueba de agua.

Mojado de adherencia: Adhesivos, migración de tintas de los tipos de impre--sión de papel en la imprenta, acabados a prueba de agua (superficie plana), -desmoldado, repelencia al agua, prevención de ebullición repentina, condensación de vapor, empañamiento o enturbiamiento de la superficie del vidrio, en--turbiamiento por expiración, adhesión de burbujas en la flotación.

1.4.5 EMULSIFICACION

Algunos líquidos no se mezclan con otros siendo el ejemplo más común el del agua con aceite. Sin embargo, es posible dispersar un líquido en el otro en la forma de finas partículas mediante un proceso denominado "emulsificación" en donde la mezcla resultante es denominada "emulsión" y el ejemplo más característico de una emulsión es la leche.

El área de la interfase entre las dos fases de la emulsión es grande y la emulsión es termodinámicamente inestable, al igual que otros sistemas coloidales. Para hacer estable una emulsión, es necesario adicionar un tercer componente que decremente la energía interfacial, éste tercer componente es denominado como "emulsificante", y los agentes tensoactivos son utilizados para este propósito.

Los emulsificantes se dirigen hacia las interfases agua-aceite decrementando la energía interfacial y confiriendo estabilidad a la emulsión previniendo la coalescencia o ruptura de esta última.

Las emulsiones estables tienen una aplicación industrial amplia, basada en los efectos siguientes:

a) Efecto de dilución:

Un ejemplo son las sustancias repelentes al agua tales como los agroquímicos orgánicos, los cuales pueden ser empleados segura y económicamente diluyéndolos en agua por medio de la emulsificación.

b) Aplicación simultánea de las propiedades de ambas fases:

Puede mencionarse a manera de ejemplo el de las manchas o residuos que son solubles tanto en agua como en aceite, las cuales pueden ser disueltas o dispersas simultáneamente en ambas fases en una emulsión del tipo aceite en agua. Otro ejemplo se observa en las propiedades referidas al em-

pleo de los aceites de corte, en donde se usan simultáneamente la función lubricante del aceite y la función de enfriamiento del agua.

c) La propiedad de las gotas del líquido emulsificado:

Las gotitas micro-emulsificadas muestran propiedades diferentes -- con respecto a cuando se encuentran en su estado normal, como los aceites y grasas comestibles dispersos en agua, los cuales exhiben un sabor y textura totalmente diferentes de su estado original.

d) Aplicación de propiedades físico-químicas de la emulsión:

Las fases dispersas en emulsión muestran una conducta diferente de su forma original, por ejemplo, en el caso de la parafina líquida de baja viscosidad que es emulsificada en la cantidad de agua apropiada por un tensoactivo - líquido obteniéndose una crema de extrema viscosidad. Esta propiedad es usada - para la producción de cremas en cosmética y como la base de productos farmacéuticos.

Desde el punto de vista industrial, es tan importante el romper una - emulsión como el hacerla estable, y algunos procesos típicos que requieren la - ruptura de una emulsión son la separación de sustancias dispersas del agua de - desperdicio emulsificado o la deshidratación-desalinización de emulsiones acuosas de aceites crudos en el refinado del petróleo.

TIPOS DE EMULSION.

Existen dos tipos de emulsión, el tipo aceite en agua, y el tipo - - agua en aceite. En el primer caso el aceite es la fase dispersa y el agua es la fase continua y en el segundo la fase continua es el aceite y la dispersa el - - agua, siendo estos dos tipos ilustrados en la figura 1.16 en donde pueden obser- varse las moléculas de los emulsificantes arreglándose por sí mismas por medio- de la orientación de sus grupos hidrofóbicos hacia el aceite y de sus grupos -- hidrofílicos hacia el agua.

El tipo de emulsión está determinado por el tipo de emulsificantes, temperatura, la relación en volumen de ambas fases líquidas y la propiedad que poseen las paredes del recipiente. A continuación se explica la incidencia de estos factores.

a) El tipo de emulsificante.

El tipo de emulsión es afectada notablemente por la clase de emulsificantes ya que generalmente la fase líquida, la cual disuelve fácilmente a los emulsificantes tiende a convertirse en la fase continua y más aún, aquella fase líquida la cual tiene una mayor afinidad por los grupos que tienen una gran sección transversal también tiende a ser una fase continua.

b) Temperatura.

El tipo de emulsión también es afectado por la temperatura, especialmente cuando es preparado con un emulsificante no-iónico.

c) Relación en volumen de ambas fases líquidas.

Un porcentaje elevado (mayor al 74%) de partículas emulsificadas no se dispersa en la emulsión, si todas las partículas tienden a tener el mismo tamaño y se arreglan en forma cerrada. El tipo de emulsión es afectado por la relación en volumen de ambas fases líquidas, sin embargo, como no todas las partículas tienen el mismo tamaño, la fase dispersa de la emulsión ocupa frecuentemente más del 90% de su volumen total.

d) Las paredes del recipiente.

El tipo de emulsión puede ser afectado por las propiedades del recipiente. Las emulsiones del tipo aceite en agua son formadas fácilmente en recipientes hidrofílicos y las emulsiones agua en aceite son formadas en materiales hidrofóbicos, y estas observaciones resultan importantes en la selección del recipiente en el cual la emulsión es mantenida.

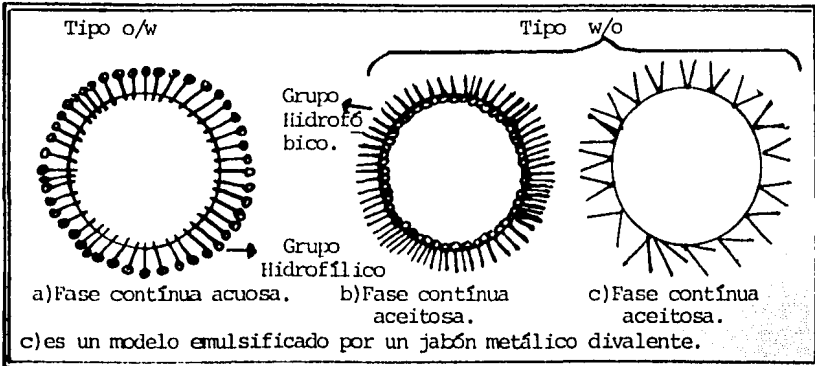


Figura 1.16 Tipos de Emulsión.

Existen dos métodos de preparar emulsiones los cuales son totalmente diferentes uno del otro, ya que un método es por condensación y el otro por dispersión.

El método por condensación no es usado tan ampliamente en la industria como el método por dispersión, y se puede describir de la siguiente forma:

Un líquido A es disuelto en un líquido B en un estado molecular sobresaturado, y la emulsión se obtiene si la sobresaturación comienza a romper. Por ejemplo, cuando es decrecientada la temperatura de la solución que contiene al soluto A y al solvente B, una emulsión nebulosa se forma a medida que la solubilidad del soluto A decrece y finalmente se separa el exceso de las moléculas de A.

El método por dispersión para preparar emulsiones se divide en dos tipos. Uno es la emulsificación espontánea la cual ocurre con un aceite emulsificable o solubilizado, y otra es la emulsificación forzada en la cual la emulsión es formada por medios mecánicos. La fase en la cual un emulsificante es adicionado y el método de mezcla de agua y aceite son determinados en base en la solubilidad de dicho emulsificante en ambas fases y al tipo deseado de emulsión.

De hecho, los 4 métodos siguientes son principalmente usados:

1) Adición de un emulsificante en la fase acuosa.

Un emulsificante con una gran propiedad hidrofílica, no soluble fácilmente en aceite, es disuelto en agua directamente después de que la fase aceitosa es adicionada en la fase acuosa bajo agitación. En este caso, es formada directamente una emulsión del tipo aceite en agua, pero puede ser invertida en una emulsión del tipo agua en aceite incrementando la cantidad de la fase aceitosa.

2) Adición de un emulsificante en la fase aceite.

Cuando el agua se adiciona en la fase aceite conteniendo un emulsificante, una emulsión del tipo agua en aceite es obtenida en forma estable, y algunas veces una emulsión del tipo aceite en agua es obtenida a través de la inversión de fases.

3) Método naciente.

Cuando es usado jabón como un emulsificante, la emulsión se forma normalmente en la interfase entre el aceite conteniendo ácido graso y la solución acuosa conteniendo sustancias alcalinas.

4) Adición recíproca.

Una cantidad pequeña de aceite y agua es adicionada a un emulsificante recíprocamente y se forma la emulsión.

La apariencia de una emulsión está influenciada por el tamaño de las gotitas, y existen diversos métodos de medir este tamaño tales como el microscópico, el de sedimento, el de turbidez, el de titulación por jabón, etc.

Otras características importantes de una determinada emulsión son su viscosidad y su estabilidad.

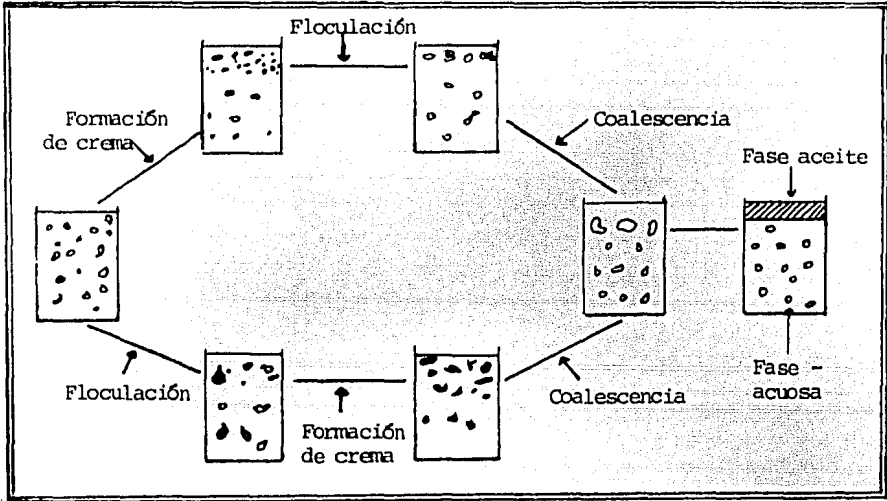


Figura 1.17 Procesos de ruptura de la estabilidad de una Emulsión (Emulsión del tipo o/w). (1)

Con el fin de preparar una emulsión estable, es necesario considerar su facilidad de preparación y la estabilidad de la misma, ya que resulta importante el que dicha emulsión consista de partículas de un tamaño pequeño y un rango estrecho de distribución de tamaños para lograr una gran estabilidad. Como se muestra en la figura 1.17, los procesos de ruptura de la estabilidad de la emulsión son la formación de crema, floculación y coalescencia. No obstante que la emulsión desaparece por coalescencia seguida por la formación de crema y floculación, estos procesos son característicos para las emulsiones y no ocurren con suspensiones.

La "formación de crema" denota un fenómeno en el cual la emulsión se separa en la solución diluida y la solución concentrada de la fase dispersa, y ocurre por medio de la flotación o el asentamiento de las gotitas líquidas debido a la diferencia de densidad entre la fase dispersa y el medio dispersante. Uno de los factores importantes para la prevención de la "formación de crema" es el control de la densidad de la fase dispersa y el medio dispersante así como el reducir la diferencia entre ellos, sin embargo este método no es aplica-

(1) SURFACTANTS. A comprehensive guide. Bibliografía anexa.

ble en casos especiales.

Como se muestra en la figura 1.18, la coalescencia de las gotitas líquidas ocurre por medio del contacto directo entre ellas cuando las moléculas presentes en la monocapa adsorbida entre las gotas floculantes se mueven sobre la superficie de tales gotas o se desorcen de la superficie debido a la compresión que existe entre éstas últimas.

Con el fin de prevenir la coalescencia, es necesaria una fuerte adsorbancia de las partículas. Las moléculas adsorbidas de emulsificante deben tener la afinidad suficiente hacia ambas fases líquidas, y la afinidad para una fase líquida o la otra no debe ser demasiado fuerte para reforzar la adsorbancia de la monocapa adsorbida.

La viscoelasticidad de la monocapa adsorbida auxilia también a prevenir la coalescencia de las gotitas líquidas. Es denominada "elasticidad superficial" y actúa de tal forma que la interfase no cambia con la turbulencia.

Aún si ocurre la "formación de crema" la solución retorna a su estado emulsificado original con agitación, no así con la floculación y coalescencia que cambian irreversiblemente dicho estado. Si ocurre la floculación, la solución no regresará a su estado emulsificado original con agitación, y la coalescencia ocurre generalmente después de la floculación cuando son usados tensoactivos de bajo peso molecular.

Es importante seleccionar el emulsificante más apropiado o bien el empleo de mezclas de emulsificantes. Este problema ha sido estudiado por muchos investigadores, como Clayton quien mencionó en su trabajo la idea del "balance hidrófilo-lipófilo (HLB)" de los emulsificantes y esta idea ha sido considerada también por otros investigadores, como Griffin de Atlas Chemical In-

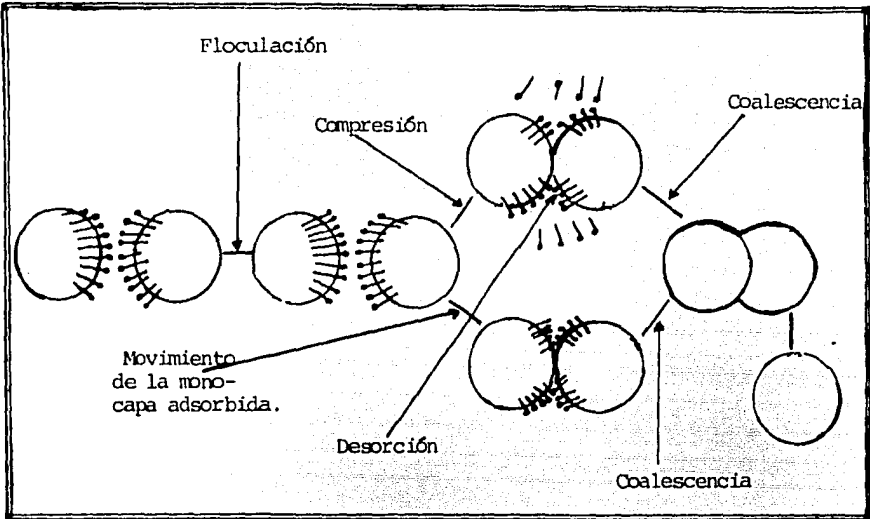


Figura 1.18 Modelo propuesto del proceso de coalescencia. (1)

dustries. (ICI Americas Inc) quien la representó cuantitativamente y posteriormente intentó establecer el método de selección de emulsificantes. En 1949 éste investigador propuso el concepto del número HLB, en base en los resultados de extensas pruebas de emulsificantes y cinco años más tarde reportó que el número HLB se muestra como una función del por ciento en peso del grupo hidrofílico de tensoactivos no-iónicos. El método HLB ha sido ampliamente aceptado en la industria.

El sistema HLB significa el balance hidrófilo-lipófilo y permite asignar un valor numérico al ingrediente o ingredientes que se desean emulsificar.

Todos los emulsificantes consisten de moléculas que contienen grupos hidrófilos y lipófilos, por tanto el HLB es una expresión que determina el balance del tamaño y fuerza de los grupos hidrófilos (afinidad hacia el agua o polares) de un determinado emulsificante, es decir, puede considerarse dicha expresión como un valor de la relativa atracción simultánea de un emulsificante-

(1) SURFACTANTS. A comprehensive guide. Bibliografía anexa.

para el agua y el aceite. El HLB depende de las características químicas y capacidad de ionización de la sustancia, así como de pH.

Los compuestos iónicos tienen por lo general altos valores en la escala de HLB siendo muy hidrofílicos a diferencia de aquéllos con valores bajos de HLB que son lipofílicos. Un emulsificante con bajo HLB tiende a formar emulsiones del tipo agua en aceite.

Existen diversas formas de determinar el HLB:

a) Para ésteres de ácidos grasos de alcoholes polihídricos:

$$\text{Número HLB} = 20 (1 - S/A)$$

Donde:

S.- Es el valor de saponificación del éster y A es el valor de neutralización del ácido graso.

b) Derivados del Tall oil, resinas, cera de abejas y lanolina:

$$\text{Número HLB} = (E + P/5)$$

Donde:

E.- Es el contenido (%) de grupo polioxietilénicos y P es el contenido (%) de alcohol polihídrico.

c) Grupos hidrofílicos que consisten solamente de grupos polioxietilénicos:

$$\text{Número HLB} = E/5$$

d) Mezcla de emulsificantes (A) y (B) que poseen un HLB_a y HLB_b respectivamente:

$$\text{Número HLB} = \frac{(W_a \times HLB_a) + (W_b \times HLB_b)}{W_a + W_b}$$

Donde:

W_a y W_b .- Son las fracciones peso de A y B respectivamente.

El proceso de ruptura de una emulsión que ha sido formada natural o artificialmente es conocido como "desemulsificación". Ya que las emulsiones son esencialmente inestables, pueden ser rotas y separadas en dos fases si son afectados algunos factores estabilizantes, por ejemplo, una emulsión es rota al remover los efectos del emulsificante los cuales causan el decremento en la tensión interfacial, al neutralizar las cargas eléctricas de las gotitas dispersas de líquido, al flotar o acelerar la velocidad de sedimentación de dichas gotas de líquido emulsificado y así sucesivamente. A continuación se describen cinco métodos típicos de desemulsificación:

1) Adición de sales inorgánicas.

Las emulsiones del tipo aceite en agua preparadas con tensoactivos de naturaleza iónica pueden ser rotas debido a la compresión de su doble monocapa eléctrica, el decremento en el potencial zeta y la formación de sales metálicas insolubles en agua cuando son adicionadas a ellas sales que contienen iones polivalentes contrarios. Adicionando la sal puede ser decrementado también el poder de hidratación de tensoactivos no-iónicos.

2) Cambios en la temperatura.

La fase de la emulsión preparada con tensoactivos no-iónicos es inestable alrededor de la temperatura de inversión de fase. Las emulsiones preparadas con tensoactivos iónicos se tornan inestables alrededor del punto de ebullición debido a la colisión severa que tiene lugar entre las partículas dispersas y también es rota por congelación debido a la desorción de agua hidratada con los tensoactivos. Cuando una emulsión es calentada y enfriada repetidas veces, se torna inestable y se acelera su velocidad de rompimiento.

3) Fuerza centrífuga

Cuando se le aplica una fuerza centrífuga a una determinada emulsión, es promovida la "formación de crema" de sus partículas dispersas y las fuerzas de impacto promueven la ruptura de la emulsión.

4) Filtración

Cuando la emulsión es filtrada utilizando un medio filtrante el cual humecta fácilmente la fase dispersa, la coalescencia ocurre a medida que las partículas dispersas adquieren humedad con el medio filtrante y se forma una membrana líquida.

5) Cambio en el HLB de Tensoactivos.

Cuando es estabilizada una emulsión usando un tensoactivo con un número apropiado de HLB, puede ser rota por la adición de un emulsificante que posea un valor de HLB totalmente diferente.

La desemulsificación se logra también por un decremento en la acción de los emulsificantes por medio de la adición de ácidos (cambios en el pH), la generación de un campo de corriente eléctrica contraria de alto voltaje, o la adición de sustancias tales como el etanol las cuales pueden disolver tensoactivos.

1.4.6. DISPERSION

La dispersión es empleada en muchas aplicaciones industriales y esta propiedad es especialmente importante en los materiales colorantes, caucho sintético y plásticos, cerámica, alimentos y cosméticos. Tanto en la emulsión como en la dispersión las partículas finamente divididas son dispersas en otro medio pero existen diferencias básicas entre ellas. En una emulsión, la polaridad de las dos fases es totalmente diferente, ya que la emulsión consiste generalmente de una combinación de una sustancia que posee una gran polaridad -

tal como el agua y otra la cual tiene una polaridad pequeña como el aceite. La suspensión es una dispersión de partículas sólidas en un líquido, las cuales no se disuelven en el mismo, y en este caso la polaridad tanto de la fase dispersa como del medio dispersante pueden ser similares, por ejemplo, una suspensión es preparada cuando es dispersado en agua un pigmento que posee una gran polaridad, o cuando un pigmento orgánico o latex es dispersado en aceite. El tamaño de la mayoría de las partículas en una emulsión es del orden de un micrón (M), pero el tamaño de las partículas contenidas en una suspensión es considerablemente diferente variando desde 10 milimicrones (MM) hasta 100 M. El peso específico de las partículas dispersas y el medio dispersante de una emulsión es casi el mismo, alrededor de 1.0. Sin embargo, sustancias que tienen un gran peso específico tales como ciertos pigmentos inorgánicos y polvos metálicos están comprendidas dentro de las suspensiones. Las partículas de emulsión tienen siempre una forma esférica, pero aquellas en suspensión tienen formas diversas, por ejemplo del tipo de barra o plato.

Las dispersiones usadas en la industria deben también ser estables, por lo cual el asentamiento o separación de las partículas suspendidas es prevenido en algunas ocasiones por medio de una pequeña floculación entre las partículas dispersas, siendo esto diferente de la técnica de estabilización de una emulsión. De esta forma, los tensoactivos que son usados efectivamente para la emulsificación tienen estructuras moleculares relativamente similares, pero aquéllos usados para la preparación de suspensiones comprenden diversos compuestos que tiene propiedades diferentes.

A continuación se explicará en forma breve el método de preparación de las dispersiones, la evaluación de su estabilidad, el tipo de dispersantes-

y la teoría de estabilización de dichas dispersiones.

-METODO DE PREPARACION DE DISPERSIONES

Existen dos métodos de preparación de dispersiones; uno es el método de condensación en el cual las partículas finamente divididas son preparadas a través de la condensación de iones o moléculas similares y el segundo es el método de dispersión en el cual grandes partículas son pulverizadas hasta que son finamente divididas.

En el método de condensación, la dispersión se forma bajo algunas condiciones cuando las moléculas o iones disueltos en el solvente forman sustancias insolubles y se separan de dicho solvente debido al decremento en solubilidad causado por la adición de solvente pobre o cambios en la temperatura o presión.

Por ejemplo, el carbonato de calcio precipitado se forma a través de la carbonatación de iones calcio disueltos en la suspensión de hidróxido de calcio con bióxido de carbono soplado dentro de la suspensión.

En el método de dispersión, ésta se prepara por la pulverización de agregados de la gran fase dispersa utilizando el pulverizador y dispersantes apropiados. Los ejemplos típicos son la pulverización de colorantes dispersos y la pulverización húmeda de aglomerados sólidos. El tamaño de las partículas formadas por este método se encuentra influenciado por el tipo de pulverizadores, las condiciones, el tipo de dispersantes y su concentración, ya que resulta muy importante el emplear la cantidad óptima de dispersantes.

Los pulverizadores típicos incluyen el molino de bolas, el molino coloidal y el molino de arena. Por ejemplo, colorantes dispersos son pulverizados normalmente en medio acuoso utilizando un molino de arena.

La pulverización debe ser hecha a una concentración en volumen del pigmento alta, pero la viscosidad de la suspensión se incrementa debido a la formación de las partículas finamente divididas. En este caso, la eficiencia de la pulverización se incrementa si la viscosidad de la suspensión es reducida por la adición de dispersantes, y en la pulverización de sustancias inorgánicas tales como carbonato de calcio de alta densidad, la eficiencia se incrementa si son empleados dispersantes tales como los poliacrilatos de sodio.

- ESTABILIDAD DE LA DISPERSION.

El asentamiento de las partículas puede ocurrir de dos formas diferentes, en la primera cada partícula puede asentarse independientemente y es denominada asentamiento libre mientras que en la segunda las partículas tienden a formar aglomerados consistiendo de un grupo de las mismas, denominada como asentamiento floculante. (Figura 1.19)

El tipo de acción de asentamiento es importante en términos de la estabilidad de la dispersión y la distribución del tamaño de partícula, siendo éstos dos tipos de asentamiento fácilmente distinguibles a partir de la apariencia de la dispersión.

Cuando ocurre el asentamiento libre, la fase transparente superior no aparece rápidamente aún cuando el asentamiento comience, y la dispersión continúa turbia como se muestra en la figura 1.19. En este caso, la fase turbia comienza a descender después de un cierto tiempo y la fase transparente aparece gradualmente desde la parte superior de la dispersión. La fase transparente gradualmente se mueve hacia la fase turbia y la frontera entre las fases no es clara, por lo cual la monocapa de sedimento aparece en el fondo-

y su altura se incrementa con el asentamiento de las partículas dispersas. Eventualmente, una monocapa de sedimento densa se forma.

Con el asentamiento floculante, la fase transparente superior aparece inmediatamente después de que comienza el asentamiento. La frontera clara entre las fases turbia y transparente se mueve hacia abajo gradualmente y su movimiento para al final del asentamiento por lo cual la monocapa de asentamiento no aparece en el fondo durante el proceso.

Con el fin de mantener la estabilidad de una suspensión, es necesario prevenir la floculación de las partículas sólidas debido a la colisión entre ellas, y es por ello que se emplean los dispersantes, los cuales juegan un papel importante. Estos materiales se adsorben en la superficie de las partículas sólidas, les proporcionan cargas eléctricas o un efecto de estabilización estérico y previenen la floculación. Los factores relacionados con la estabilidad de la suspensión son la concentración de los dispersantes, el efecto de los iones coexistentes, el efecto del pH de dicha suspensión y el efecto de la temperatura. "Dispersante" es el nombre genérico de los tensoactivos empleados donde es requerida una fuerte acción de dispersión, no obstante que aquellos tensoactivos los cuales tienen un efecto pequeño sobre la actividad en la interfase gas-líquido y un funcionamiento pobre en el decremento de la tensión superficial o formación de micelas pueden también ser denominados dispersantes si ellos cambian las propiedades de las interfases sólido-líquido y proporcionan también un efecto dispersante a la suspensión. La mayoría de los surfactantes tienen efecto dispersante pero sus aplicaciones son limitadas debido a que muchos de ellos lo poseen en forma insuficiente y tienen propiedades espumantes indeseables, además de poseer insuficientes propiedades de resistencia al calor, a la temperatura y a las aguas duras.

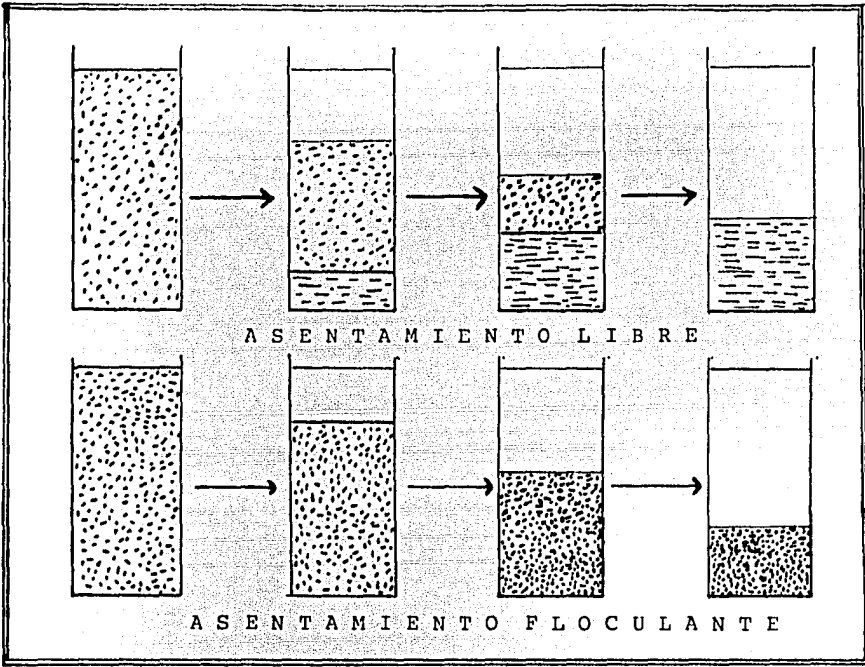


Figura 1.19 Tipos de asentamiento.

Los dispersantes que poseen una gran actividad superficial son generalmente empleados para aquellas partículas sólidas de naturaleza orgánica — las cuales no tienen la suficiente humectabilidad.

1.4.7. DETERGENCIA

Probablemente los detergentes son los productos con el mayor volumen de manufactura mediante el uso de tensoactivos y por esta razón, los tensoactivos son llamados detergentes con frecuencia. Esto es incorrecto, ya que los detergentes son formulados mediante el uso de compuestos denominados — "constructores" junto con agentes tensoactivos, donde la acción global de cada componente es necesaria para la limpieza.

En una formulación de un detergente, los tensoactivos contribuyen a las funciones de adsorción, decremento en la tensión superficial, humectación, emulsificación y dispersión, sin embargo el proceso de limpieza es muy complicado y todo el mecanismo involucrado no está esclarecido aún.

La limpieza se inicia con la humectación de los substratos (ropas, metales, etc.) con la solución de limpieza, y aún si una ropa manchada solo con aceite se coloca en agua, pudiera flotar sobre la superficie y no ser limpiada, ya que la humectación se lleva a cabo con el uso de tensoactivos. La mancha aceitosa adherida a la superficie es difícil de ser humectada con agua-adsorbida por agentes tensoactivos, ocurriendo la misma acción con substratos-hidrofóbicos los cuales no se humectan fácilmente. El mojado por extensión ocurre sobre la superficie de los substratos planos tales como platos y metales mientras que el mojado por inmersión se presenta con substratos porosos tales como textiles.

El proceso de remoción de manchas o "mugre" de los substratos es el más importante en la limpieza, y puede ser considerado como un proceso inverso de adhesión, que requiere cierta energía, la cual es proporcionada por las máquinas eléctricas de lavado, rociado de agua, ondas supersónicas, etc., y en el lavado manual esta energía se obtiene del ser humano. Si la premisa es que la energía es provista externamente, el papel del detergente es el remover manchas o suciedad de los substratos con facilidad, reduciendo así los requerimientos energéticos.

La remoción de "mugre" sólida es el mecanismo entendido con mayor precisión, y se explica totalmente por la interacción electrostática que se lleva a cabo. A continuación se representa la curva de energía potencial entre partículas de "mugre" y un substrato la cual muestra el mecanismo de remoción-

de dicha "mugre" en el estado sólido (figura 1.20).

Este mecanismo fué propuesto por Lange y de acuerdo con él, una partícula sólida P (con un nivel energético I) la cual estaba adherida al substrato S se separa de éste una distancia δ en la solución de limpieza y su nivel de energía cambia a II. Esto es llamado el paso I, el cual ocurre debido a la adsorción de agua y tensoactivos sobre el substrato y la partícula de mugre y no es necesaria alguna energía externa, ya que la distancia δ es muy pequeña y es muy similar en espesor con respecto a la monocapa de hidratación o la monocapa adsorbida de los tensoactivos.

En el siguiente proceso en el Paso 2, la partícula continúa separándose, moviéndose desde la distancia δ hasta una distancia infinitamente larga, hasta que se separa completamente del substrato (con un nivel de energía-III).

El cambio de energía requerido para los procesos Paso 1 y 2 también se representa en la figura 1.20 y la energía total requerida para separar completamente la partícula del substrato (A_w) es la suma de la energía A_1 en el Paso 1 y la energía A_2 en el Paso 2. A_1 ocurre realmente a través de la hidratación, adsorción, etc., pero A_2 debe provenir de un medio externo.

Cuando la carga superficial de las partículas de mugre se incrementa, es promovida su separación del substrato. Ya que las partículas de mugre y los substratos tienen usualmente una carga negativa en el agua, es una ayuda el promover un incremento en tal carga eléctrica. Los surfactantes aniónicos contenidos en los detergentes se adsorben sobre las superficies de partículas de mugre y substratos e incrementan su carga negativa, mientras que por el contrario, los surfactantes catiónicos remueven la carga negativa de las partículas, y a concentraciones más altas les propor-

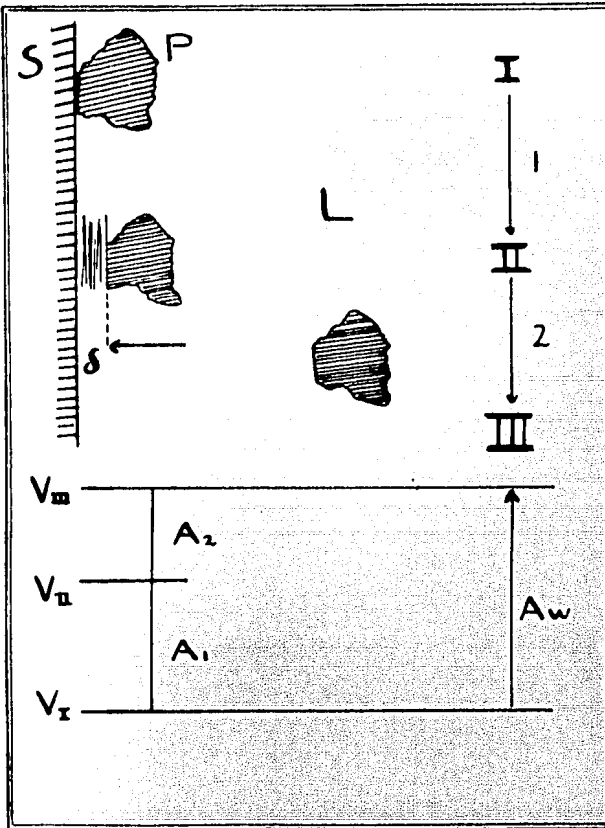


Figura 1.20
Remoción de una partícula P de un sustrato S en un líquido L . Diagrama de los correspondientes niveles de energía.

cionan una carga positiva. Esta es la razón por la cual los tensoactivos catiónicos no se emplean en detergentes.

El potencial de superficie de diversas partículas inorgánicas y substratos cambia con los valores del pH de las soluciones, y el potencial zeta se torna negativo hacia valores altos de pH. De acuerdo con esto, las soluciones alcalinas son convenientes para la limpieza y de aquí que los detergentes contengan compuestos alcalinos tales como el carbonato de sodio y el silicato de sodio, además de polímeros aniónicos como la carboximetil celulosa, los cuales se adsorben sobre las superficies de partículas o substratos y les proporcionan una carga negativa. Los detergentes caseros usualmente con-

tienen sulfato de sodio o una substancia similar, la cual contribuye al incremento en el poder limpiante al ser incrementada la cantidad de tensoactivos adsorbidos y decrementada la concentración micelar crítica.

El mecanismo de remoción de manchas o "mugre" líquidas, no se encuentra tan claramente definido y debido a que la mayoría de las manchas líquidas son principalmente aceitosas, es importante el considerar la humectación del aceite y sustrato con un medio acuoso. La figura 1.21 ilustra un aceite adherido a un sustrato y sumergido en agua. En el punto de contacto del aceite, agua y el sustrato, los tres tipos de tensión interfacial están balanceados, y éste balance se representa a continuación:

$$\gamma_{ws} = \gamma_{os} + \gamma_{wo} \cos \theta$$

Donde:

γ_{ws} , γ_{os} y γ_{wo} . Son las tensiones interfaciales entre el agua y el sustrato, el aceite y el sustrato, y el agua y el aceite respectivamente mientras que θ es el ángulo de contacto entre el aceite y el sustrato.

Cuando la mancha aceitosa adherida a un sustrato es inmersa en agua como se muestra, y se adiciona un agente tensoactivo, éste se adsorbe sobre las superficies de la mancha y el sustrato y se decrementan las tensiones interfaciales entre el agua y el sustrato (γ_{ws}) y agua y aceite (γ_{wo}). Debido a que el tensoactivo no puede entrar en la frontera formada entre la mancha de aceite y el sustrato, la tensión interfacial entre ellos es influenciada en forma muy pequeña por dicho agente.

Bajo estas condiciones, el punto de contacto del aceite, agua y el-

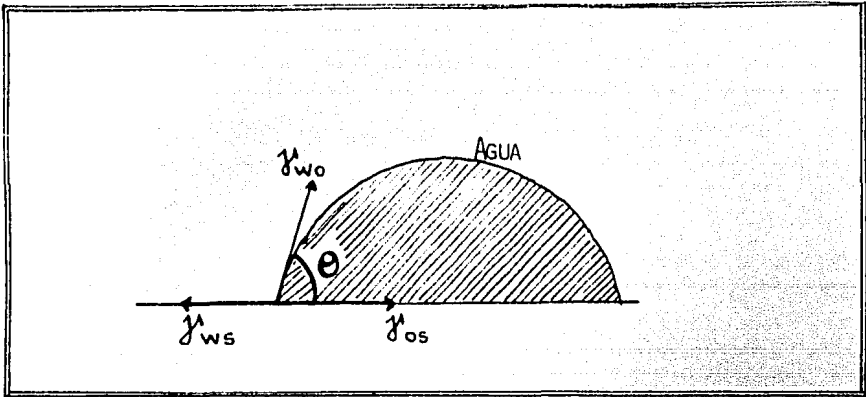


Figura 1.21 Adherencia de una mancha aceitosa dentro de un substrato en agua.

substrato es recorrido en la dirección de la mancha aceitosa por γ_{os} y como resultado, la forma de esta mancha tiende a convertirse en redonda (θ tiende a ser más grande).

Si este proceso de deformación llega a su límite, la gota de aceite cambia completamente a una esfera ($\theta = 180^\circ$) separándose del substrato, y la mancha de aceite puede ser removida sin energía proveniente del exterior. -- Aún si el proceso de deformación no se completa, el aceite puede separarse del substrato fácilmente si θ es mayor de 90° , y si θ es menor de 90° el aceite no se separa fácilmente (figura 1.22).

Los tensoactivos son los componentes principales de los detergentes y tienen diversas funciones. La primera función es la humectación del substrato con la solución de limpieza, la segunda es proporcionar una carga eléctrica a la mancha y substrato (o incrementar el potencial superficial) a través de la adsorción sobre su superficie, la tercera es la remoción de la mancha aceitosa y la cuarta es la emulsificación y dispersión de la mancha en la solución detergente y prevenir la redeposición.

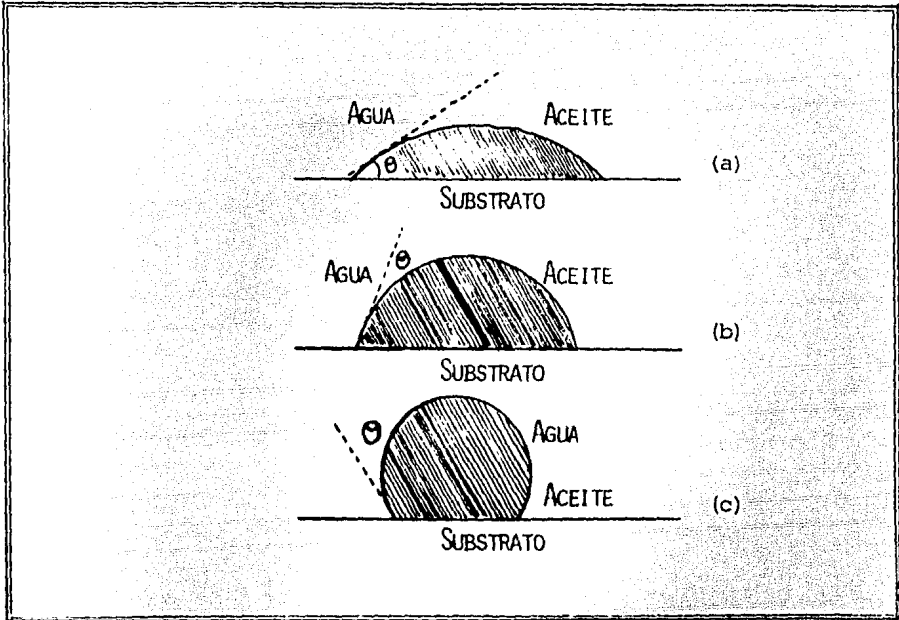


Figura 1.22 Diferentes etapas de la remoción de aceite de una fibra inmersa en agua.

1.4.8 ESPUMEO Y ANTIESPUMEO

El espumeo es uno de los fenómenos más característicos de las soluciones de tensoactivos, y mientras que no ocurre en el producto puro, se presenta algunas veces en la solución acuosa en la cual son disueltos tensoactivos o polímeros.

En ciertas ocasiones las espumas son deseables debido a su funcionalidad como en la flotación de minerales, agentes para el concreto o resinas de uretano, espumas para combatir el fuego, shampoos, pasta de dientes y crema de afeitar; sin embargo en ciertas ocasiones la espuma es un obstáculo -- que origina problemas en muchos procesos. La acción antiespumante es necesaria en aplicaciones tales como la limpieza y teñido de textiles, la diges-

ción de pulpa, polimerización por emulsión, pinturas, los procesos de fermentación y el tratamiento de aguas residuales.

Los tensoactivos tienen usualmente una alta propiedad espumante, especialmente los de carácter aniónico que tienen una cadena alquílica de 12 a 14 átomos de carbono, mientras que los no-iónicos producen menos espuma que los aniónicos. La tendencia espumante puede cambiar con el agua o temperatura.

La espuma se produce al ser agitada una solución acuosa de tensoactivos debido a la entrada del aire en la solución. Con el fin de obtener mucha espuma, el aire puede ser introducido a través de finos agujeros tal como el vidrio soplado, e inmediatamente después de la generación de la espuma, se forma alrededor de ésta una monocapa adsorbida de moléculas de tensoactivo con sus grupos hidrofóbicos orientados hacia el aire y con sus grupos hidrofílicos hacia la solución. Cuando dicha espuma asciende y alcanza la superficie, flota junto con una pequeña cantidad de la solución contenida en su película, y entonces la monocapa de moléculas de tensoactivo adsorbido sobre la superficie de la solución y la monocapa en la burbuja de espuma se orientan "cara a cara" como se observa en la Figura 1.23.

La propiedad espumante de una solución de tensoactivo depende en gran parte de la estructura química pero no tiene siempre una estrecha correlación con otras propiedades tales como la limpieza. Generalmente se piensa que el tensoactivo con mejor capacidad de limpieza es aquél que tiene una alta capacidad espumante pero realmente, los tensoactivos de naturaleza no-iónica con muy poco espumeo tienen mejor capacidad de limpieza que los aniónicos que tienen una capacidad de espumeo alta. Existen algunos tipos de no-iónicos los

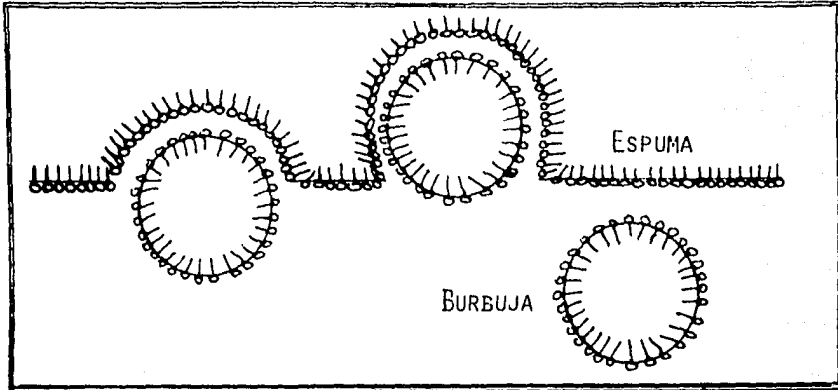


Figura 1.23 Modelo esquemático de producción de espuma.

cuales son especialmente bajos en la formación de espuma no obstante tengan una capacidad emulsificante superior, y son producidos por la introducción de tipos especiales de grupos hidrofóbicos dentro de sus moléculas.

La propiedad espumante de una solución de tensoactivo es evaluada por el método de agitación, el método de rotación y el método de burbujeo, pero en muchos casos es evaluada por cualquier método el cual es inventado por cada descubridor de acuerdo a sus propósitos.

La longitud de una cadena alifática de tensoactivos tiene un gran efecto sobre la propiedad espumante. Por ejemplo, el alquil bencen sulfonato de sodio que tiene una cadena alifática de 10 a 14 átomos de carbono, posee la más alta propiedad espumante.

La propiedad espumante de los tensoactivos no-iónicos es más baja que la de los tensoactivos aniónicos porque los grupos hidrofílicos de aquellos tienen una estructura grande y cada molécula no es capaz de arreglarse en el orden preciso sobre la superficie de la solución.

A su vez, la propiedad espumante de los tensoactivos no-iónicos del-

tipo óxido de etileno cambia con el número de grupos etoxi contenidos en sus moléculas. La propiedad espumante es muy baja cuando existe un número pequeño de grupos etoxi, y rápidamente aumenta cuando ese número está alrededor de 10. Sin embargo, decrece ligeramente cuando ese número excede de 10, como se ve en la Figura 1.24.

La propiedad espumante de los tensoactivos no-iónicos tiene una alta dependencia con respecto a la temperatura, ya que la mayor espuma es producida cuando la temperatura es ligeramente menor que el punto de enturbiamiento, y la espuma decrece cuando la temperatura se incrementa más, siendo probable que se deba al decremento en la concentración de las moléculas del tensoactivo de naturaleza no-iónica debido a la formación de micelas.

La espuma es producida por las soluciones de tensoactivo aún a bajas concentraciones, y es por esto que los tensoactivos frecuentemente causan problemas en el tratamiento de aguas residuales. El espumeo se presenta algunas veces en la manufactura del papel debido a dichos agentes surfactantes o a sustancias naturales las cuales tienen estructuras similares a los surfactantes. La agitación severa del agua puede originar espumeo si la concentración de los tensoactivos se encuentra en el orden de 10 ppm.

La espuma más alta en la solución de tensoactivo se presenta en su concentración por encima de la concentración micelar crítica. En otras palabras, las soluciones de tensoactivo generalmente muestran una alta propiedad espumante a concentraciones por encima de 10^{-4} mol/lit. ó 0.01 a 0.1% en peso.

La cadena lateral de un grupo alquilo también influye la propiedad espumante, pero no tanto como la longitud de dicho grupo. La propiedad

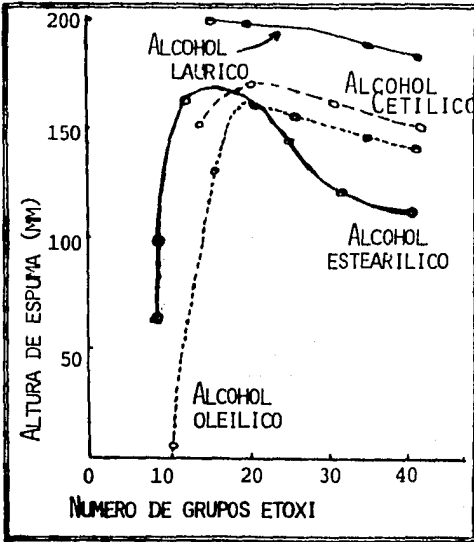


Figura 1.24 Altura de espuma contra el número de grupos etoxi en tensoactivos no iónicos del tipo Eter Alcohol. (60°C, Concentración del tensoactivo: 0.25%, 300 ppm, agua dura). (1)

espumante es influenciada además por la posición del grupo hidrofílico dentro de unas moléculas de tensoactivo, ya que un tensoactivo el cual tiene el grupo hidrófilo al final de sus moléculas produce más espuma a una concentración baja que uno el cual tiene el grupo hidrófilo en el centro de su molécula. Sin embargo, la capacidad espumante no siempre se incrementa con concentraciones altas.

Las propiedades de muchos tensoactivos aniónicos están influenciadas por la calidad del agua, ya que como es sabido, el volumen de la espuma jabonosa decrece en el agua dura y el jabón no puede actuar bien como un tensoactivo. Esto es debido a la precipitación de jabón metálico el cual se forma por la reacción cuantitativa entre el jabón y los iones calcio en el agua dura. El volumen de espuma producido por alquil bencen sulfonatos, alquil sulfatos y α -olefinsulfonatos también disminuye en el agua dura, resultando mayor el efecto de ésta para los tensoactivos que tienen largos grupos alquílicos y menor para aquéllos que tienen grupos alquílicos cortos. Por otra parte, los alquil eter sulfatos tienen una alta propiedad espumante y no pierden su actividad superficial en el agua dura.

(1) SURFACTANTS. A comprehensive guide. Bibliografía anexa.

La dureza del agua tiene un efecto menor sobre la propiedad espumante de tensoactivos no-iónicos respecto a los iónicos.

Ciertas sustancias en solución pueden estabilizar la espuma y otros prevenir su formación, resultando importante la elección de aditivos apropiados para controlar las propiedades espumantes de detergentes y shampoos, y para obtener fuertes espumas en agentes que retienen el aire en el concreto y yeso. Estas sustancias, las cuales son adicionadas para formar espumas muy estables son llamadas "promotores de espuma".

Cuando la viscosidad de la solución de tensoactivo se incrementa, la estabilidad de la espuma también se incrementa. Los polímeros solubles en agua tales como la goma arábiga y metil celulosa son buenos agentes espesantes, y las sustancias las cuales incrementan la viscosidad superficial de soluciones de tensoactivo son usadas también como promotores de espuma. El ejemplo más típico de éste tipo es la combinación de la solución acuosa del laurilsulfato de sodio y el alcohol láurico, ya que no obstante que la viscosidad superficial de la solución del laurilsulfato de sodio por sí solo es baja y la estabilidad de sus espumas es pobre, esta viscosidad superficial se incrementa en gran medida y la estabilidad de las espumas también mejora si una pequeña cantidad del alcohol láurico es adicionada.

Los compuestos que tienen largas cadenas de hidrocarburos pueden actuar como estabilizadores de espuma debido a que dichas cadenas se orientan hacia la monocapa adsorbida de tensoactivos, y una nueva estructura de alta viscosidad se forma sobre la superficie.

El espumeo es una propiedad característica de los tensoactivos, pe-

ro en muchos casos no es deseada. Los problemas originados por el espumeo de tensoactivos o sustancias naturales de superficie activa pueden ser prevenidos mediante el uso de agentes antiespumantes.

Existen dos tipos de agentes antiespumantes, los rompedores de espuma y los inhibidores de espuma. Los rompedores de espuma actúan desvaneciéndola o esparciéndola sobre la superficie y los inhibidores de espuma se adicionan a la solución con tal de prevenir su formación, por lo que un buen rompedor de espuma no es siempre un buen inhibidor y viceversa.

Las sustancias de baja viscosidad e insolubles en agua tales como alcoholes grasos, ésteres de ácidos grasos, ésteres de fosfatos o emulsiones aceitosas de silicón son usados frecuentemente como rompedores de espuma. Las amidas de ácidos grasos, jabones metálicos, alcoholes grasos y aductos de óxido de propileno de ácidos grasos son usados frecuentemente como inhibidores de espuma. No obstante que estas sustancias son sólidos o líquidos insolubles en agua, reducen la fuerza cohesiva entre las moléculas y la elasticidad superficial, haciendo la espuma inestable.

Las características generales de las sustancias que pueden ser usadas como agentes antiespumantes son las siguientes:

- a) Líquidos aceitosos insolubles en agua o polvos hidrofóbicos no humectables.
- b) Líquidos de baja viscosidad en el caso de los rompedores de espuma.
- c) Facilidad de formación de emulsiones y dispersiones en agua.

Con el fin de proveer estas características, el agente antiespumante

te consiste generalmente de un débil grupo polar y un gran grupo no-polar. Por otro lado, el aceite de silicón no tiene un grupo polar y es usado también como un agente antiespumante, pero su efecto no es totalmente logrado a menos que sea emulsificado con un tensoactivo.

1.4.9 Antifricción

La antifricción (o decremento de la fricción) es realmente el mismo fenómeno que la lubricación y en algunas aplicaciones tales como en los textiles, es sinónima con el suavizado. Su rango de aplicación es muy amplio, incluyendo la lubricación y suavizado de textiles y ropas, en el prensado, corte y estiramiento en el trabajo de metales, en la lubricación de máquinas de combustión interna como un ejemplo de medios no-acuosos y así sucesivamente.

La fricción que se presenta entre las sustancias a las cuales un lubricante (un tensoactivo o su mezcla con aceite) no se adhiere es llamada "fricción seca" la cual se representa por la siguiente ecuación:

$$f = \mu R$$

donde:

f es la fricción, μ es el coeficiente de fricción y R es el peso o carga.

Quando μ es una constante en la ecuación anterior, se observan los siguientes hechos:

- 1) La fricción es proporcional al peso y no es influenciada por el área de contacto aparente.

- 2) La fricción no está relacionada a la velocidad relativa.
- 3) La fricción estática es mayor que la fricción cinética.

Estas reglas son aplicables al metal.

La teoría de la adhesión se relaciona con la de la fricción. Las conexiones de superficies desiguales entre dos substancias son eliminadas a través del contacto de tales superficies y la adhesión se presenta debido a su presión. Otros factores, los cuales originan adhesión son:

- 1) Corte en el área de adhesión
- 2) Movimiento arriba y abajo del área desigual
- 3) Formación de rayas
- 4) Generación de carga eléctrica

Si un lubricante está presente ocurren los siguientes fenómenos:

- 1) El esfuerzo de corte en el área de adhesión decrece debido a la película aceitosa sobre la superficie.
- 2) Un decremento en la fricción frontera y la aparición de la lubricación del fluido causada por un lubricante.

El esfuerzo de corte se representa por la siguiente ecuación de acuerdo a la teoría de la adhesión:

$$f = sA$$

donde:

s - Es el esfuerzo de corte y A es el área de contacto directo.

Cuando existe un lubricante en la interfase entre dos substancias, la lubricación del fluido o lubricación frontera ocurre basada sobre el espesor de la película aceitosa existente en dicha interfase.

En la lubricación del fluido, la viscosidad del lubricante está direc

tamente relacionada con la fricción y la controla. Cuando la película aceitosa se hace más delgada, la fricción no está influenciada por la viscosidad del lubricante, sino por las propiedades físicas de las moléculas del mismo las cuales forman la película frontera.

La adsorción desde su solución y el arreglo molecular de los Tensoactivos sobre la superficie de una substancia son observadas en el caso de la antifricción por tensoactivos. En las aplicaciones prácticas, los tensoactivos no son usados solos para este propósito, sino ellos son usados usualmente junto con ácidos grasos, alcoholes grasos, amidas de ácidos grasos, grasas, ceras y otros compuestos que contienen fósforo, azufre, nitrógeno, cloro, etc. y el análisis de tales substancias es muy complicado. Se considera que el corte de la película de adsorción de los lubricantes es originado por los fenómenos siguientes:

- a) Floculación de lado a lado entre las moléculas en la película aceitosa adsorbida sobre la superficie de fricción de las substancias.
- b) Adsorción del final de las moléculas del tensoactivo sobre la superficie de fricción de las substancias.
- c) Energía superficial o esfuerzo de corte del exterior de la película de adsorción.

Los tensoactivos apropiados son los hidrocarburos de larga cadena-recta que tienen los grupos activos tales como el grupo carboxilo y el grupo amido al final de sus cadenas. La figura 1.25 muestra la relación entre el número de carbonos de los tensoactivos y su coeficiente de fricción cinético contra la película de tereftalato de polietileno.

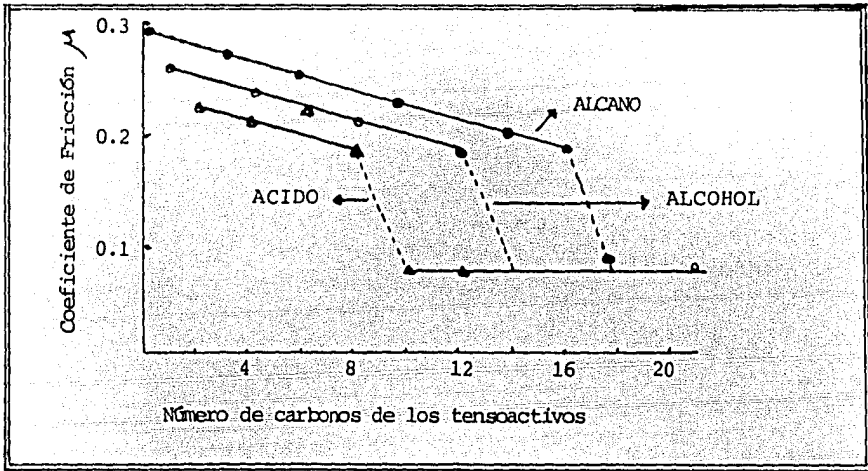


Fig. 1.25 Coeficiente húmedo de fricción de la película de Tereftalato de polietileno (1)

Como se muestra en esta figura, el coeficiente de fricción usualmente decrece con el incremento en el número de carbonos de los tensoactivos y se alcanza un valor marginal del coeficiente en un número de carbonos pequeño - cuando la polaridad de los tensoactivos es grande.

1.4.10 Agentes Antiestáticos

Las ropas hechas con fibras sintéticas y las botellas de plástico - - desarrollan cargas estáticas con mucha facilidad y al ocurrir esto, las prendas se adhieren al cuerpo humano y las botellas atraen polvos y pelusa. El polvo que se impregna en la superficie de discos fonográficos frecuentemente es difícil de ser removido, aún con un trapo limpio y en la producción de - textiles y películas de impresión se originan muchos problemas debido a la - presencia de cargas electrostáticas.

La electricidad estática es aquella la cual está cargada sobre mate-

(1) SURFACTANIS. A comprehensive guide. Bibliografía anexa.

riales que tienen una electroconductividad muy pequeña, y esta carga eléctrica puede permanecer invariable por un cierto tiempo. Las fibras sintéticas y plásticos son buenos materiales aislantes debido a su muy baja electroconductividad y la electricidad estática generada en tales superficies no fluye fuera de estos materiales.

La regularidad de las cargas positivas o negativas en diversos materiales tiene una explicación. Cuando dos clases de materiales hacen contacto - uno con el otro con fricción entre ellos, una parte de los electrones los cuales han pertenecido a cada material cambian de naturaleza. Cuando son separados dichos materiales, aquél que tiene electrones extras se carga en forma negativa y el material que tiene insuficientes electrones se carga positivamente, debido a la diferencia de la aceptabilidad de electrones entre ellos ocurriendo de ésta manera la electrificación. Sin embargo, las cargas eléctricas son pequeñas en este caso, obteniéndose una carga mayor si ambos materiales hacen contacto en muchos puntos.

La cantidad de carga eléctrica es también afectada por la temperatura y la humedad. Muchos materiales aislantes tienen cargas eléctricas mayores a bajas temperaturas y en presencia de una humedad baja, puesto que la electricidad estática no fluye bien cuando existe una gran resistencia eléctrica sobre la superficie de materiales aislantes bajo tales condiciones.

La resistividad eléctrica es un indicador del grado de electrificación de los polímeros los cuales son materiales puros de fibras sintéticas, plásticos y caucho.

Aquellos polímeros que poseen una gran resistividad eléctrica son fácilmente electrificados debido a su mayor propiedad aislante, y el grado de

electrificación depende en gran medida del tipo de los materiales, como es el caso de los textiles.

Existen dos métodos para prevenir la electrificación. Uno es el de conferir electroconductividad a los polímeros mezclándolos con polvos metálicos electroconductivos. Existen muchas restricciones a éste método debido al requerimiento de cantidades relativamente grandes de polvos, el color resultante y el efecto de los polvos sobre las propiedades físicas de los polímeros, pero a su vez presenta la gran ventaja de que el efecto antiestático continúa semipermanentemente y no es afectado por la temperatura y humedad. Este método es usado principalmente en la producción de resinas electroconductivas y partes eléctricas tales como electrodos y condensadores.

El otro método de prevención de la electrificación es el mezclar de -- 0.1 a 0.5% aproximadamente de sustancias que muestran conductividad iónica -- en la presencia de agua, tales como los tensoactivos dentro de los polímeros, o recubrir la superficie de dichos polímeros con tales sustancias. Este método es ampliamente usado en muchas industrias ya que la apariencia y las propiedades físicas de los polímeros no son muy afectadas, pero sus limitantes -- son la insuficiente durabilidad y la pérdida de efectividad a baja temperatura.

El efecto antiestático de los tensoactivos se lleva a cabo en la superficie de los polímeros y el agente antiestático mezclado continúa emigrando a dicha superficie con el paso del tiempo, absorbiendo sus grupos hidrofílicos -- humedad de la atmósfera. De esta forma, la electroconductividad de la superficie se incrementa y el efecto antiestático es logrado, aunque existen -- otros factores para que los tensoactivos cumplan bien su función. Si el agente antiestático emigra demasiado rápido a la superficie, el efecto no se man-

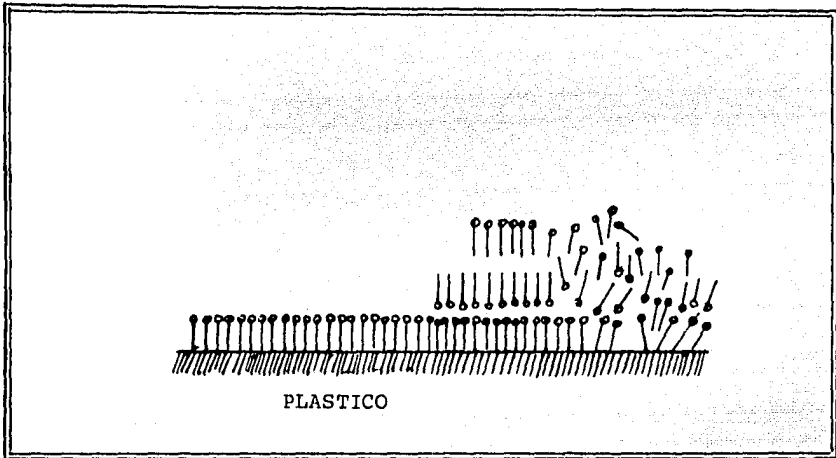


Fig. 1.26 Arreglo de las moléculas del agente antiestático sobre la superficie del plástico.

tiene y por el contrario, si se mueve demasiado lento, no alcanzará la superficie el suficiente tensoactivo y el efecto será ligero. También el agente antiestático debe ser compatible con los polímeros.

Los tensoactivos efectivos varían con el tipo de polímeros. Debido a que los polímeros que tienen alta resistividad eléctrica tienen una polaridad pequeña, el tensoactivo compatible debe tener grandes grupos hidrofóbicos. Por otro lado, el grupo hidrófilo de dicho tensoactivo debe ser grande (fuerte) en cierta medida, con el fin de que el agente antiestático pueda emigrar a la superficie a una velocidad moderada y lograr el efecto antiestático. Los grupos hidrofóbicos recomendados para este fin son grupos alquilo que tienen de 12 a 20 átomos de carbono y los grupos hidrofílicos efectivos son los N, N bis (2 hidroxietil amina), glicerina y cadenas de sorbitán y polioxietilénicas que tienen un menor grado de condensación.

Cuando los polímeros son fácilmente electrificados, la superficie de las películas hechas de tales polímeros es difícil de humectar debido a su propiedad hidrofóbica y se forman en ella finas gotitas de agua. Los inver-

naderos hechos de películas de cloruro de polivinilo y otras películas plásticas hechas de polietileno, copolímero de acetato de vinilo-etileno y cloruro de polivinilo se cubren de niebla cuando se enfrían.

Con el fin de prevenir este fenómeno, los tensoactivos que actúan como agentes antiniebla son mezclados dentro de las películas y emigran a la superficie de la película con el paso del tiempo e igualmente rocían la humedad sobre la superficie. Este fenómeno ocurre basado sobre el mecanismo similar al efecto antiestático de los tensoactivos, y aquéllos que poseen los grupos hidrofílicos mayores son más efectivos como agentes antiniebla que como antiestáticos. La figura 1.26 ilustra el arreglo de las moléculas de tensoactivo sobre la superficie de los polímeros cuando muestran un efecto antiestático o antiniebla.

CAPITULO II

LOS DIFERENTES TIPOS DE AGENTES TENSOACTIVOS

Según su naturaleza polar y sus propiedades fisicoquímicas, los agentes tensoactivos se clasifican en iónicos y no iónicos y a su vez los tensoactivos-iónicos se clasifican en catiónicos y en aniónicos. A continuación se describirán las bases de esta clasificación y las propiedades generales de dichos materiales.

2.1. AGENTES TENSOACTIVOS CATIONICOS

Se dice que los agentes tensoactivos son de naturaleza catiónica cuando al ionizarse en solución ya sea total o parcialmente su porción iónica tensoactiva tiene una carga positiva.

El término "Tensoactivos catiónicos" se refiere en general a aquellos - compuestos que contienen por lo menos una cadena de 8 a 22 átomos de carbono, - saturada o insaturada, derivada de un ácido graso o de un derivado petroquímico y un átomo de nitrógeno cargado positivamente y en donde comúnmente su anión -- suele ser del tipo:

Cloruro Cl (-), Bromuro Br (-), Oxhidrilo (OH -) o Sulfato (SO_4^-)

Sin embargo, pueden ser producidos un gran número de tensoactivos-catiónicos al variar la longitud de la cadena hidrocarbonada, el grado de saturación de dicha cadena, el número de las cadenas unidas al átomo de nitrógeno, el tipo de cadena alquílica (desde eter-aminas hasta alcoholes), el número de grupos nitrogenados (mono, di, tri, tetra, poliaminas), la naturaleza del anión, y la estructura del grupo nitrogenado (iminas, imidazolinas, amidoaminas, etc.), con - lo cual se obtienen un gran número de materiales con diferente solubilidad, - -

reactividad, balance hidrófilo- lipófilo, etc.

Sus propiedades físicas son las siguientes:

a) Poder hidrofóbico

La cadena hidrocarbonada les confiere un elevado poder hidrófobo, que aumenta con la longitud de la cadena. Generalmente, la cadena hidrocarbonada con tiene de 8 a 18 átomos de carbono.

b) Polaridad

Se encuentra en su estructura el grupo polar $-NH_2$, el cual posee -- una gran afinidad por las superficies cuando se convierte en el catión $-NH_3^+$.

c) Solubilidad

Las aminas grasas alifáticas son insolubles en agua y solubles en sol ventos orgánicos tales como: isopropanol, benceno, etc. Su solubilidad en agua- disminuye con el grado de insaturación y aumenta con el grado de etoxilación.

d) Toxicidad

Debido a que son bases orgánicas libres, las aminas y diaminas presen- tan una acción nociva sobre la piel. En caso de contacto directo debe lavarse la parte afectada con vinagre o una solución diluida de ácido acético (1-2%).

e) Propiedades

Una de las características más importantes de los tensoactivos catióni- cos es su marcada tendencia a adsorberse sobre las superficies formando un re- cubrimiento hidrófobo protector evitando al máximo los puntos de contacto, impi- diendo posteriores intercambios de humedad y actuando de forma ilimitada en el - tiempo. Dicha característica los diferencia de los tensoactivos aniónicos y no- iónicos y existe respecto a casi todos los cuerpos sólidos. Pueden mencionarse- materiales a modo de ejemplo en donde los compuestos catiónicos se fijan selecti- vamente;

Proteínas : Lana, cabellos, cuero

Celulosa : Madera, papel, algodón y lino

Fibras sintéticas : Poliacrílicas a base de poliéster, poliamídicas de acetato y rayón, plásticos deformables y filmógenos, como polietileno, acetato de polivinilo, cloruro de polivinilo, resinas fenólicas y de urea, así como copolímeros.

Silicatos: Cuarzo, vidrio, arena, además de carbonato cálcico y otras piedras, materiales básicos y ácidos de la más diversa naturaleza, como pigmentos, metales y sales potásicas.

Esta característica de adsorción de los tensoactivos catiónicos en su propiedad predominante, la cual permite diversas aplicaciones en las que los materiales aniónicos no proporcionan buenos resultados. La superficie de los más diversos materiales puede ser convertida en hidrófoba o bien hidrófila mediante el empleo de un determinado compuesto catiónico.

Los tensoactivos catiónicos orientan la estructura cristalina hacia formas menos coherentes, y provocan la formación de cristales más finos debilitando los puentes salinos. Debido a todo esto, pueden utilizarse como antiestáticos, agentes para el tratamiento posterior de ropa blanca, suavizantes, productos de avivado, hidrofugación y deshidratación, humectantes para aceites, agentes auxiliares y rehumectantes, aditivos para baños de hilatura, agentes de flotación, antiaglomerantes para proporcionar fluencia a sales, productos anticorrosivos para preparaciones oleosas y acuosas y para sistemas de vapor, inhibidores de corrosión, adhesivos y humectantes para alquitranes, betunes y betunes en emulsión, aditivos -

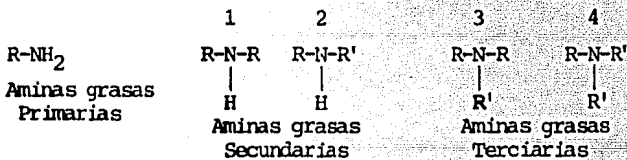
en pinturas, barnices, adhesivos y dispersiones, además de emulgentes, aditivos para lubricantes, productos para fijar colorantes, bactericidas, desinfectantes, cosméticos capilares, agentes para el tratamiento posterior del cabello, agentes auxiliares para cueros, textiles, tintura y lavado así como en la industria metalúrgica y del caucho.

La clasificación principal de los agentes tensoactivos catiónicos es la siguiente:

- 1 - Aminas grasas
- 2 - Sales cuaternarias de amonio
- 3 - Sales de aminas grasas

2.1.1 Aminas grasas

Este tipo de aminas tienen cualquiera de las siguientes estructuras:



En donde:

R representa un radical alquilo, generalmente de 8 a 22 átomos de carbono de cadena saturada o insaturada y R' representa un radical metilo. Las aminas grasas secundarias pueden ser del tipo dialquilamina (1), o del tipo alquil metil amina (2), y las aminas grasas terciarias pueden ser del tipo dialquil metil amina (3), o bien del tipo alquil dimetil amina (4).

Las aminas grasas primarias más importantes son:

Dodecil amina (conocida también como cocoil o lauril amina)

Tetradecilamina (conocida también como miristil amina)

Hexadecilamina (conocida también como palmitil amina)

Octadecilamina (conocida también como estearil, oleil o sebo amina, de pendiendo del grado de saturación de su cadena alquílica)

Eicocil amina

Estas aminas primarias se utilizan como materias primas para la obtención subsecuente de aminas secundarias, terciarias, diaminas y poliaminas, aminas y diaminas etoxiladas, sales de aminas y las sales de amonio cuaternario.

Las aminas grasas secundarias más importantes son:

Dicoco amina

Diestearil amina

Metil estearil amina

Las aminas grasas terciarias más empleadas en la industria son:

Dimetil dodecil amina

Dimetil hexadecil amina

Dimetil estearil amina

Metil diestearil amina

Las aminas terciarias son la fuente directa de fabricación de las sales cuaternarias de amonio.

2.1.2 Sales cuaternarias de Amonio

Los cuaternarios de amonio representan un grupo muy importante de los tensoactivos catiónicos por su extenso rango de aplicación, principalmente en las industrias textil, cosmética, de limpieza y petrolera.

En la industria de limpieza su uso más frecuente es el de agentes germicidas, bactericidas y esporicidas y debido a estas características se emplean en la formulación de desinfectantes para instrumental quirúrgico, pisos de hospitales, quirófanos y escuelas, en equipo de proceso de alimentos, pisos de establos y lecherías, y en formulaciones para el aseo de las manos de cirujanos, gotas nasales y oftálmicas.

En la industria textil su empleo más común es el de agentes suavizantes,

antiestáticos y auxiliares en el teñido de fibras sintéticas (de acrílico principalmente).

Los cuaternarios de amonio más importantes son:

Cloruro de Dimetil Bencil Cocoil Amonio

Cloruro de Dimetil Diestearil Amonio

Cloruro de Palmitil Trimetil Amonio

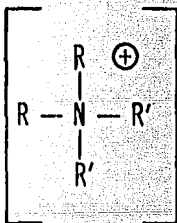
Cloruro de Estearil Trimetil Amonio

Cloruro de Oleil Dimetil Bencil Amonio

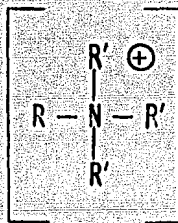
Cloruro de Estearil Dimetil Bencil Amonio

Cloruro de Dimetil Dicocoil Amonio

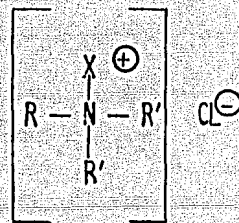
Sus estructuras son:



Cloruro de alquil dimetil amonio



Cloruro de alquil Trimetil amonio




Cloruro de alquil dimetil bencil amonio

En donde:

R = Cadena alquímica de 12 a 20 átomos de carbono aproximadamente

R' = Radical metilo

X =  (Radical bencilo)

2.1.3. Sales de Aminas Grasas.

Las sales de las aminas grasas se obtienen al hacer reaccionar las

aminas grasas primarias con ácido acético, benzoico, benzosulfónico y muchos otros ácidos orgánicos. Dichas sales se disuelven en agua con mayor facilidad que las Aminoácidos por sí solas, las cuales son insolubles en medio acuoso. Las sales orgánicas se obtienen vertiendo la cantidad equivalente de ácido en la amina grasa líquida calentada a 60°C aproximadamente, removiendo lentamente al mismo tiempo y vigilando que no se exceda esta temperatura, para que no se formen amidas.

Las sales orgánicas más conocidas de las aminas grasas son los acetatos los cuales se disuelven o se dispersan bien en agua, siendo muy solubles en los disolventes orgánicos.

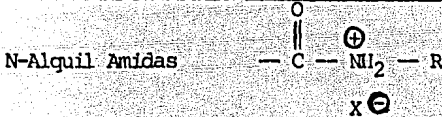
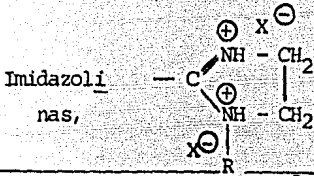
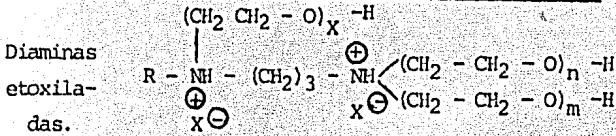
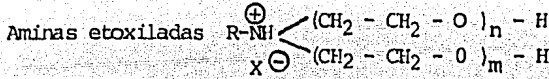
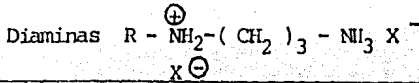
Para lograr una solubilidad máxima en agua, es conveniente utilizar para la neutralización de las aminas grasas una mezcla de diversos ácidos. Las sales de los ácidos hidrocarboxílicos son extraordinariamente hidrosolubles.

Si se emplean ácidos carboxílicos de mayor peso molecular que el ácido acético, la solubilidad en agua de las sales resultantes disminuye al aumentar la longitud de la cadena de dichos ácidos, aumentando la solubilidad en disolventes. Los oleatos y estearatos de las aminas grasas no se disuelven en agua pero sí en aceites y grasas.

Las principales sales de aminas grasas son:

- Acetatos de aminas grasas de coco
- Acetatos de aminas grasas de sebo
- Acetatos de aminas grasas de sebo hidrogenado
- Acetatos de aminas oleicas
- Oleatos de aminas grasas de coco
- Dioleatos de diaminas grasas de sebo

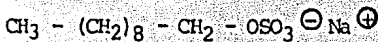
Existe una gran diversidad de tensoactivos catiónicos derivados de los tres principales grupos mencionados anteriormente. Se mencionan a continuación:



y a su vez, de estos compuestos se genera otra serie de compuestos, tales como las aminas etoxiladas y cuaternizadas, las sales de diaminas, etc.

2.2. AGENTES TENSOACTIVOS ANIONICOS

Los agentes tensoactivos aniónicos son aquellos que en solución se ionizan y el grupo hidrófilo queda cargado negativamente, siendo el catión un ion metálico tal como el sodio o el potasio. Ejemplo:



Las principales propiedades físicas de los tensoactivos aniónicos son las siguientes:

a) Poder hidrófobo - Depende de la naturaleza y longitud de la cadena hidrocarbonada (alquílica, alquilbencénica, alquilnafténica, etc.)

b) Polaridad - Es influenciada por el número y la posición de los grupos hidrófobos.

c) Solubilidad - Solubles en agua e insolubles en la mayoría de los solventes orgánicos.

La solubilidad se incrementa al aumentar el número de grupos polares y al disminuir la longitud de la cadena hidrocarbonada.

d) Toxicidad - Relativamente es muy pequeña, con excepción de un ligero poder irritante sobre las mucosas de la nariz.

Los tensoactivos aniónicos, según su constitución química, se dividen en alifáticos y aromáticos.

2.2.1 COMPUESTOS ANIONICOS ALIFATICOS

Existe una gran diversidad de compuestos aniónicos alifáticos. Los más importantes se mencionan a continuación.

1) Alquilsulfatos. Se clasifican en normales y modificados.

Ejemplos:

Normal - Alquilsulfato de Sodio



Modificado - Alquil etersulfato de sodio



Los sulfatos de alcoholes grasos se dividen en normales y modificados o etersulfatos y su campo de aplicación se encuentra principalmente en el área cosmética; contienen de 2 a 3 moléculas de óxido de etileno en la porción molecular hidrosolubilizante.

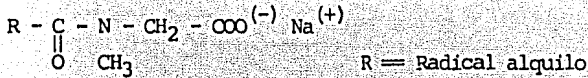
Los sulfatos normales de alcoholes grasos poseen un excelente poder-espumante y su uso más amplio está en el área del lavado para alfombras y tapicería.

Las diferencias principales entre los sulfatos normales y los modificados son la excelente estabilidad frente a la dureza del agua, su mejor poder dispersante y mejor tolerancia cutánea de estos últimos.

2) Productos de condensación de los ácidos grasos.

En este grupo pueden citarse como componentes principales:

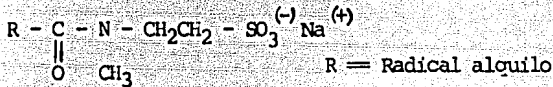
a) Sarcosinatos de ácidos grasos



b) Esteres de ácidos grasos con ácidos alquil-sulfónicos. Ejemplo:
Laurilsulfoacetato de Sodio

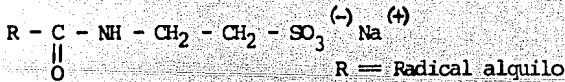


c) Metil Tauridas de ácidos grasos



Las metil tauridas de los ácidos grasos poseen excelentes propiedades que les permite su aplicación en procesos textiles donde se desea trabajar con un solo detergente que produzca efectos óptimos.

d) Tauridas de ácidos grasos

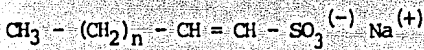


3) Alquilsulfonatos: Dentro de esta división existen 2 grupos principales que son:

a) Alcansulfonatos. Ejemplo:

$$C_{12}H_{25} - \overset{C_2H_5}{\text{CH}} - SO_3^{(-)} Na^{(+)}$$

b) Olefinsulfonatos. Ejemplo:



Los alquil sulfonatos representan el grupo más importante de los tensoactivos de naturaleza aniónica ya que representan aproximadamente un 70% del mercado total de los aniónicos. Son muy buenas sus características de detergen-

cia, poder humectante, poder espumante, etc. pero su precio los hace prohibitivos para usarse en procesos comunes dentro de la Industria Textil y su área más importante es la de cosmética y productos de limpieza finos.

Los alcansulfonatos tienen características de biodegradabilidad, las cuales cumplen con las normas legales que exigen diferentes dependencias mundiales que luchan contra la contaminación ambiental.

La característica principal de los olefinsulfonatos es su alta estabilidad frente a los ácidos, lo cual los hace idóneos para la formulación de detergentes para sanitarios y en el área de emulsiones para la industria de la construcción.

4) Ácidos carboxílicos de acilamina



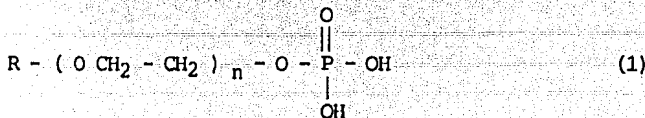
5) Ácidos carboxílicos de alquilsulfonamidas



Su mayor área de aplicación se encuentra en la industria de los metales, donde se usan como emulsionantes y anticorrosivos

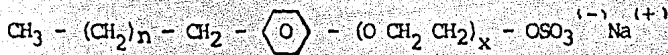
6) Esteres de ácido fosfórico

En éste grupo existen 3 posibilidades según la configuración química de los productos que se obtienen a partir del ácido ortofosfórico.



Otro tipo de productos que se encuentran dentro del grupo de los tensoactivos aniónicos son los alquil bencen eter sulfatos.

Un ejemplo lo tenemos con el alquil bencen eter sulfato de sodio:



También se conocen los siguientes agentes tensoactivos:

Alquilbencen sulfonamidas de ácidos carboxílicos

Alquilbencenos de ácidos sulfónicos

De estos 3 últimos tipos los alquilbencen eter sulfatos son los de mayor importancia por su aplicación en la industria textil en donde se emplean como bases detergentes.

Las alquil bencen sulfonamidas de ácidos carboxílicos son usadas ampliamente como anticorrosivos y los alquil bencen de ácidos sulfónicos son usados - como agentes emulsionantes para la elaboración de productos biocidas.

2.3 AGENTES TENSOACTIVOS NO-IONICOS

Los tensoactivos no-iónicos son generalmente derivados oxietilenados y oxipropilenados de cadenas hidrocarbonadas hidrófobas, que poseen un grupo funcional con un hidrógeno activo tales como los alcoholes, aminas, etc.

Su aspecto físico es variable. Pueden ser líquidos, sólidos, pastosos o céreos.

Debido a su naturaleza no-iónica, estos compuestos no son alterados químicamente por los electrolitos fuertes (ácidos y bases). De acuerdo con esto, - pueden aplicarse como agentes mojantes en presencia de tales productos.

Sus propiedades físicas son las siguientes:

a) Poder hidrófobo

Depende de la naturaleza y longitud de la cadena hidrocarbonada.

b) Polaridad

Es función del número de moléculas de óxido de etileno adicionadas a la cadena hidrocarbonada hidrófoba.

c) Solubilidad

Aumenta con el número de moléculas de óxido de etileno adicionadas y disminuye al aumentar la longitud de la cadena hidrocarbonada.

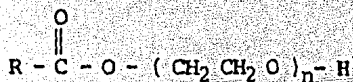
d) Toxicidad

Relativamente es pequeña excepto en los derivados de aminas, los cuales poseen una cierta acción irritante sobre la piel. Los tensoactivos no-iónicos se clasifican en alifáticos y aromáticos.

2.3.1 Compuestos no-iónicos alifáticos

Existe una amplia variedad de compuestos no-iónicos alifáticos. Se mencionan a continuación.

1 - Ácidos grasos etoxilados



En donde: R = Radical hidrocarbonado

Se utilizan como emulsionantes, suavizantes, engrasantes y aditivos para aceites y dispersantes.

2 - Alcoholes grasos etoxilados



Se utilizan para la elaboración de productos de limpieza tanto del hogar como industriales y como auxiliares en la industria textil principalmente como humectantes.

3 - Amidas grasas etoxiladas



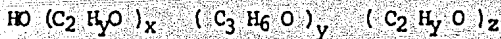
Se utilizan como materias primas para la elaboración de detergentes y como agentes protectores del cabello en productos desersivos cosméticos.

4 - Aminas grasas etoxiladas



Tienen una gran diversidad de usos. Se emplean como agentes antiestáticos, retardantes de teñido, emulsificantes, etc. Se consideran catiónicos y no iónicos de acuerdo con el número de moles de óxido de etileno presentes.

5 - Copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno



Se usan como materia prima para detergente y productos de limpieza de baja espuma.

6 - Amidas de ácidos grasos



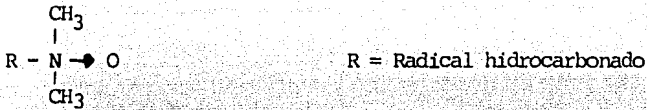
Se utilizan principalmente como dispersantes de pigmentos y auxiliares en la industria textil para el estampado.

7 - Esteres de ácidos grasos



Se utilizan como emulsionantes para aceites minerales y como emulsionantes agua/aceite en la industria cosmética.

8 - Oxidos de amina

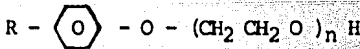


Estos materiales poseen características del tipo polar y son solubles en agua, glicoles, alcoholes y otros solventes polares, y a pesar de que contienen un caracter catiónico débil, son compatibles con productos aniónicos.

Por su cualidades excelentes se utilizan en un sinnúmero de formulaciones tales como en los detergentes de todo tipo, en los shampoos para cabello, como estabilizadores de espuma, reguladores de viscosidad y en preparaciones de pigmentos. Por sus características tan especiales, los óxidos de amina serán tratados posteriormente en el area de los Tensoactivos Anfotéricos.

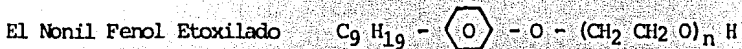
2.3.2. COMPUESTOS NO-IONICOS AROMATICOS

Dentro del grupo de agentes tensoactivos no-iónicos aromáticos se encuentran los Alquil Bencen Etoxilados de acuerdo con la siguiente estructura:



en donde: R = Radical hidrocarbonado

Existen en especial dos compuestos que pertenecen a este grupo muy conocidos debido a sus diversas propiedades:



A partir de estos dos últimos compuestos pueden obtenerse un sinnúmero de productos con propiedades tan variables que les confieren grandes posibilidades de aplicación.

Es común en la industria el etoxilar estos materiales con 2, 4, 6, 9, 10, 13, 15 y 30 moles de óxido de etileno, obteniéndose las siguientes posibi

dades de aplicación:

Productos derivados del nonil fenol con 2-4 moles de óxido de etileno se utilizan como agentes espesantes para aplicación en cosméticos, para la elaboración de agentes decolorantes del cabello y como emulsionantes agua/aceite.

Los etoxilados con 6-8 moles se emplean en formulaciones para detergentes cuya aplicación se recomienda para residuos minerales; con 8-12 moles como humectantes y detergentes; con 12-14 moles como agentes igualadores, con 14-18 como emulsionantes aceite/agua y los etoxilados con 18-23 moles como agentes dispersantes.

Los terbutil fenoles etoxilados proporcionan buenas características de humectación y tienen un poder espumante ligeramente menor con respecto a los nonil fenoles.

2.4. AGENTES TENSOACTIVOS ANFOTERICOS

Estos agentes tensoactivos tienen la particularidad de que presentan en una misma molécula grupos aniónicos y catiónicos, constituidos principalmente por una cadena grasa y un átomo de nitrógeno cuaternizado conteniendo un radical aniónico.

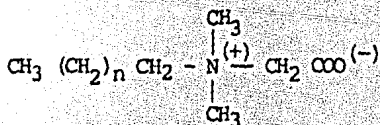
Dichos productos son completamente estables en sistemas ácidos y alcalinos y son empleados principalmente en la industria cosmética, en donde tienen un amplio campo de aplicaciones debido a su buena tolerancia cutánea. También se usan en la formulación de limpiadores alcalinos e inhibidores de corrosión en donde se emplean junto con otros agentes aniónicos y catiónicos.

Su comportamiento iónico depende del pH de la solución en la cual se

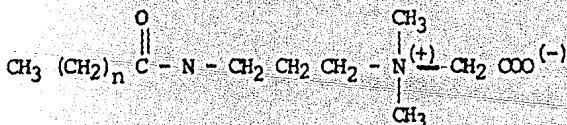
encuentren disociados. En medio ácido su comportamiento es similar al de los tensoactivos catiónicos y en medio alcalino se comportan como aniónicos, por lo cual son compatibles con cualquier clase de agentes tensoactivos sin importar su carácter iónico.

Los principales agentes tensoactivos catiónicos empleados en la industria son las betaínas. Se dan algunos ejemplos a continuación de tensoactivos anfotéricos.

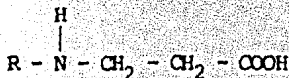
Alquil dimetil betaínas:



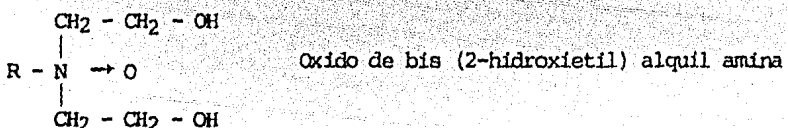
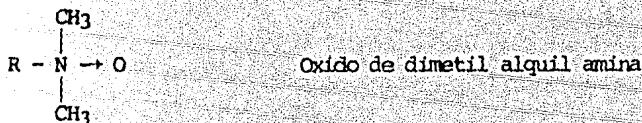
Alquil amido propil dimetil betaínas:



Acido β Alquil amonio propiónicos:



Los óxidos de amina también son considerados como tensoactivos anfotéricos.



En donde: R = cocoil, estearil, palmitil, etc.

Estos materiales tienen el grupo semi polar, simbolizado por $N \longrightarrow O$, - el cual presenta un enlace covalente coordinado, existiendo una mayor densidad - de carga electrónica en el átomo de oxígeno.

En solución acuosa a pH ácido se encuentran en forma de cationes - - - $(R_3 N OH)^+$ mientras que a pH neutro y alcalino se encuentran como hidratos no ionizados.

En sistemas acuosos presentan las propiedades típicas de cualquier agente tensoactivo estimándose que el grupo $N \longrightarrow O$ posee la hidrofilicidad equivalente a 10 grupos etoxilos.

CAPITULO III

LOS AGENTES TENSOACTIVOS CATIONICOS

3.1 O B T E N C I O N

Las principales materias primas empleadas para la elaboración de los tensoactivos catiónicos son las grasas y aceites de origen vegetal y animal. A partir de dichas grasas y aceites se obtienen los denominados Acidos Grasos, y a su vez los productos de reacción derivados de los Acidos grasos son los ésteres y las aminas grasas. A partir de éstas últimas se obtiene una gran cantidad de Tensoactivos catiónicos.

La naturaleza de las grasas es bioquímica y son ésteres carboxílicos derivados del glicerol. Se conoce a las grasas sólidas como glicéridos (triacil gliceroles) y a las grasas líquidas se les denomina como aceites. En realidad cada grasa se compone de glicéridos que derivan de muchos ácidos carboxílicos diferentes.

Las grasas y aceites más empleados son los siguientes:

Aceites vegetales: Aceite de Coco, Aceite de Soya, Aceite de Linaza, -- Aceite de Palma.

Aceites y grasas animales: Aceite de pescado, Aceite de hígado de tiburón, Manteca y Sebo.

Ceras Animales y Vegetales y subproductos grasos de la refinación, blanqueado y deodorizado de grasas y aceites.

Tall Oil crudo, el cual es un subproducto de la manufactura del papel - Kraft.

Productos de origen sintético, obtenidos principalmente del petróleo.

Las grasas animales se clasifican en sebo comestible, sebo no comestible, manteca y grasa no comestible.

Para conocer las características de una grasa o ácido graso deben medirse ciertos parámetros. El denominado Titer es uno de ellos, e indica el % de compuestos saturados y no saturados presentes en una grasa, y se mide en grados centígrados. A mayor Titer, menor % de insaturados, a menor Titer, mayor % de insaturados, y para fines prácticos, el Titer de un compuesto graso no saturado es el mismo que su punto de solidificación.

Las grasas animales con un Titer mayor de 40.5°C son llamados sebos y las grasas animales que son más suaves, más insaturadas y que tienen un Titer menor a 40.5°C son llamadas grasas si no son comestibles, y mantecas si son comestibles.

Los subproductos grasos de la refinación, blanqueado y deodorizado de grasas y aceites se clasifican en:

1) Aceites y grasas obtenidas por extracción y derretimiento, los cuales están relativamente libres de materiales no grasos y contienen sólo pequeñas cantidades de ácidos grasos libres.

2) Sub-productos grasos que son recuperados de la refinación, desengomado, blanqueado, deodorizado, y otras operaciones de recuperación y purificación. Los subproductos grasos son altos generalmente en ácidos grasos libres de impurezas y consecuentemente requieren un tratamiento especial en su proceso.

El punto de partida para la mayor parte de la manufactura de ácidos grasos es la hidrólisis o desdoblamiento de las grasas, y la única excepción al respecto es el tall oil, el cual no es un glicérido.

Producción de Acidos Grasos

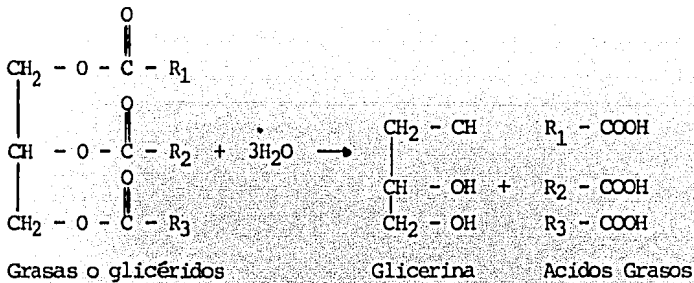
En la manufactura de los Acidos Grasos, es importante el conocer el grado de insaturación de las grasas que se empleen como materia prima. El grado de insaturación es un parámetro importante por lo cual el fabricante requiere un cuidado especial al seleccionar sus métodos de proceso, ya que entre más alta es la insaturación en una grasa, ésta es más susceptible a reacciones de descomposición — térmica y oxidación.

Si el contenido de ácidos grasos libres es alto, es posible destilar antes de fraccionar únicamente el residuo o como es usual tratar y fraccionar por alguno de los métodos de hidrólisis.

El método general de producción de los ácidos grasos es el siguiente:

1. Se remueven las impurezas que puedan inhibir la hidrogenación o hidrólisis; esto se efectúa con un lavado ácido o con arcillas ácidas.
2. Dependiendo de los requerimientos, los ácidos grasos insaturados o los glicéridos pueden ser transformados en materiales saturados mediante una hidrogenación, empleando catalizadores de Níquel. Puede ser hecha en procesos por lotes o en procesos continuos.
3. Se efectúa la hidrólisis a las grasas. La hidrólisis es el proceso de reacción de la grasa con agua para formar glicerina y ácidos grasos. Son requeridas series de tres pasos de hidrólisis para obtener ácidos libres y glicerina y se considera que son reacciones homogéneas que tienen lugar principalmente en la fase grasa, ya que la solubilidad del agua en una grasa es mayor que la solubilidad de la grasa en agua.

La reacción de hidrólisis o "desdoblamiento" es la siguiente:



Si se mezcla grasa con agua se origina la hidrólisis pero la reacción es muy lenta. Cuando es adicionado ácido sulfúrico a una grasa, los productos sulfonados formados incrementan la solubilidad del agua en la grasa y la hidrólisis tiene lugar a una velocidad mayor. La solubilidad se incrementa por medio del uso de un catalizador como son el óxido de zinc, hidróxido de magnesio u óxido de calcio.

Existen varios métodos de hidrólisis:

- Método de Twitchell. Técnica de hidrólisis desarrollada con catalizador de ácido sulfónico, en un proceso semicontinuo que se lleva a cabo a presión atmosférica y se hierve con vapor durante 16-24 horas.
- Método de autoclave. Utiliza un recipiente cilíndrico cerrado a presión, con agitación provista por una inyección de vapor con un venteo continuo. La temperatura de operación es de 185°C, y la presión de 150 psi, obteniéndose un grado de desdoblamiento de cerca del 90%, y periodos de reacción más cortos con relación al proceso Twitchell.
- Desdoblamiento continuo a contracorriente. Se usa un hidrolizador continuo en donde la grasa se alimenta por la parte inferior, se inyecta vapor a 750-psi y se alcanzan temperaturas de 250 y 260°C. Tiene su desventaja cuando se manejan grasas altamente insaturadas, tales como el aceite de pescado por que éste tipo de aceites tiende a polimerizarse.

- Saponificación. La completa saponificación de la grasa o aceite con sosa cáustica seguida por acidulación, es otro método de liberar el ácido graso. No obstante que es más caro que los otros métodos que emplean agua, da prácticamente el 100% de conversión y evita el uso de altas temperaturas.

4. Destilación. Se efectúa para purificar los ácidos grasos obtenidos de la hidrólisis, a condiciones tales como $P = 5-50$ mmHg absolutos y temperaturas menores de 250°C para evitar descomposiciones (formación de anhídridos, cetonas, hidrocarburos, polimerizaciones). Puede ser llevada a cabo en tres formas:

- 1) Destilación semicontinua (operación por lotes)
- 2) Destilación continua simple
- 3) Destilación continua fraccionada

5. Procesos de Separación. La separación de ácidos grasos del sebo en componentes sólidos (saturados) y líquidos (insaturados) no puede ser realizada por algún método de fraccionamiento debido a que los componentes mayores tienen la misma longitud de cadena y una diferencia muy pequeña en el peso molecular. Dos procesos de separación importantes han logrado significativo comercial en la separación de ácidos sólidos saturados de ácidos líquidos insaturados denominados el método de solidificación y prensado y el de cristalización por solventes.

En el método de solidificación y prensado, se funde el ácido graso y se enfría hasta la cristalización del mismo. El sólido formado se prensa, obteniéndose ácido puro, como en la obtención del ácido oleico.

En los métodos por solventes, se emplean mentanol, hexano, complejos de Urea y Tiourea. Puede utilizarse un hidrofizante al que se agrega un tensoactivo que forma una emulsión y luego se centrifuga.

La reactividad química y utilidad de los ácidos grasos insaturados en diversas reacciones poliméricas o "secantes" es determinada en parte por el número

de dobles ligaduras a lo largo de la cadena de carbonos.

En las grasas se encuentran generalmente en cantidades importantes los ácidos grasos con números pares de carbonos:

- C₆ - Acido Caproico
- C₈ - Acido Caprílico
- C₁₀ - Acido Capríco
- C₁₂ - Acido Láurico
- C₁₄ - Acido Mirístico
- C₁₈ - Acido Esteárico
- C₁₈ con 1 doble enlace - Acido Oleico
- C₁₈ con 2 dobles enlaces - Acido Linoleico
- C₁₈ con 3 dobles enlaces - Acido Linolenico

En la Tabla 3.1 se mencionan los principales ácidos grasos presentes en las Grasas y Aceites.

Los ácidos grasos se transforman en nitrilos grasos y amidas grasas y a partir de dichos materiales se obtiene una gran diversidad de tensoactivos catiónicos como son las aminas, diaminas, sales cuaternarias de Amonio, etc. Las propiedades físicas de los Acidos Grasos son las siguientes:

1 - Punto de fusión.- El punto de fusión de los Acidos Grasos aumenta conforme aumenta el # de carbonos, y los insaturados tienen menores puntos de fusión. Debido a su mayor simetría los ácidos con números pares de carbono tienen puntos de fusión algo mayores que los ácidos impares adyacentes.

Las mezclas de ácidos pares adyacentes pueden formar eutécticos aproximadamente en un 72.5% mol del componente menos pesado.

2 - Polimorfismo.- Los ácidos grasos pueden tener tres formas cristalinas y los ácidos nones pueden transformarse con mayor facilidad a una estructura estable.

TABLA 3.1 PROPORCIONES DE ACIDOS GRASOS EN GRASAS Y ACEITES ... (9)

GRASA O ACEITE	% ACIDO GRASO							
	C ₁₂ LAURICO	C ₁₄ MIRISTICO	C ₁₆ PALMITICO	C ₁₈ ESTEARICO	C ₁₈ = OLEICO	C ₁₈ = = LINOLEICO	C ₁₈ = = = LINOLENICO	> C ₁₈ NO SATURADOS
SEBO			25-30	21-26	39-42			
COCO	44-51	13-18						
MANTECA			25-30		41-51			
OLIVA					53-86	4-22		
SOYA					22-34	50-60		
PALMA			32-47		4-52			
TALL OIL (del Pino)			7		44	37		11

(9) - Fatty Acids and Their Industrial Applications. E. Scott Pattison. Bibliografía anexa.

- 3 - Calor de cristalización. Aumenta con el peso molecular y los ácidos con números pares de carbono tienen mayor calor de cristalización que los ones adyacentes.
- 4 - Densidad. En el caso de los ácidos sólidos, las densidades de ácidos pares son mayores que las de los ones; en general, los ácidos insaturados son más densos que los saturados.
- 5 - Punto de ebullición. Aumenta con el peso molecular, y la temperatura de descomposición de los ácidos es aproximadamente 300°C, por lo que debe destilarse al vacío.
- 6 - Viscosidad. Es alta y aumenta con el peso molecular. Los insaturados son algo menos viscosos que los saturados.
- 7 - Índice de refracción. aumenta con el peso molecular en los saturados; también aumenta con la insaturación, más si es conjugada.
- 8 - Solubilidad. Los ácidos grasos son muy poco solubles en agua a cualquier temperatura. Son solubles en solventes orgánicos no-polares.

Sus reacciones químicas son las típicas de los ácidos carboxílicos y en el caso de los ácidos grasos insaturados, sus reacciones son típicas de los compuestos que poseen dobles enlaces.

Son muchos los nombres comerciales de los ácidos grasos y por ejemplo, se conoce como ácido esteárico a una mezcla de ácidos palmítico y esteárico (55% a 45%) con pequeñas cantidades de ácidos no-saturados. Dicha mezcla se obtiene de la hidrólisis del sebo después de haberlo prensado, y durante el prensado se obtiene el ácido oleico o aceite rojo.

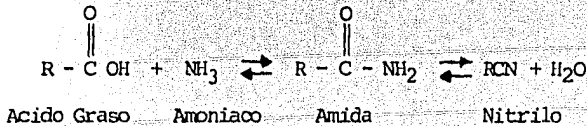
Los índices que caracterizan a un determinado ácido graso, grasa o aceite son los siguientes:

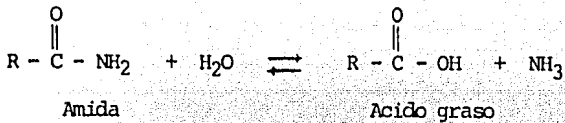
- Índice de Iodo. Son los mg. de Iodo absorbidos por un gramo de muestra, y es una medida del contenido en compuestos insaturados.

- Índice de Acidez. (Valor de neutralización) - Está dado por los miligramos de N_aOH requeridos para neutralizar un gramo de ácido. El Ácido Oleico y el Ácido Estearico tienen un índice de acidez aproximado entre 195 y 210 y cadenas más cortas como aquellas provenientes de los ácidos de coco tienen un índice de acidez mayor o igual a 260. Este valor se ve afectado por impurezas y materia no saponificable.
- Índice de Saponificación. (Para grasas y aceites) - Se determina por los miligramos de KOH necesarios para convertir todos los constituyentes saponificables en jabón de potasio.
- Material no Saponificable - Es aquella materia diferente a los ácidos grasos (que no sea humedad ni insolubles) presente en los ácidos grasos. Por ejemplo: hidrocarburos, alcoholes superiores, ceras, etc.
- Titer - Ya descrito anteriormente.
- Color.

Producción de nitrilos grasos

La reacción principal usada comercialmente para la obtención de nitrilos grasos de larga cadena a partir de los ácidos grasos es la deshidratación de amidas. Es acompañada por la reacción lateral de la hidrólisis de la amida debido al agua como subproducto:





Actualmente se utiliza un proceso continuo para la fabricación de nitrilos grasos el cual se lleva a cabo en una fase líquida preliminar seguida por una operación final en fase vapor. En este proceso los ácidos grasos crudos, precalentados, son hechos pasar de arriba hacia abajo a través de un reactor de columna - mantenido a (280 - 330)°C mientras el amoníaco es hecho pasar dentro de la base - de la columna. La presión en el reactor es de 100 psig y el tiempo de retención - del líquido puede ser hasta de 3 horas.

La mezcla líquida de nitrilo, amida y ácidos grasos es removida por la - base del reactor, es precalentada y vaporizada con amoníaco adicional para des- - pués ser introducida sobre una cámara catalítica de bauxita mantenida a 300-360°C. Puede lograrse una purificación adicional para remover sub-productos de bajo pun- to de ebullición y la amida y ácidos grasos sin reaccionar, por medio de una cui- dadosa destilación.

Las operaciones semicontinuas en fase líquida a 250-300°C pueden tomar hasta 24- horas para obtener una conversión razonable y el nitrilo que se obtiene debe ser- destilado antes de su uso posterior. Los caudales de alimentación del tipo insatu- rado son hechos reaccionar preferencialmente a menores temperaturas con objeto de minimizar la polimerización.

En los procesos semicontinuos los ácidos grasos son cargados a un reac- tor de acero inoxidable equipado con un agitador, un condensador parcial y un se- parador. Dichos ácidos son calentados a 250-300°C mientras el amoníaco es hecho - pasar a través de un rociador en la base del reactor y se utilizan dos posibles - catalizadores: Mn (Cl₃CO₂)₂ al 0.1% en peso o bien Zn O al 0.1 - 0.25% en peso.

La proporción de amoníaco es ajustada a los requerimientos de la reac- -

ción y generalmente no son necesarias más de dos moles de amoníaco por cada mol de ácido graso. Con objeto de obtener productos aceptables para la hidrogenación se requiere de una posterior destilación.

Principales propiedades físicas de los nitrilos.

- Punto de ebullición (°C)

El punto de ebullición de los n-alkyl nitrilos saturados aumenta al aumentar el número de carbonos.

- Flash point (°C)

El punto de inflamación de los n-alkyl nitrilos saturados aumenta al aumentar su peso molecular.

- Densidad

La densidad de los nitrilos saturados aumenta al aumentar el número de carbonos.

- Índice de refracción.

El índice de refracción en los nitrilos alifáticos normales aumenta al aumentar el peso molecular.

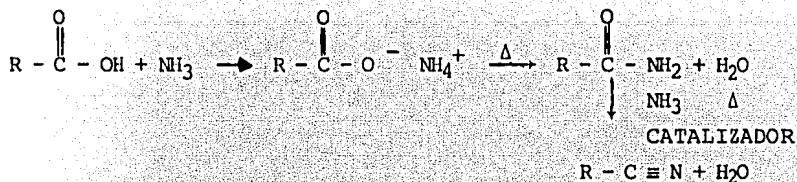
Comercialmente los nitrilos han encontrado utilidad real solo como intermediarios para la manufactura de aminas. También han sido sugeridos para usos como repelentes de insectos, aditivos para lubricantes del petróleo, aceites de corte, y plastificantes para cauchos sintéticos y en lubricantes de presión extrema.

Los nitrilos pueden ser α halogenados y convertidos con H_2S en la presencia de amoníaco a tioamidas, pueden reaccionar con amoníaco o aminas para la formación de amidinas y con alcoholes y ácidos para dar iminoésteres.

También ha sido reportada la etoxilación de nitrilos así como la adición de nitrilos saturados a través de la doble ligadura del anhídrido maleico.

La obtención de nitrilos a través de la deshidratación de amidas también

es propuesta por medio de la siguiente reacción:

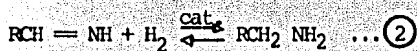


Para la fabricación de ciertos nitrilos deben ser usadas condiciones de reacción suaves para prevenir pérdidas excesivas de nitrilos C₈ - C₁₀ volátiles en el vapor de agua derivado y para prevenir la polimerización de nitrilos grasos. Los nitrilos más importantes son el nitrilo de sebo, el nitrilo láurico y el esteárico entre otros.

Obtención de Aminas primarias, secundarias y terciarias.

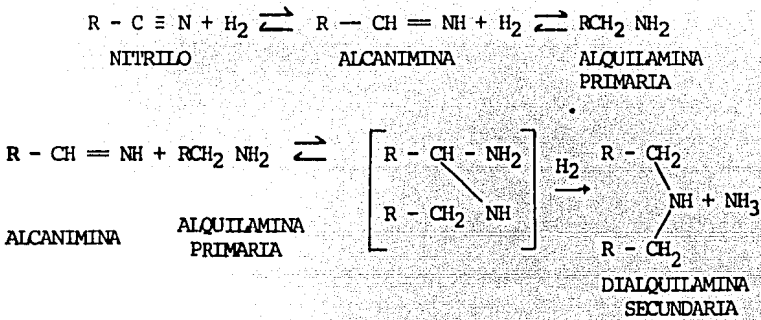
Los nitrilos son convertidos catalíticamente en aminas primarias en una operación que puede ser tanto semicontinua como continua y que se lleva a cabo sobre un catalizador de níquel o cobalto.

Es probable que la reacción se lleve a cabo en dos pasos: el primero es la conversión inicial a alcanimina y a su vez ésta a amina:



Cuando la hidrogenación de nitrilos se efectúa a altas temperaturas y el amoniaco que se forma es removido continuamente de la reacción, son obtenidos altos rendimientos de aminas secundarias. La hidrogenación progresiva proporciona la alcanimina y de aquí la amina primaria, y ésta se adiciona a la imina para formar un compuesto complejo intermedio de diamina el cual con una posterior hidrogenación elimina el amoniaco para proporcionar una dialquil amina -

(secundaria):



La amina secundaria que se obtiene puede ser hecha reaccionar con nitrilo adicional a temperaturas más elevadas y bajo condiciones de hidrogenación para producir aminas terciarias simétricas de estructura R₃N .

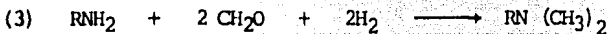
Las aminas terciarias con substituyentes iguales pueden ser producidas por medio de la metilación de aminas primarias o secundarias, y los primeros procedimientos para llevar a cabo dicha metilación emplearon formaldehído y ácido fórmico en solución alcohólica, (reacciones 1 y 2). Sin embargo, la reacción 3- se emplea comercialmente bajo condiciones catalíticas de hidrogenación.



Amina Primaria	Formal- dehído	Acido - fórmico	Dimetil Al- quil amina Terciaria	Dióxido de Carbono	Agua
-------------------	-------------------	--------------------	--	-----------------------	------



Amina Secundaria	Formal- dehído	Acido Fórmico	Metil Dial- quil amina Terciaria	Dióxido de Car- bono.	Agua
---------------------	-------------------	------------------	--	-----------------------------	------



Amina Primaria	Formal- dehído	Amina Terciaria
-------------------	-------------------	--------------------

Las aminas son bases orgánicas y pueden ser consideradas como alquil de

rivados del amoniaco pero con constantes de ionización más grandes. Han obtenido importancia industrial debido a que sus sales son catiónicas, básicas, biológicamente activas, y se adsorben fuertemente sobre muchas superficies, alterando las propiedades superficiales de estas últimas. Son extremadamente útiles en la flotación de minerales, en la inhibición de la corrosión, en aditivos plásticos, -- textiles y del petróleo y en el control de hongos y bacterias.

Propiedades físicas de las aminas

Las aminas grasas son prácticamente insolubles en agua. Son solubles en aceites minerales, hidrocarburos, alcoholes, éter y en los disolventes clorados. A medida que aumenta la longitud de la cadena hidrocarbonada y su grado de insaturación, disminuye su solubilidad en solventes orgánicos polares y no polares.

- Punto de ebullición

A medida que aumenta el número de carbonos de la cadena, su punto de ebullición es más alto.

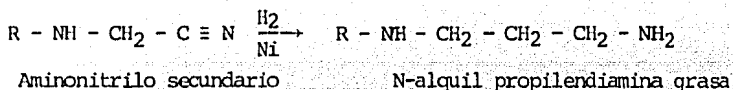
- Punto de solidificación

Las aminas grasas de cadena saturada son sólidas y las de cadena insaturada -- son líquidas o pastosas según su peso molecular y grado de insaturación.

- Higroscopicidad

Las aminas grasas poseen una fuerte higroscopicidad y forman compuestos hidratados en presencia de agua. La estabilidad de las aminas hidratadas y el grado de hidratación disminuye al aumentar el peso molecular de las mismas.

Las aminas secundarias son insolubles en agua, pero son solubles en muchos solventes orgánicos y ésta solubilidad se incrementa a medida que la longitud de la cadena de las aminas decrece. Las insaturadas son considerablemente más solubles que las saturadas.

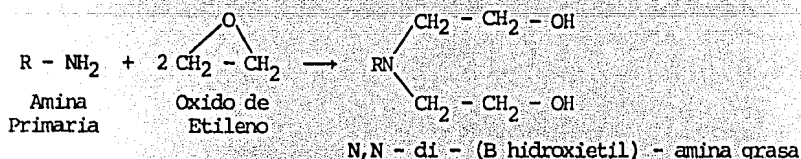


Si la N-alkilpropilén diamina grasa se hace reaccionar nuevamente con acrilonitrilo se forma un amino nitrilo terciario el cual es hidrogenado catalíticamente para obtener una dipropilén triamina grasa y así sucesivamente para la formación de poliaminas.

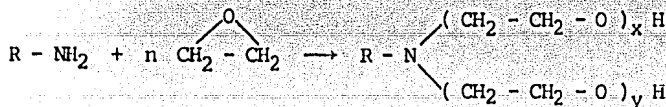
Las diaminas tienen un grupo amino primario (NH₂) y un grupo amino secundario separados por 3 grupos metileno y al ionizarse poseen una mayor basicidad que sus correspondientes aminas. Son insolubles en agua, pero son dispersables en agua caliente, aproximadamente a 90°C, y son solubles en solventes polares y no polares. Los puntos de fusión de las diaminas son mayores que los de sus correspondientes aminas primarias.

Obtención de Aminas y Diaminas Etoxiladas

Las aminas grasas primarias pueden reaccionar con 2 moles de óxido de etileno para obtener N,N-di (B-hidroxietyl)-aminas grasas:



Si se utilizan más de dos moles de óxido de etileno, se obtienen las polioxietylén aminas grasas terciarias:



De igual forma las diaminas pueden reaccionar con óxido de etileno con lo cual se obtienen las diaminas grasas etoxiladas.

Al ionizarse, las aminas y diaminas etoxiladas son catiónicas en su naturaleza, aunque incrementando su contenido en óxido de etileno tienden a comportarse como

compuestos no-iónicos.

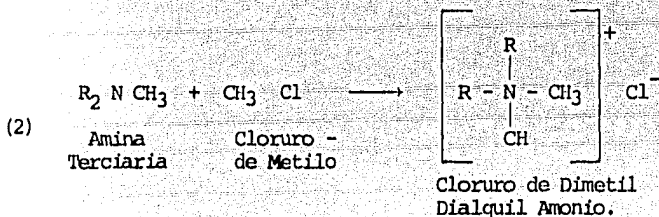
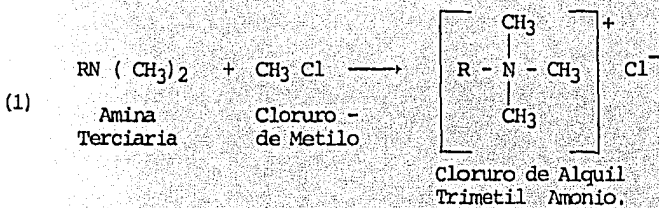
Los grupos polioxietilénicos de las aminas tienen grupos oxhidrilo que pueden ser esterificados, y la esterificación con ácidos grasos de cadena larga incrementa las tendencias lipofílicas de las aminas etoxiladas.

Al aumentar la longitud de la cadena alquílica de las aminas etoxiladas se obtienen materiales con mayores puntos de fusión y se deprime la solubilidad en agua de las moléculas.

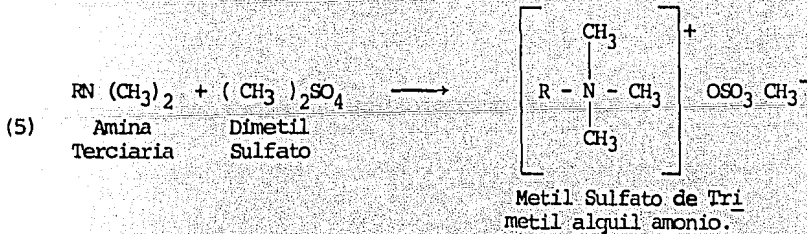
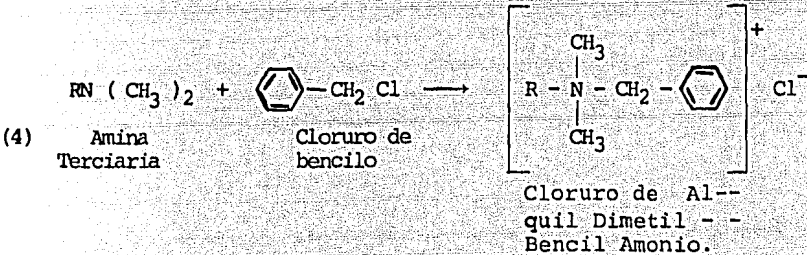
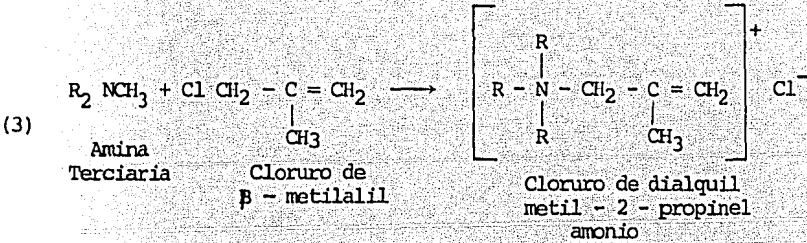
A mayor insaturación de la cadena alquílica menor es el punto de fusión del producto e incrementando la longitud de la cadena etoxilada tiende a incrementarse la solubilidad de las aminas etoxiladas en el agua.

Obtención de Sales Cuaternarias de Amonio

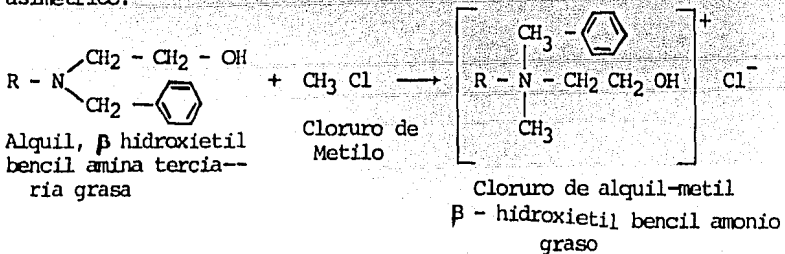
Las alquil aminas grasas reaccionan con haluros de alquilo para adicionar un grupo alquil dentro del átomo de nitrógeno de la amina. Tales agentes alquilantes se adicionan a las aminas terciarias alifáticas para formar las sales cuaternarias de amonio (reacciones 1 y 2) y los compuestos resultantes tienen cuatro radicales orgánicos unidos al átomo de nitrógeno del ion amonio:



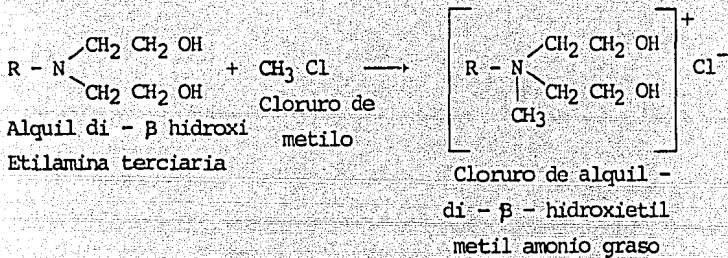
Otros agentes cuaternizantes comunes incluyen el cloruro de B-metil - alil (reacción 3), el cloruro de bencilo (reacción 4) y los dimetil y dietil-sulfatos (reacción 5).



La cuaternización de una amina grasa terciaria provista de 3 diferentes radicales en su nitrógeno puede dar lugar a un compuesto con un átomo de nitrógeno asimétrico.



Las di B - hidroxietilaminas y las polioxietilenaminas grasas terciarias experimentan las reacciones comunes de cuaternización.



El número de productos de alquilación capaces de reaccionar con aminas grasas primarias, secundarias y terciarias para producir compuestos cuaternarios de amonio es muy amplio. Reaccionan casi todos los halogenuros alquílicos así como todos los compuestos de halógeno ligado alifáticamente y es por ello que resulta fácil obtener los compuestos cuaternarios de amonio adecuados para cada aplicación, los cuales hacen posibles muchos efectos que no se lograrían o serían muy difíciles de obtener con sales de aminas grasas primarias. Las aplicaciones principales de los cuaternarios de amonio se presentan en la emulsificación catiónica, tratamientos antiestáticos, avivado y suavizado, rehumectación, tratamiento posterior de ropa blanca, fijación de colorantes, cosmética capilar, activación de bentonitas organofílicas, en el tratamiento posterior del cabello, productos antiaglomerantes e hidrofugantes, empleándolos como germicidas de gran eficacia y como productos auxiliares para la fabricación de antibióticos, desemulsionantes y precipitantes.

3.2. REACCIONES

1) SALES DE AMINAS GRASAS

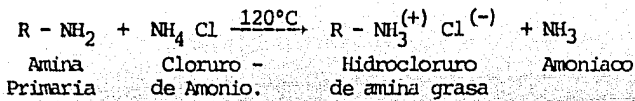
Una de las principales reacciones de las aminas grasas es la formación de sales. Con el objeto de aprovechar las inmensas posibilidades de aplicación de los productos de naturaleza catiónica, las aminas y diaminas grasas son transformadas químicamente en sales, en los que se originan las correspondientes iones amonio, los cuales son hidrosolubles y muy tensoactivos, con los que pueden desarrollarse las propiedades catiónicas.

Para lograr esto, generalmente se recurre a la neutralización con un ácido, y se utilizan dosis insuficientes de dicho ácido, la sal resultante puede actuar en presencia de agua, como emulgente de la amina grasa que no ha reaccionado. Este procedimiento es recomendable en todos aquellos casos en que se deseen utilizar emulsiones acuosas de aminas grasas.

Las sales de aminas grasas no pueden utilizarse en soluciones alcalinas, puesto que el álcali de éstas las vuelve a transformar en aminas grasas libres. Considerándolas superficialmente las soluciones acuosas de las sales de aminas grasas se comportan de manera análoga a las de los tensoactivos aniónicos y no iónicos, ejerciendo una acción emulsionante, mejorando el poder humectante y reduciendo la tensión superficial del agua.

a) Sales derivadas de Acidos Inorgánicos

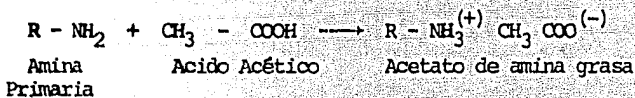
Entre éstas sales, los cloruros de amonio graso han obtenido la mayor importancia a pesar de que se disuelven con relativa dificultad, particularmente en agua fría. En una suspensión acuosa de la amina grasa se vierte la dosis equivalente de ácido clorhídrico a 50-60°C, agitando enérgicamente, o bien haciendo reaccionar las aminas grasas libres con las sales del Amoníaco como se muestra en la reacción siguiente:



Las sales derivadas de ácidos inorgánicos son relativa o absolutamente insolubles en agua.

b) Sales derivadas de Ácidos Orgánicos.

Las sales de las aminas grasas derivadas de ácidos orgánicos se disuelven en agua con mucha mayor facilidad que las sales derivadas de ácidos inorgánicos. Con ácidos tales como el acético, benzoico, benzosulfónico, y muchos otros, se obtienen las sales equivalentes de amonio grasso:



Estas sales se obtienen vertiendo la cantidad equivalente del ácido en la amina grasa líquida calentada a 60°C aproximadamente, removiendo lentamente al mismo tiempo y vigilando que no se exceda esta temperatura para que no se formen amidas.

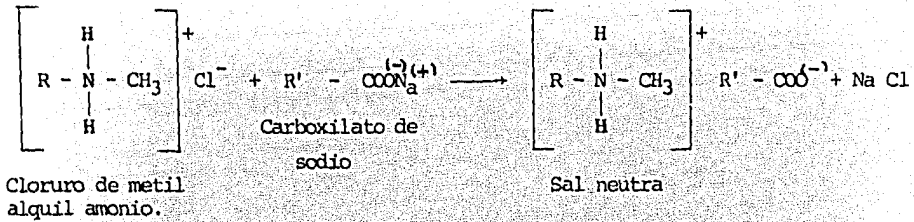
Dentro de este tipo de sales de las aminas grasas, las más conocidas son los acetatos, los cuales se disuelven o se dispersan bien en agua, siendo muy solubles en los disolventes orgánicos.

Si son empleados ácidos carboxílicos de mayor peso molecular que el ácido acético, la solubilidad en agua de las sales resultantes disminuye al aumentar la longitud de la cadena de dichos ácidos y aumenta la solubilidad en otros disolventes. Los oleatos y estearatos de las aminas grasas no se disuelven en agua pero sí en aceites y grasas.

c) Sales Electroneutras

Son aquellas sales insolubles en agua, que se obtienen al entrar en contacto compuestos aniónicos y catiónicos.

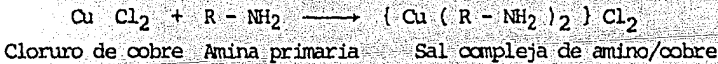
Ejemplo:



Estas sales tienen un "comportamiento neutro" en agua, en cuanto a su actividad superficial ya que no desarrollan poder espumante ni humectante. Sin embargo, si son disueltas en medios orgánicos, la afinidad del catión tensoactivo hacia diversas superficies se manifiesta plenamente a pesar de que haya sido neutralizado con un anión.

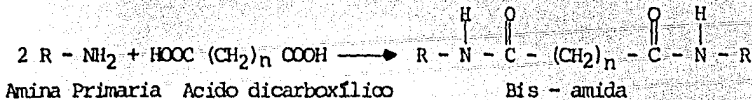
d) Sales metálicas complejas

Al igual que el amoníaco, las aminas grasas son capaces de formar complejos con los iones de diversos metales, como son aquellos provenientes del cobre, plata, zinc, cadmio, níquel y cobalto. Contrariamente al amoníaco, no pueden ligarse más de dos moléculas de amina grasa a un ion metálico

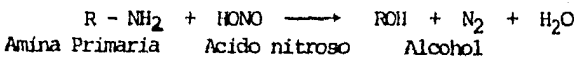


Para la preparación de las sales complejas se calientan sales o hidróxidos metálicos con las aminas grasas en presencia de disolventes anhidros. Estas sales son insolubles en agua fría y solubles en disolventes orgánicos, como el cloroformo, el éter o el alcohol.

2) Con los ácidos dicarboxílicos las aminas primarias forman bis-amidas



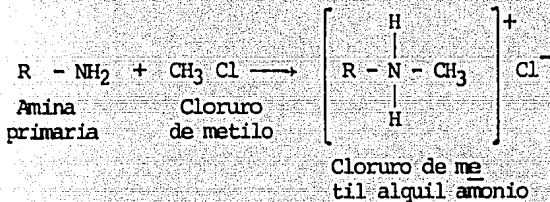
3) Al reaccionar las aminas primarias con el ácido nitroso forma alcoholes y liberan nitrógeno.



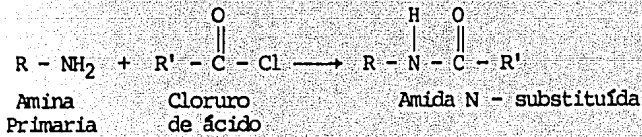
Esta reacción es en realidad más compleja ya que se forman también alcoholes isoméricos y olefinas.

Las aminas terciarias no reaccionan con el ácido nitroso en frío a diferencia de las primarias y secundarias. Sólomente las aminas terciarias aromáticas reaccionan formando compuestos p-nitrosos.

4) Con el cloruro de metilo, las aminas primarias forman cloruros de metil-alquil-amonio.

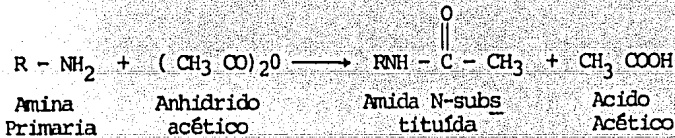


5) Las aminas primarias reaccionan con los cloruros de ácido (o bien con ácidos o ésteres grasos) y forman amidas N substituídas.

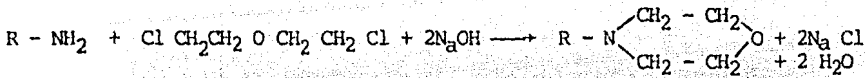


Las aminas terciarias no reaccionan con los cloruros de ácido porque aún cuando son básicas, no tienen un átomo de hidrógeno unido al nitrógeno como en el caso de las primarias y secundarias.

6) Con anhídrido acético, las aminas primarias forman igualmente amidas N substituídas.



7) Las aminas primarias reaccionan con el β - β di-cloroetileter en ambiente alcalino para formar las alquil morfolinás.

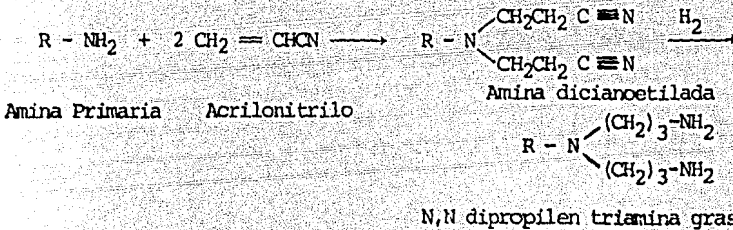


Amina
Primaria

β , β' dicloroetilero

Alquil morfolina

8) Como se explicó anteriormente, las aminas primarias reaccionan con el acrilonitrilo para formar las N - β - cianoetilén-aminas y éstas a su vez son hidrogenadas catalíticamente para formar las diaminas. Si la amina primaria reacciona con dos moles de acrilonitrilo se obtiene la amina dicianoetilada correspondiente.



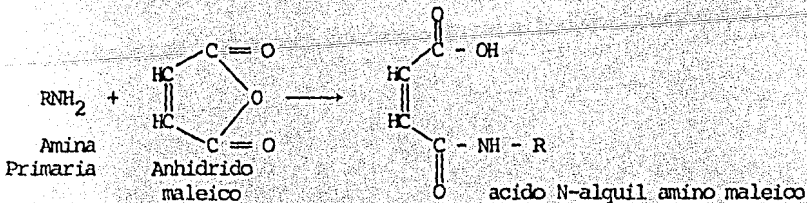
Amina Primaria Acrilonitrilo

Amina dicianoetilada

N,N dipropileno triamina grasa

Al hidrogenar la amina dicianoetilada se obtiene una amina terciaria especial.

9) Al reaccionar con el anhídrido maleico en solución acuosa, las aminas primarias forman el ácido N-alkil amino maleico.

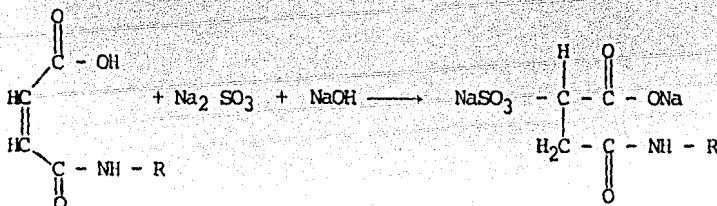


Amina
Primaria

Anhídrido
maleico

ácido N-alkil amino maleico

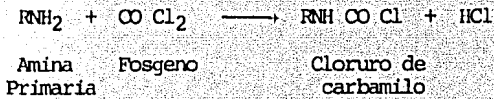
A su vez, el ácido N-alkil amino maleico reacciona con sulfito sódico y sosa para formar el N alkil sulfosuccinamato disódico.



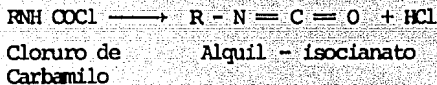
Ácido N-alkil amino maleico

N-alkil sulfosuccinamato disódico

10) La reacción entre las aminas primarias con el fosgeno (Cloruro de Carbonilo) da lugar a la formación de un cloruro de carbamilo y ácido clorhídrico.

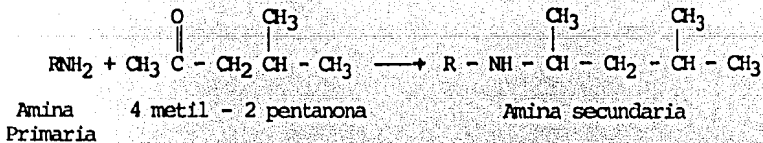


A su vez el cloruro de carbamilo se descompone formando un alquil-isocianato y liberando ácido clorhídrico.

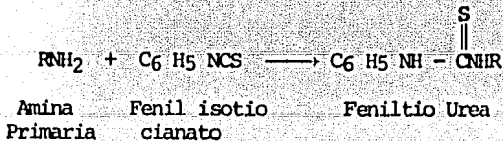


Este alquil-isocianato puede reaccionar con una amina primaria para dar lugar a la formación de ureas substituidas o con alcoholes para formar uretanos.

11) Las aminas primarias son capaces de reaccionar con cetonas tales como la 4 metil - 2 - pentanona para formar un tipo especial de aminas secundarias.

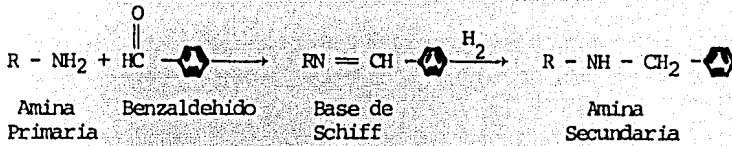


12) Las aminas primarias reaccionan con los fenil-isotiocianatos para formar fenil tio-ureas.

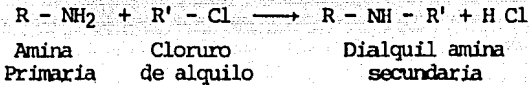


13) Pueden ser obtenidas aminas secundarias a partir de la hidrogenación de las denominadas Bases de Schiff las cuales a su vez se obtienen a partir

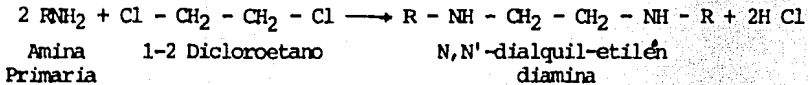
de la reacción entre las aminas primarias y un aldehído o cetona.



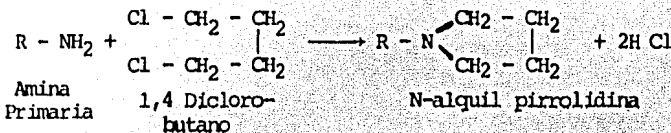
14) Las aminas primarias se hacen reaccionar con cloruros de alquilo de cadena larga y se obtienen dialquilaminas secundarias.



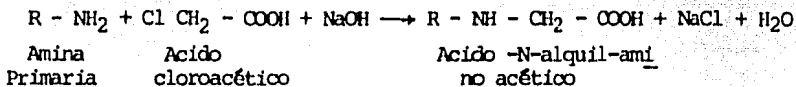
15) Otra posibilidad para la obtención de diaminas se presenta por medio de la reacción de las aminas primarias con el 1 - 2 dicloroetano con lo cual se obtiene una etilendiamina simétrica de cadena larga N-substituida, la cual es en realidad una molécula con dos grupos amino secundarios.



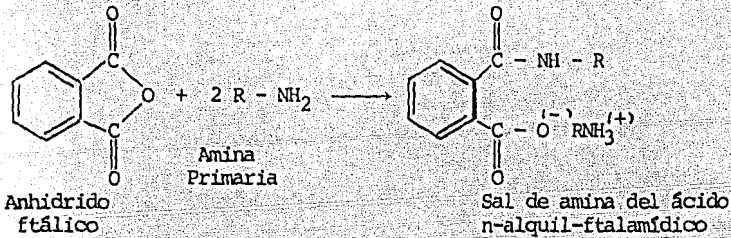
16) Pueden obtenerse las N-alquil pirrolidinas a partir de la reacción de las aminas primarias con el 1-4 Dicloro Butano.



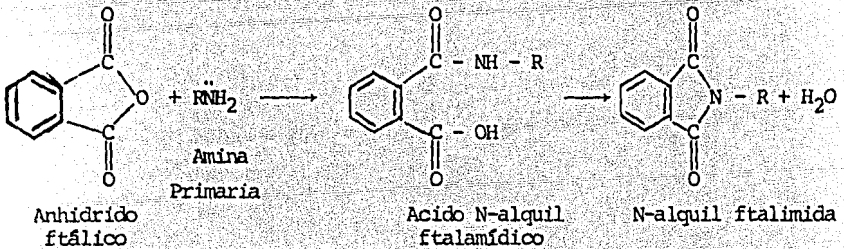
17) Las aminas primarias reaccionan con ácidos carboxílicos halogenados para obtener compuestos anfóteros de amonio, en presencia de alcali.



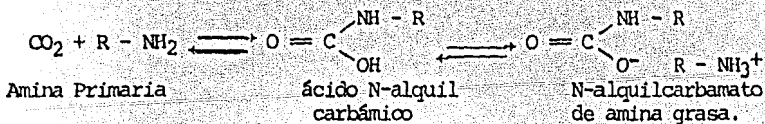
20) Cuando las aminas primarias reaccionan con anhídridos de ácidos cíclicos de los ácidos dicarboxílicos se obtienen, en condiciones suaves, ácidos amídicos o sus sales amínicas:



En condiciones más energéticas se origina la N-alkilftalimida a través de la fase del ácido amídico.

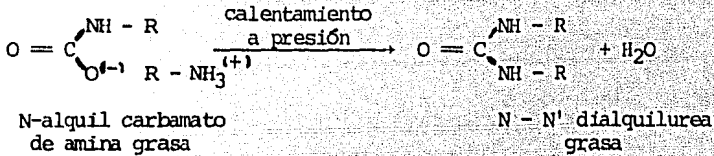


21) En su calidad de anhídrido de un ácido, el bióxido de carbono reacciona con las aminas grasas de manera similar a los anhídridos de ácidos orgánicos. En la primera fase se obtiene un ácido carbámico inestable, que neutralizado con una segunda mol de amina, proporciona un carbamato amónico:



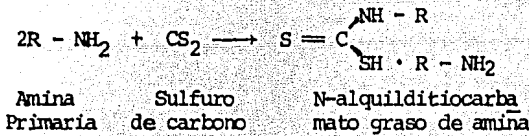
Con el ácido N-alkilcarbámico graso la sal puede formarse ya en frío. La reacción también se produce de manera indeseable si las aminas grasas entran en

contacto con el anhídrido carbónico del aire, y calentando aproximadamente a 100°C puede anularse por completo la formación de carbamatos. Si las aminas grasas se calientan con CO₂ a presión se obtienen N,N' dialquileas grasas las cuales pueden también obtenerse al hacer reaccionar aminas grasas con urea.

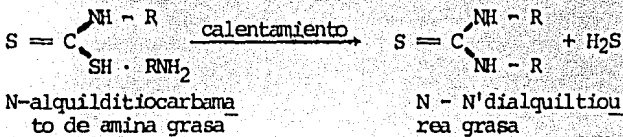


Las aminas terciarias no reaccionan con el bióxido de carbono por lo que son más estables superficialmente.

22) Las aminas grasas primarias son capaces de reaccionar con sulfuro de carbono, formando N-alquilditiocarbamatos grasos.

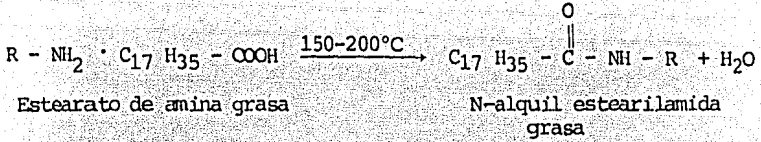


Sin embargo, cuando los N-alquilditiocarbamatos son calentados no se produce una inversión de la reacción sino que se forman N-N' dialquiltioureas grasas, con desprendimiento simultáneo de H₂S:

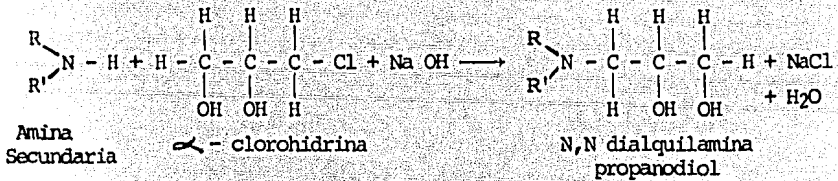


23) En las aminas grasas insaturadas existe también la posibilidad de la reacción en el doble enlace entre carbonos. Para proteger el grupo amino, es necesario utilizar las sales de las aminas grasas y de este modo, con cloro y bromo, la oleilamina puede transformarse en los compuestos diclorados y dibromados correspondientes:

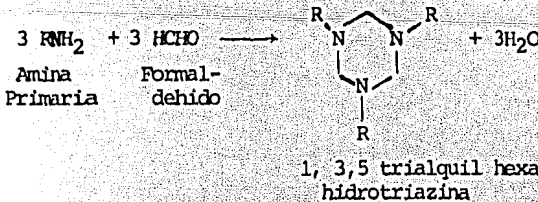
como el resto alquílico ligado a su átomo de nitrógeno son de cadena larga.



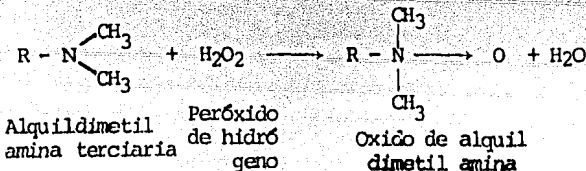
27) La reacción de las aminas grasas con α -clorohidrina (3-cloro-1, 2-propanodiol) en un medio alcalino produce dihidroxialquil aminas las cuales son algo similares a las aminas polietoxiladas respecto a su solubilidad en agua y actividad superficial.

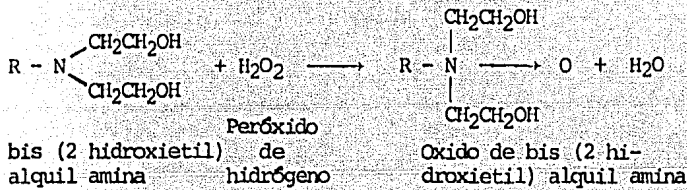
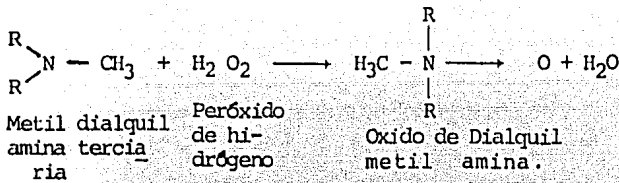


28) La reacción de una amina primaria con formaldehído combina tres moléculas de cada reactivo para producir una 1,3,5 trialquil hexahidrotriazina y agua.

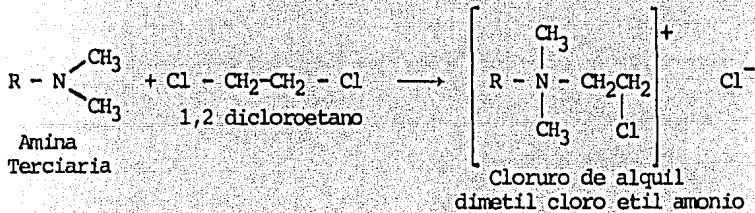


29) Las aminas terciarias reaccionan con peróxidos para producir óxidos de amina. Las siguientes reacciones son características.

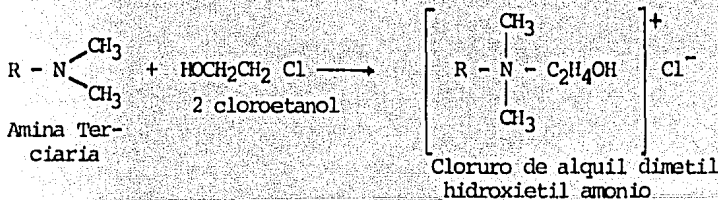




30) Cuando las aminas terciarias reaccionan con el 1-2 dicloroetano, - así como con el β-β dicloroetileter, dicha reacción se detiene en la fase del compuesto monocuaternario y no bicuaternario.



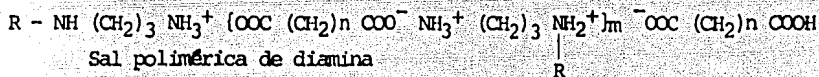
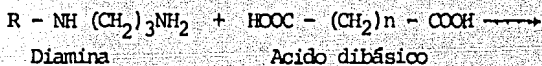
31) Cuando las aminas terciarias reaccionan con el 2-cloroetanol forman sales de amonio cuaternario.



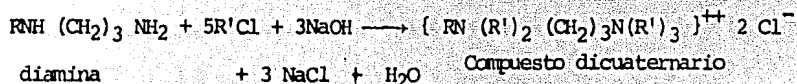
32) Como se mencionó anteriormente, las diaminas reaccionan con ácidos inorgánicos y orgánicos para formar sales. Sin embargo, debido a que existen -- dos grupos amínicos de diferente reactividad, pueden prepararse las monosales o las disales.



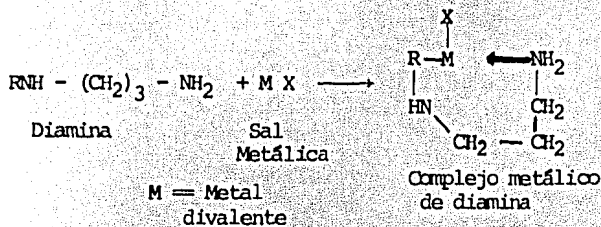
33) Las diaminas pueden condensarse con ácidos di o tri básicos para formar sales poliméricas a altas temperaturas.



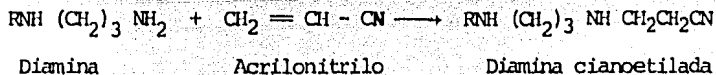
34) Las diaminas son capaces de reaccionar con halogenuros de alquilo para formar compuestos di-cuaternarios, y la reacción puede ocurrir sobre ambos grupos amínicos primario y secundario.



35) Si se hacen reaccionar sales metálicas con las diaminas, en solución alcohólica, se obtienen complejos metálicos.

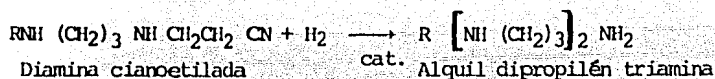


36) Las diaminas reaccionan con acrilonitrilo para formar diaminas cianoetiladas

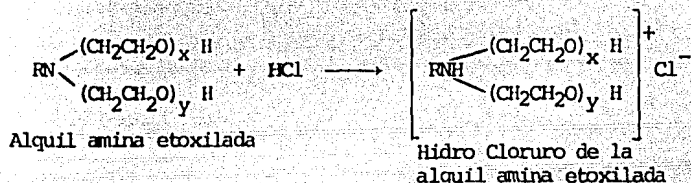


Al ser hidrogenadas catalíticamente las diaminas producen una dipropi-

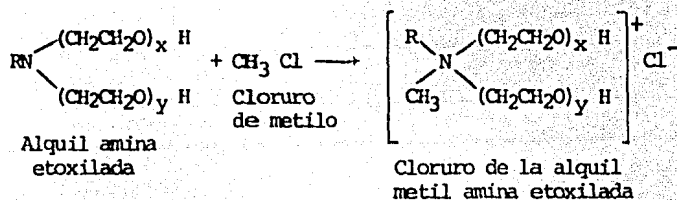
lén triamina de alquilo.



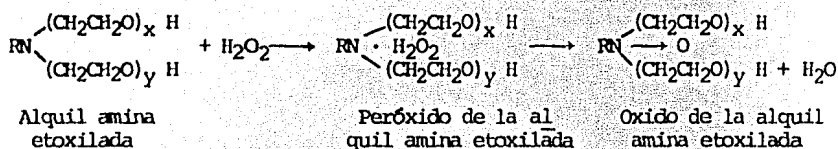
37) Las aminas etoxiladas también son capaces de formar sales con ácidos orgánicos e inorgánicos.



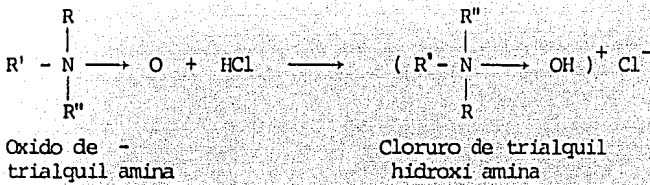
38) Las aminas etoxiladas son utilizadas como intermediarias para la producción de las sales de amonio cuaternario.



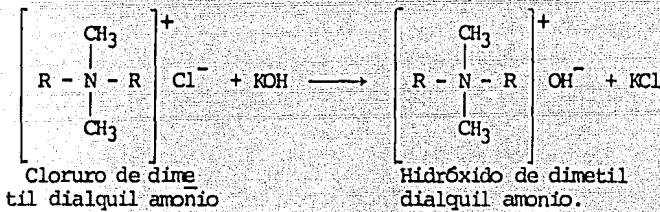
39) Al reaccionar con agentes oxidantes fuertes como el peróxido de hidrógeno, las aminas etoxiladas forman peróxidos, los cuales se descomponen en los óxidos de dichas aminas.



40) Las aminas etoxiladas no reaccionan con los cloruros de ácido porque aún cuando son básicas no tienen un átomo de hidrógeno unido al nitrógeno pero el oxígeno del alcohol sí reacciona formando ésteres.

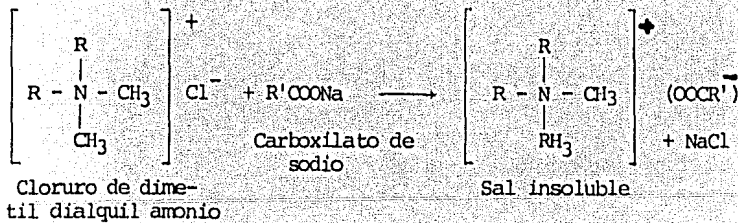


45) La adición de KOH (Hidróxido de Potasio) a los cloruros cuaternarios de amonio en medio acuoso, conduce a una conversión estable de hidróxido cuaternario de amonio.



46) Las sales cuaternarias de amonio no son compatibles con materiales orgánicos de naturaleza aniónica tales como los jabones, alquil-aril sulfonatos u otros detergentes aniónicos sintéticos.

Al adicionar un jabón al cloruro de amonio cuaternario se produce una doble descomposición y el catión cuaternario se precipita en una sal insoluble.



CAPITULO IV

APLICACIONES DE LOS TENSOACTIVOS CATIONICOS

4.1 INDUSTRIA TEXTIL

La industria textil utiliza grandes cantidades de agentes tensoactivos - en cada uno de sus procesos desde el hilado hasta el acabado.

El empleo de los tensoactivos en la industria textil comenzó hace largo tiempo cuando el jabón fué utilizado para lavar lana cruda, pero adquirió importancia en gran escala con el desarrollo del aceite sulfatado (aceite rojo de -- Turkey) el cual mejoró el funcionamiento de los jabones como auxiliares de tintorería.

Posteriormente diversos tipos de tensoactivos fueron introducidos en el mercado, los cuales no solo dotaron de propiedades deseables a las fibras sino tendieron a maximizar las características propias de las mismas. En la actualidad los tensoactivos pueden también mejorar la productividad y economía y de ésta forma juegan un papel importante en muchas aplicaciones.

El uso de los agentes tensoactivos en las plantas procesadoras de fibras textiles en todas sus etapas de transformación se ha llevado a cabo usualmente a través de productos formulados para cada proceso, de acuerdo a los requerimientos particulares de funcionamiento. Dichos productos son denominados comúnmente "Productos Auxiliares" en la Industria Textil y pueden ser clasificados en dos grandes grupos:

- 1) Productos que sirven para facilitar y dar mayor eficacia a una determinada operación la cual puede también realizarse sin ellos, sin embargo su empleo mejora la calidad de los artículos procesados. Como ejemplos de los mencionados productos se citan ciertos agentes humectantes y diversos tipos de dispersantes, como es el caso de la tinción de poliéster en donde la tendencia gene--

ral en la industria es teñir sólo con colorantes ajustando el pH con ácido ya que los modernos equipos permiten realizar éste proceso a temperaturas de 130°C a 140°C con un control eficiente del proceso el cual se obtiene debido al diseño de estos equipos y a las excelentes tinturas que se emplean. Sin embargo, -- aún cuando los colorantes contienen dispersantes, existen ciertos agentes tensoactivos que al ser empleados mejoran la difusión del colorante a altas temperaturas logrando los mejores resultados en el proceso.

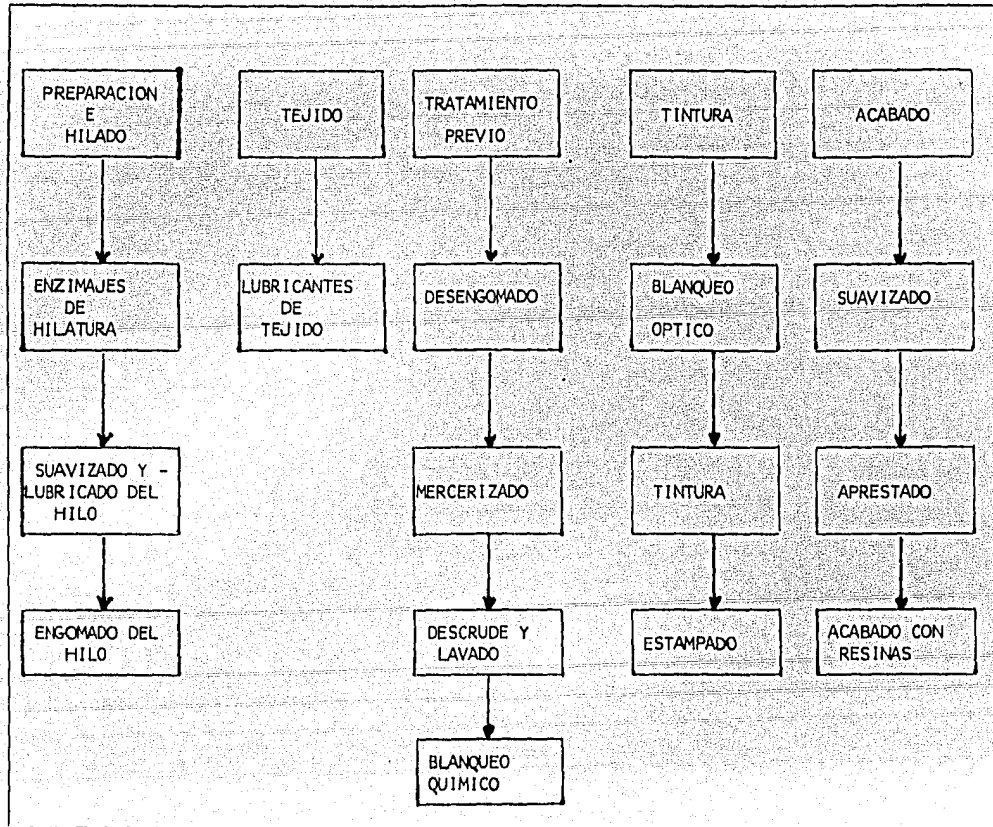
2) Productos que son esenciales en cada proceso para obtener un efecto determinado, como lo son ciertos agentes desengrasantes que son necesarios para lavar y quitar manchas originadas en las fibras textiles durante el proceso o bien el empleo de retardantes de teñido de naturaleza catiónica en la tintura de fibras acrílicas ya que éstas tienen un rango muy corto de temperatura para el teñido, debido a que los colorantes se agotan muy rápidamente y el retardo es necesario.

Con el objeto de abordar aquellas operaciones de la industria textil en donde se emplean los agentes tensoactivos, se presenta en la Tabla 4.1 un diagrama general de los procesos de dicha industria. A continuación se describirán solamente aquéllos en donde se emplean tensoactivos catiónicos.

a) Hilatura

Se conoce como hilatura al conjunto de operaciones que comprenden el tratamiento de las diversas fibras textiles, ya sea de origen natural, artificial o sintéticas a partir de su obtención como fibras o filamentos hasta su transformación en hilo que posea ciertas características tales como finura, mayor o menor regularidad de diámetro, resistencia, lubricidad, recuperación, carácter antiestático, etc.

TABLA 4.1 DIAGRAMA DE PROCESOS DE LA INDUSTRIA TEXTIL



En la hilatura se aplican los productos auxiliares con objeto de facilitar las operaciones y hacerlas más eficientes y proporcionar ciertas características a los hilos. Estos productos se llaman enzimas de hilatura y de acuerdo a su aplicación tenemos:

- 1- Lubricantes, antiestáticos y cohesivos para cardado e hilado para aplicarse por esparado o por rodillo de contacto.
- 2- Aceites para estirado de fibras sintéticas, enconado y texturizado.
- 3- Lubricantes y enzimas para aplicarse en húmedo en el embobinado.

Las preparaciones lubricantes y antiestáticas para cardado e hilado se han desarrollado tomando en cuenta la solubilidad para ser aplicadas con agua por esparado, rociado o impregnación y el incremento de cohesión entre las fibras que puedan proporcionar. Es importante considerar el contenido de humedad en las fibras por lo que la dilución del producto debe estar en relación con la humedad que se le quiera aplicar a las fibras, y cada producto se recomienda de acuerdo al tipo de fibra.

Para fibras sintéticas como poliéster, nylon y acrílico se recomienda la siguiente formulación:

MEZCLA HOMOGENEA	{	Amina de sebo etoxilada con 15 moles	20.00	Antiestático	
		Laurato de polietilenglicol (pm 400)	58.00	Lubricante, - cohesivo	
		Jabón neutro de coco	12.00	Cohesivo y -- agente de lavado	
		Formaldehído al 37% (Bactericida) ..	0.50	Protector del - producto	
		Agua	9.5		
			<hr/>	100.00	

En la producción de éste tipo de fibras se aplica una dilución de la formulación por rodillo de contacto después de la extrusión y en operaciones de cardado se aplica la dilución por esparado. Las diluciones deben contener de 5-

a 15% de esta mezcla de acuerdo a la cantidad de humedad a aplicar de forma que finalmente se tenga un contenido neto del 0.2 a 0.5% referente a la materia activa en el producto; más del 0.5% de enzima en las fibras sintéticas origina problemas de depósitos (capas de lubricante) en los elementos sometidos a fricción por el paso de las fibras o el hilo y menos de 0.1% se empieza a perder el efecto cohesivo y antiestático. Este producto es soluble y por tanto puede removerse con agua caliente antes de teñir el hilo.

El uso de los aceites de enonado y texturizado tiene como objetivo dar lubricación y carácter antiestático a los hilos de fibras sintéticas generalmente provenientes de filamentos, y se aplican por rodillo de contacto en el texturizado o en el enonado ya sea después del texturizado ó después del teñido, -- mientras que los lubricantes y enzimas para aplicarse en el embobinado húmedo tienen el propósito de mejorar la eficiencia de los hilos en las operaciones de tejido de punto y costura.

Las fuerzas de fricción y repulsión electrostáticas ejercidas axialmente sobre los filamentos en la hilatura originan la pérdida de cohesión entre dichos filamentos, y para lograr la coherencia de los monofilamentos en presencia de las fuerzas mencionadas, es necesario utilizar un lubricante con una tensión superficial más baja que la tensión superficial crítica. A su vez, cuando una parte del rollo de fibras comienza a entrar en contacto con un rodillo guía u otro equipo, la tensión se presenta en cierta área de dicho rollo causando la pérdida de cohesión entre los filamentos, por lo que deben ser empleados aquellos lubricantes que tengan un mayor coeficiente de fricción estática de fibra a fibra con objeto de superar el esfuerzo de corte.

La lubricación provista por los denominados acabados de hilatura se clasifica como lubricación frontera, lubricación hidrodinámica y lubricación consolidada. Estas características lubricantes están influenciadas por la velocidad

de deslizamiento de la fibra, la viscosidad y concentración de los lubricantes, la temperatura interfacial en la fricción y la rugosidad de la superficie del material en contacto con la fibra.

Es difícil determinar qué clase de lubricación es la más importante, pero observando el proceso de hilatura como un todo, la lubricación frontera parece ser el factor dominante y se caracteriza por pequeñas cantidades del lubricante, muy baja velocidad de deslizamiento del estambre, gran carga en la interfase y alta temperatura de fricción.

Existe una relación entre la eficiencia de hilatura y la lubricación la cual se encuentra muy influenciada por el tipo de fibras, la superficie de las mismas u los modelos o tipos de maquinaria textil. Por ejemplo, comparadas con las fibras acrílicas, las fibras de nylon o poliéster requieren un alto grado de lubricación frontera debido a sus superficies lisas, y puede afirmarse que no existe un lubricante "perfecto" que satisfaga las necesidades de cada proceso unitario.

Las fibras sintéticas que tienden a cargarse electrostáticamente usualmente son hidrofóbicas, tienen un contenido bajo en humedad y baja electroconductividad, y originan una hilatura defectuosa, por lo que se hace necesario el empleo de agentes antiestáticos para superar esas dificultades.

Los agentes antiestáticos forman una película conductiva sobre la superficie de la fibra, mejorando dicha conductividad y previniendo la formación excesiva de las cargas estáticas. Un problema que debe ser considerado al respecto es la degradación térmica del efecto antiestático por exposición al calor y el deterioro de las propiedades antiestáticas durante el almacenaje bajo una alta humedad, particularmente con fibras poliamídicas, por lo cual la estabilidad de los tensoactivos se convierte en un factor importante.

La mayoría de las formulaciones de los acabados de hilatura contienen los siguientes tres constituyentes:

- Agentes lubricantes
- Agentes emulsificantes
- Agentes antiestáticos

Los materiales de naturaleza catiónica que son empleados como lubricantes son las aminas grasas mientras que las sales cuaternarias de amonio poseen muy buenas condiciones antiestáticas. El uso de estas últimas resulta especialmente útil en condiciones de baja humedad, aunque en ocasiones el calentamiento de las fibras tratadas con dichas sales les origina herrumbre y "amarillamiento" además de que sus propiedades hidrosópicas son capaces de originar depósitos en los rodillos.

Las aminas etoxiladas son utilizadas como emulsificantes, lubricantes y promotores de la cohesión entre las fibras y son necesarias para proporcionar un efecto antiestático aunque previenen el herrumbre en forma insuficiente.

Las sales cuaternarias de Amonio más empleadas son las siguientes:

- Cloruros de Alquil Trimetil Amonio, especialmente el Cloruro de Estearil Trimetil Amonio.
- Cloruros de Alquil Hidroxi alquil Amonio
- Cloruros de Alquil Piridinio
- Cloruros de Alquil Dimetil Bencil Amonio
- Cloruros de Alquil Imidazolininas

Las aminas etoxiladas más comunes son las de sebo con 2, 5 y 15 moles, y los aceites del tipo catiónico son especialmente efectivos para los estambres pre-teñidos acrílicos o de mezclas acrílicas. Dichos aceites son usualmente mezclas de productos que combinan materiales aceitosos tales como ceras parafínicas vegetales, ceras poliámídicas, etc. y emulsificantes del tipo catiónico.

b) Tintura o Teñido

Los auxiliares de teñido de naturaleza química inorgánica u orgánica, son usados antes o después del proceso o bien durante el mismo. En base a su función, pueden ser clasificados como solubilizantes de tintes, agentes niveladores, agentes retardantes, agentes migratorios, agentes penetrantes, emulsificantes, agentes dispersantes, y agentes de fijado. Sin embargo, éstas clasificaciones no son rígidas debido a que dichos agentes frecuentemente ejecutan más de una función simultáneamente.

El agua es indispensable en los procesos de teñido y los tensoactivos juegan un papel muy importante en dichos procesos, por lo que la mayoría de los auxiliares de teñido son agentes tensoactivos o mezclas de éstos materiales con otros productos químicos. Algunos conceptos fundamentales acerca de las características químicas de estos materiales se discute a continuación:

1). Auxiliares afines por la fibra.

Estos sistemas requieren agentes nivelantes, los cuales previenen un teñido desigual retardando la velocidad del mismo, llevándolo a cabo mediante el uso de un tensoactivo el cual es adsorbido competitivamente con los tintes sobre los lugares a ser teñidos sobre las fibras. Deben ser seleccionados aquellos tensoactivos que tengan la misma naturaleza iónica que el tinte como es el caso de los agentes retardantes catiónicos utilizados con tintes catiónicos sobre las fibras acrílicas.

2). Auxiliares afines por el tinte.

Este tipo de agentes nivelantes también retardan la velocidad de teñido pero por un mecanismo diferente, ya que los tensoactivos forman un complejo-

con los tintes en el baño. Como ejemplo se puede citar el uso de tensoactivos no-iónicos empleados con ciertos colorantes sobre algodón,

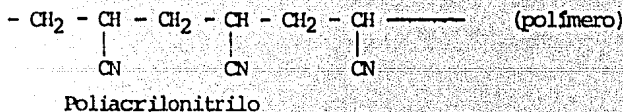
3). Auxiliares de teñido de superficie activa.

Las funciones características de estos auxiliares incluyen la dispersión, emulsificación, solubilización, humectación, actividad de penetración, todo ésto sumado con objeto de prevenir problemas que pueden originar un teñido desigual. Como ejemplo se menciona un agente dispersante usado con tintes dispersos sobre fibras sintéticas.

Otros factores a ser tomados en cuenta para el proceso de teñido son:

- 1 - El tipo de fibra (algodón, poliéster)
- 2 - Los tipos de tinte (directo, colorantes ácidos, colorantes dispersos, etc).
- 3)-El tipo de substrato (telas, estambre, etc.)
- 4 - Por el método de teñido o máquina (teñido por inmersión, impresión de textiles, teñido continuo, etc.)
- 5 - La función deseada (retardante, dispersante, etc.)

Los agentes tensoactivos catiónicos se emplean principalmente en la tintura de fibras acrílicas, las cuales son polímero del acrilonitrilo.



El acrílico se tiñe con colorantes catiónicos, los cuales son denominados así debido a que al ionizarse en agua su componente activo de coloración es el catión.

El mecanismo de tintura puede ser descrito en tres pasos:

- 1- Contacto y adsorción de las moléculas de colorante y el polímero en el -

medio acuoso (el colorante en solución o electrolito)

2- Difusión de las moléculas de colorante al interior del polímero.

3- Unión electroquímica salina de las moléculas de colorante (cationes) - con las terminales aniónicas del polímero.

Las fibras acrílicas que se producen en México tienen rangos de temperatura de agotamiento de los colorantes muy cortos, por lo que a cierta temperatura crítica dichos colorantes se difunden muy rápidamente por la fibra, lo que ocasiona manchados si no se cuenta con un efecto de retardado energético que controle esta rápida difusión. Existen dos tipos de retardado, el aniónico y el catiónico.

Retardado Aniónico

Los productos aniónicos que se emplean para esta finalidad forman un agregado en el baño de tintura en presencia de las moléculas disociadas de colorante (cationes), disminuyendo de esta forma la cantidad de cationes libres disponibles que puedan ocupar puntos de afinidad del polímero acrílico (terminales aniónicas), con lo cual se reduce la velocidad de arribo del colorante sobre la fibra. Conforme aumenta la energía cinética de las moléculas debido al incremento de calor se aumenta la disociación promoviendo el agotamiento del colorante en el baño por el transporte de éste a la fibra (difusión y fijación).

Retardado Catiónico

Es el más usual en el teñido de las fibras acrílicas ya que presenta ciertas ventajas en el proceso como son la reproducibilidad de tonos y una mayor suavidad en el material.

Como se mencionó anteriormente, los colorantes catiónicos frecuentemente muestran un teñido desigual y propiedades migratorias muy pobres, por lo que

el teñido catiónico es llevado a cabo usualmente bajo un control cuidadoso del tiempo y la temperatura, y con el uso de un retardante adecuado que tenga las mismas propiedades iónicas en contra de los colorantes catiónicos.

Los agentes catiónicos afines a la fibra permiten controlar la subida del colorante y funcionan como retardantes, migratorios y solubilizantes. Estos materiales se adsorben dentro de las fibras acrílicas en la misma forma que los colorantes catiónicos, y se considera que su eficiencia como retardantes corresponde a la frecuencia de probabilidades de una competencia adsorcional con el colorante hacia los sitios de teñido en las fibras acrílicas. La Figura 4.1 ilustra la medición de la velocidad de agotamiento de un tensoactivo catiónico y un colorante adsorbidos de un baño sobre una fibra acrílica contra el tiempo.

La difusión de los colorantes sobre la fibra es controlada por la presencia de los cationes en el baño de tintura, los cuales ocupan los puntos de afinidad de la fibra y conforme se incrementa la energía cinética de las moléculas se rompen las uniones de dichos cationes retardantes con la fibra, ya sea por hidrólisis o saponificación de estos últimos o simplemente se rompen, lográndose así un agotamiento controlado.

Los tensoactivos catiónicos más empleados son las Sales de Bencil Piridinio y las Sales de Amonio Cuaternario de las cuales se mencionan las principales a continuación:

- Cloruro de Trimetil coco amonio
- Cloruro de Dimetil dicoco amonio
- Cloruro de Trimetil dodecil amonio
- Cloruro de Dimetil Bencil coco amonio
- Cloruro de Bencil Trimetil amonio

La saturación de la fibra es un factor importante en la tintura con retardantes catiónicos y los fabricantes de colores han determinado valores de satu-

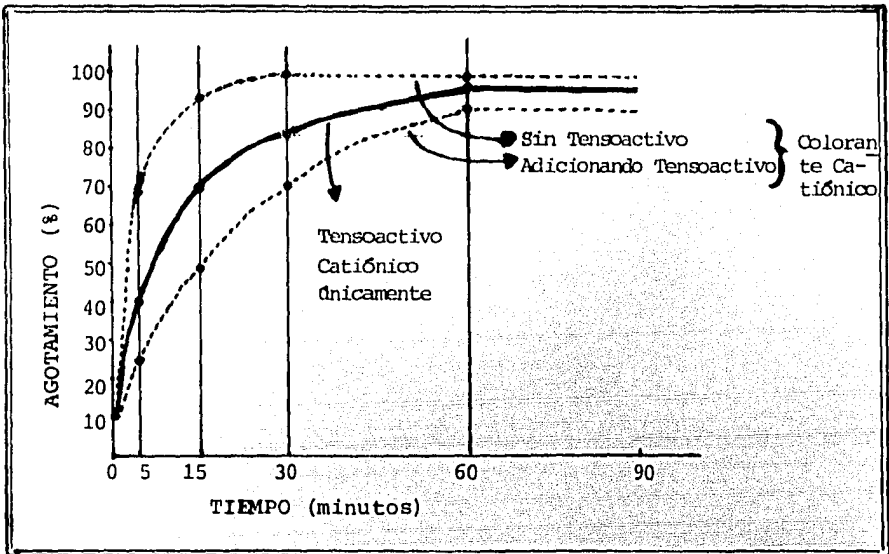


FIG. 4.1 Curvas de Agotamiento de un colorante y un tensoactivo catiónicos

ración para cada colorante por lo que éstos valores deben tomarse en cuenta para evitar el bloqueo de la fibra.

Si se utiliza demasiado retardante, la velocidad de agotamiento puede ser reducida y los colorantes catiónicos pueden quedarse en el baño de teñido. La siguiente ecuación puede ayudar a determinar la cantidad adecuada de un retardante a ser empleada.

$$\text{Cantidad de retardante de teñido} = \frac{F \times DC - (D_A f_A + D_B f_B + \dots)}{\text{Valor } f \text{ del retardante de teñido}}$$

F = Valor de saturación relativa de la fibra acrílica.

DC = Coeficiente de teñido (usualmente 0.6 - 0.8)

D_A, D_B = Cantidad respectiva de los colorantes A y B

f_A, f_B = Valor f respectivo de los colorantes A y B

Existen en el mercado productos de tintura que promueven la difusión del colorante en la fibra en forma homogénea los cuales son de naturaleza no iónica o

ligeramente catiónica como las aminas grasas etoxiladas y no tienen un efecto bloqueante en la mencionada fibra ya que su retardado es mínimo, con lo que se consigue un mejor control en la tintura con mejores agotamientos del color y en la reproducibilidad de los tonos; éstos auxiliares también se recomiendan para la reparación de tinturas manchadas y la combinación de los dos tipos de tensoactivos mencionados logra que la tintura con retardado catiónico sea la mejor elección.

C - Suavizado

Son usadas grandes cantidades de tensoactivos sobre casi todas las ropas comerciales debido a la demanda por parte del consumidor de una textura suave, agradable. Por ejemplo, el algodón es acabado con suavizantes en la última etapa con el fin de modificar su textura y eliminar alguna dureza adquirida durante el lavado, blanqueado y teñido.

Generalmente los agentes suavizantes son clasificados en aniónicos, no aniónicos, catiónicos y anfotéricos, dependiendo de sus propiedades hidrofílicas. Deben ser seleccionados de acuerdo a los tipos y apariencias de la fibra, y a los resultados deseados.

La mayoría de los agentes suavizantes son aniónicos y catiónicos, utilizados con mezclas de tensoactivos. Los suavizantes aniónicos no son formulados con los mismos componentes químicos que los suavizantes catiónicos, ya que aquéllos están elaborados de grasas y aceites emulsificados o dispersos por tensoactivos de naturaleza aniónica mientras los tensoactivos catiónicos son por sí mismos los principales componentes de los suavizantes catiónicos. De esta manera, el funcionamiento de los suavizantes aniónicos depende de los tipos de grasas y aceites y la elección adecuada de los tensoactivos, mientras que el funcionamiento de los suavizantes catiónicos depende directamente de -

la estructura química de los tensoactivos que los constituyen.

Los agentes suavizantes catiónicos son productos versátiles, especialmente buenos para fibras sintéticas debido a sus fuertes propiedades adsorbentes y antiestáticas. Sin embargo, en contadas ocasiones su uso origina pérdidas de color, amarillamiento y una ligera irritación de la piel.

Este tipo de suavizantes se utilizan para diversas fibras sintéticas, tales como el acrílico, poliéster, nylon y rayón y su selección se realiza de acuerdo a la cantidad de suavidad requerida. En términos generales el utilizar una alta temperatura con los suavizantes catiónicos incrementa la suavidad y absorbencia.

La mayoría de los textiles son aniónicos (con excepción de la lana en condiciones ácidas y algunas fibras hidrófobas) y repelen los aniones atrayendo -- los cationes.

Los agentes tensoactivos catiónicos son atraídos por los materiales textiles en las soluciones acuosas. La porción hidrófila del tensoactivo catiónico - (suavizante) se combina con los radicales que poseen carga negativa en la estructura micelar de los filamentos y se adhiere formando una película en la superficie de la fibra. La parte hidrófoba del producto es la fase externa de la película y es la que imparte al textil una superficie cerosa o blanda al tacto, flexible, lubricada y en la mayoría de los casos con protección antiestática.

Los suavizantes catiónicos se aplican en forma de dispersiones o emulsiones estables ya que la mayoría de ellos son poco solubles en agua además de que su consistencia es parecida a la de las ceras, es decir son sólidos en forma de pastas duras, semiduras o blandas, como lo son las Sales Cuaternarias de Amonio, especialmente el Cloruro de Dimetil Di Sebo Hidrogenado o ciertas Amidas de Acidos Grasos, las cuales tienen un carácter catiónico muy ligero.

Los suavizantes catiónicos tienen efecto solubilizante en algunos coloran-

tes por lo que afectan la solidez al lavado de ciertos materiales teñidos, y en estos casos es recomendable aplicar tensoactivos no-iónicos de naturaleza parecida a las ceras que en combinación con aceites saponificables tienen efecto suavizante. Estos últimos son menos comunes y tienen menor eficiencia que los catiónicos y son usados en forma de emulsiones o productos solubles. Como ejemplos pueden citarse el Polietilen Glicol de alto peso molecular o los ésteres glicólicos de ácidos grasos etoxilados.

El suavizado de hilo se lleva a cabo normalmente en baños de enjuague después de operaciones tales como descruce y teñido. En este caso la aplicación tiene como objeto darle al hilo lubricación para el tejido y suavidad para la presentación final de la tela o prenda. Ejemplos de estos hilos son los siguientes:

- Hilo de acrílico para tejer (estambre)
- Hilo de acrílico para tejido de punto
- Hilo de mezcla acrílico/lana para estambre
- Hilo de mezcla acrílico/viscosa para tejido de punto

A continuación se muestra la formulación de un suavizante típico para hilo de acrílico:

Base: Cloruro de Dimetil Disebo Hidrogenado	
Amonio al 75%	18%
Disolvente: Alcohol isopropílico + agua 20/80 ...	50%
Dispersante: Nonil fenol etoxilado con 10 moles ..	7%
Acido Acético Glacial	2%
Agua	23%
	100%

Aplicación: Baño de enjuague conteniendo de 2 a 4% del producto a (45-50)°C para lograr una buena dispersión durante 25-35 minutos para promover el transporte del producto a la fibra (agotamiento).

d) Engomado de Hilos

Los hilos de urdimbre se aprestan como preparación para el tejido en telar plano, éste tipo de apresto recibe el nombre de encolado, engomado o parado y tiene por finalidad dar a los hilos las mejores condiciones para su funcionamiento en el tejido.

Este reforzamiento de los hilos consiste en un apresto protector cuyos requisitos son:

- 1) Mejorar la resistencia de los hilos sin disminuir su flexibilidad
- 2) Dar un revestimiento seco y no pegajoso
- 3) La película obtenida debe ser estable
- 4) Debe ser soluble o dispersable en agua
- 5) No debe formar polvo durante el tejido y debe tener protección contra el emhucamiento.

Los tipos de apresto usuales son de 3 tipos:

- a) Naturales: almidón de papa, fécula de papa, fécula de yuca, mucílago de algarrobo, almidón de maíz.
- b) Semisintéticos: Carboximetil Celulosa, Hidroxietil Celulosa
- c) Sintético: Alcohol polivinílico, Acetato de polivinilo

Los agentes tensoactivos se aplican en el encolado como humectantes y suavizantes.

Los humectantes para encolado se aplican en casos particulares como por ejemplo para hilo muy hidrófobo o en mezclas de hilo crudo y descrudado.

Los suavizantes para encolado mejoran el tacto de la película obtenida y su resistencia a la ruptura, se añaden a las féculas o almidones antes de la cocción y en los semisintéticos en el proceso de espesado. Los más usados son: sebo sulfonado, emulsiones de ceras y parafinas, ácidos grasos y sales cuaternarias de amonio.

Un encolado para viscosa (para 100 lts.) sería:

- 6.0 kg. Carboximetil celulosa (alta viscosidad)
- 0.1 kg. Suavizante catiónico.

E) Mercerizado

Es el procedimiento mediante el cual se abrillantan las fibras celulósicas especialmente el algodón, a la vez que se producen otros efectos como encogimiento, hinchamiento, variando sus propiedades como resultado de un proceso fisicoquímico debido a la acción de las diluciones cáusticas.

La variación de densidad, resistencia a la tracción, capacidad higroscópica o de humectación y mayor afinidad por los colorantes son características del mercerizado de hilos o telas de algodón. Con el mercerizado no sólo se consiguen variaciones fisicoquímicas sino que también se varía la estructura morfológica cuando se efectúa la operación con tensión, llamándosele en este caso SIMILIZADO, desapareciendo por efecto de la distorsión de la fibra las falsas vueltas de torsión superficial que caracterizan a las fibras de algodón sin mercerizar.

Una fibra capaz de ser mercerizada que no es celulósica es el poliéster; - este tratamiento se lleva a cabo mediante el caustificado de las telas de dicho material en los equipos JET de presión y en el procedimiento se utilizan soluciones de sosa cáustica que van desde 15 gr/lit. hasta aproximadamente 30 gr/lit. a 130°C durante 20 a 30 minutos.

La concentración de sosa, el tiempo y la temperatura son factores que dependen del grado de suavidad y pérdida de peso de la tela de poliéster. La reducción de peso del poliéster se lleva a cabo superficialmente y de acuerdo al tratamiento, las capas superficiales de la fibra van siendo atacadas debido a la transformación química del tereftalato de etilén glicol (poliéster) en tereftalato de sodio, que es insoluble en agua pero puede desprenderse de la fibra - debido a que tiene un peso molecular pequeño (oligómeros).

Por medio de este proceso se obtiene un tacto muy suave parecido al de la seda y un abrillantado natural, y éstas características son permanentes. El ma-

terial así tratado se puede teñir o estampar conservando sus cualidades.

Con el empleo de agentes tensoactivos catiónicos del tipo de las Sales Cuaternarias de Amonio se mejora el desprendimiento de oligómeros de la fibra, manteniéndolos en suspensión, con lo cual se obtiene mejor tacto con un mismo grado de reducción de peso, evitando que existan oligómeros en la superficie de las fibras; la presencia de dichos oligómeros ocasiona que las telas teñidas tengan el efecto superficial de reflejar la luz en forma irregular aún cuando estén bien teñidas.

Las sales cuaternarias de amonio adecuadas a este proceso son aquéllas del tipo suavizante como el Cloruro de Dimetil Disebo Hidrogenado o con otras propiedades como el Cloruro de Dimetil Dicoco Amonio.

El tensoactivo se aplica generalmente en el baño caustificado en cantidades de 2 a 3 gr/lt. y la concentración de sosa es de 18 a 22 gr/lt. El tratamiento es de 20 a 25 minutos a 125°C, aunque todos estos parámetros deberán ajustarse en la práctica de acuerdo a la calidad deseada para las telas.

F) Acabado textil

En forma general definimos como acabado textil al conjunto de tratamientos mecánicos, físicos y químicos efectuados a las telas con objeto de mejorar su aspecto y propiedades para los fines de presentación en el mercado y de su empleo para los usuarios.

Los tensoactivos son aplicados para el acabado textil en el aprestado de las telas como agentes humectantes, dispersantes, emulsionantes de algunos acabados termo plásticos de resinas sintéticas, como antiestáticos, suavizantes, etc.

Las Sales cuaternarias como el Cloruro de Dimetil Disebo Amonio son empleados como suavizantes modificadores de tacto, mientras que los agentes catiónicos

cos que funcionan como antiestáticos son usados frecuentemente en el proceso de acabado ya que tienen un fuerte efecto de adsorción sobre las fibras, además de que imparten propiedades humectantes y penetrantes. Ejemplos de estos últimos son el Cloruro de Estearil Trimetil Amonio, el Cloruro de Coco Trimetil Amonio y las Aminas de Sebo etoxiladas con 2, 5 y 15 moles.

4.2 TRATAMIENTOS DE AGUAS Y METALES

Los métodos que se emplean para tratar el agua dependen en gran parte, del fin a que se destina el abastecimiento. Para usos domésticos es deseable eliminar las impurezas, ya sea suspendidas o disueltas, que sean perjudiciales a la apariencia del agua y es absolutamente necesario eliminar o volver inactivas cualesquiera impurezas como las bacterias, que pueden ser perjudiciales para la salud del público consumidor. Por otro lado, los requerimientos de calidad para aguas industriales son diversos según su empleo, como en el caso del agua que va a ser usada en calderas, la cual debe estar libre de substancias que fomen incrustaciones.

Generalmente los métodos que se emplean en la práctica para el tratamiento del agua tienen como objetivo principal, eliminar las "impurezas" o substancias extrañas presentes en la misma. Debido a que bacterias, algas y otros microorganismos se encuentran presentes en el agua, tienen fundamental importancia en todos los procesos de tratamiento de aguas.

A) Floculación -

Se conoce como floculación a la aglomeración de los sólidos suspendidos en un líquido y se utiliza en la clarificación de las aguas que contienen impurezas lo cual se hace necesario por las razones siguientes:

a) La producción de agua aceptable para propósitos industriales, a partir de una fuente tal como un río, la cual es turbida por naturaleza o de aguas en las cuales hay materia en suspensión.

b) La recuperación del agua residual de un procesos industrial para volver a ser utilizada.

c) La mejoría de un efluente antes de su descarga, en donde la turbidez

presente puede ser causada por partículas que no son lo suficientemente grandes para asentarse por gravedad.

Los coagulantes o agentes floculantes producen una aglomeración de las partículas en suspensión y aumentan la velocidad de asentamiento de las mismas. Esta velocidad aumenta con el tamaño de las partículas y con la densidad y el propósito de los floculantes es producir partículas lo suficientemente grandes y de una gravedad específica tal, que el asentamiento se lleve a cabo rápidamente.

En las minas el problema de los sólidos suspendidos en el agua es muy serio ya que las partículas de sólidos abrasivos muy finos causan la erosión y el mantenimiento se hace muy costoso lo cual puede reducirse por medio de la floculación de dichas partículas.

Los productos químicos de naturaleza catiónica tienen una aplicación muy especial en los sistemas de floculación particularmente aquéllos que tienen presentes partículas cargadas negativamente en su superficie tales como la sílica coloidal o silicatos minerales. Además, los floculantes catiónicos tienen efectos benéficos en el control de algas y bacterias en aguas afectadas proporcionando en forma simultánea una acción floculante y bactericida.

Los materiales catiónicos que se emplean para limpiar aguas turbidas por medio de la floculación y asentamiento de materiales orgánicos, caolines y sílices son las Sales Cuaternarias de Amonio mencionadas a continuación:

- Cloruro de Soya Trimetil Amonio.
- Cloruro de Dicoco Dimetil Amonio.
- Cloruro de Disebo hidrogenado Dimetil Amonio.

Una ventaja de estos floculantes es su solubilidad o dispersabilidad en agua, por lo que sus soluciones pueden ser preparadas en concentraciones relativamente altas lo que requiere de pequeños tanques para almacenaje. Estas solu--

ciones pueden ser alimentadas al sistema en forma esporádica o continua aunque es preferible esta última, y la concentración de floculantes varía de acuerdo con el sistema basada en el peso del líquido a tratar aunque generalmente es del orden de 1 a 10 p.p.m.

El Cloruro de Dimetil Disebo hidrogenado Amonio es un floculante muy efectivo para sistemas que tienen hasta un 3% (en peso) de arcillas tipo caolín. Con el empleo de 0.2 Kg. de dicho material por tonelada de sólidos suspendidos se obtiene una velocidad de asentamiento de más del doble de lama neutral y una buena claridad en el agua, las cuales pueden mejorarse aún más por medio de la acidificación de la pulpa. Se ha encontrado que el Cloruro de Dimetil Dicoco Amonio es igualmente efectivo en pulpas de arcilla a un pH ligeramente ácido.

Si se emplea el Cloruro de Dimetil Disebo hidrogenado Amonio en el mineral de hierro a concentraciones de 0.26 kilos por tonelada de lama suspendida, la velocidad de asentamiento aumenta considerablemente con relación al sistema sin tratar y se obtiene una buena claridad.

El Cloruro de Dimetil Dicoco Amonio tiene sus mejores aplicaciones en la floculación y asentamiento de sílica sumamente dividida en donde no pueden utilizarse otros floculantes.

El efecto de los floculantes puede variar dependiendo de la forma en la cual son introducidos al sistema, debido a sus diferencias en solubilidad y reactividad. La cantidad de floculante catiónico necesario para una clarificación efectiva, depende de las condiciones siguientes.

- 1) El porcentaje en peso de sólidos suspendidos que van a ser floculados.
- 2) Las características físicas y químicas de los sólidos suspendidos.
- 3) El pH del sistema
- 4) La temperatura del sistema
- 5) La naturaleza y la cantidad de los constituyentes disueltos en la fase líquida.

De acuerdo con las condiciones anteriores, la cantidad de floculante usada puede variar de 0.5 a 250 p.p.m. (.0005 kg. a 0.25 kilos/tonelada de sólidos suspendidos).

B) Digestión Anaeróbica de los lodos de albañal (drenaje)

Las bacterias anaeróbicas que llevan a cabo la digestión de los materiales presentes en el drenaje, operan eficientemente cuando el medio es saludable pero son envenenadas cuando también se encuentran en el sistema detergentes aniónicos como los que se emplean en la actualidad. Para contrarrestar el efecto envenenante de los detergentes aniónicos se ha recomendado el uso del Acetato de la Amina de Sebo hidrogenado el cual funciona como un agente muy eficiente.

La base de la digestión anaeróbica tiene por objeto reducir el volumen y el olor del lodo del drenaje cuando son producidos los gases, principalmente metano. Este proceso es operado generalmente a 37°C y el gas producido por esta reacción puede ser usado para transferir energía al proceso, por medio del quemado del mismo en calentadores. Si es grande la producción del gas, este producto puede ser usado en otros sectores, pero si dicha producción es considerablemente reducida entonces en la planta tendrá que comprarse gas para mantener la temperatura (37°C).

Por lo anterior se puede observar que la aplicación del Acetato de la Amina de Sebo Hidrogenado presenta ventajas en la digestión anaeróbica de los lodos de albañal ya que contrarresta los efectos envenenantes de los detergentes aniónicos. La cantidad (de dicho Acetato) que ha sido recomendada para neutralizar 1 kg. de detergente aniónico en los lodos es de 660 gr. pero dependiendo de las características del sistema puede ser disminuida a 450 gr.

Debido a que en los trabajos en el drenaje puede hacerse difícil la dispersión del Acetato de la Amina de Sebo Hidrogenado en el agua, se ha recomen-

dado también el uso de Aminas de Sebo etoxiladas con 5 moles, las cuales son li-
quidas a temperatura ambiente y su dispersión en agua puede efectuarse simple-
mente por agitación o bien mediante la incorporación de una pequeña cantidad de
ácido clorhídrico o acético, para formar la sal soluble en agua. La concentra-
ción inicial de estos materiales por cada kilogramo de detergente aniónico ha -
sido recomendada (665 gr.), aunque el nivel ideal solamente se puede detectar -
mediante las pruebas de operación.

C) Prevención del crecimiento de algas, lama, hongos y bacterias.

En la industria actual, el agua es ampliamente usada en los procesos de
enfriamiento, condensación de vapor, aire acondicionado y refrigeración. El pro-
ceso de enfriamiento con agua puede ser por recirculación de la misma a través-
de torres de enfriamiento o con sistemas de paso simple de la misma. En los sis-
temas de un solo paso, el agua pasa a través del equipo intercambiador de calor
solo una vez y son requeridas grandes cantidades de agua, la cual una vez que -
sale del proceso, únicamente ha sufrido un ligero aumento en su temperatura, --
mientras que en los sistemas de recirculación de agua, ésta es reciclada en for-
ma continua, normalmente a través de torres de enfriamiento y/o rociado de las-
mismas.

Existen muchas clases y tipos de organismos microbiales, los cuales pue-
den corroer y deteriorar los sistemas de tratamiento de agua originando proble-
mas muy serios, tales como las algas, los hongos y las bacterias, las cuales se
desarrollan en la tibia humedad que rodea a un sistema de enfriamiento y apare-
cen frecuentemente en forma de lama.

En las torres de enfriamiento, los microorganismos pueden crecer en una
forma tan abundante, que llegan a obstruir los filtros cama y las mallas de las
bombas, reduciendo la transferencia de calor. En muchos casos donde las torres-
de enfriamiento y los sistemas de acondicionamiento de agua están hechos de made-

ra, la formación de lama es un problema muy serio, ya que la lama hace que se pudra la madera, haciendo necesaria la reparación o reemplazo de las partes a intervalos muy frecuentes y originando la corrosión de la parte inferior de los depósitos.

Las Sales Cuaternarias de Amonio son empleadas frecuentemente con el propósito de inhibir el crecimiento de los microorganismos mencionados. De manera general, los compuestos cuaternarios de Alquil Amonio muestran poder bactericida, pero éste varía según el grupo alquilo que posean, caracterizándose el radical lauril o de coco por ser el más eficiente.

El Cloruro de Dimetil Lauril Bencil Amonio, conocido también como Cloruro de Benzalconio, muestra un poder esterilizador contra una gran variedad de bacterias, hongos filamentosos y protozoos en soluciones diluidas y es un material que conserva sus propiedades germicidas y bactericidas aún cuando sea almacenado por largos períodos de tiempo o sufra cambios de temperatura. Sin embargo, una ebullición prolongada causará degradación en su poder germicida, por lo que no es recomendable mantener durante un largo tiempo esa condición.

El Cloruro de Benzalconio es el agente catiónico más empleado en las torres de enfriamiento con el objeto de evitar la formación de cualquiera de los microorganismos ya mencionados, aunque el Cloruro de Soya Trimetil Amonio también ha demostrado su funcionalidad al respecto, con una menor eficiencia.

El Cloruro de Dimetil Dicoco Amonio y el Cloruro de Soya Trimetil Amonio son agentes efectivos para el control de las algas y de la lama. Dosificándolos a razón de 5 a 20 p.p.m. matan a las algas azul-verde y no permiten el desarrollo de las esporas de los hongos.

El Acetato de la Amina de Coco se usa en el acondicionamiento de aire, refrigeración y en sistemas de circulación de agua para prevenir la corrosión y remover los depósitos, controlando la lama, el crecimiento de las algas y el es

camado . En los sistemas de enfriamiento, el Acetato puede ser depositado en un recipiente perforado, el cual se coloca en el agua de enfriamiento, donde se di suelve a temperaturas mayores de 10°C. Aproximadamente a 27°C el producto se di suelve en 2 ó 3 horas y proporciona protección contra la corrosión y contra las bacterias en los sistemas de agua a pH entre 6.0 y 8.5.

Las diaminas grasas de coco son muy efectivas en el tratamiento de aguas contra las bacterias sulfato reductoras. A concentraciones entre 5 y 10 p.p.m.- éstas diaminas inhiben el crecimiento de las bacterias y a concentraciones mayo res de 10 p.p.m. dichas bacterias mueren.

En el tratamiento de aguas de las albercas, se utiliza el Cloruro de Ben zalconio junto con el peróxido de hidrógeno con objeto de lograr un efecto bactericida y un suministro de oxígeno al mismo tiempo. También se ha reportado el uso del Cloruro de Benzalconio con el Sulfato de Cobre, con objeto de impartir una tonalidad color azul a las aguas junto con el mencionado efecto bactericida.

En general puede afirmarse que las Sales Cuaternarias de Amonio son más efectivas como bactericidas con relación a las diaminas grasas, pero presentan el inconveniente de crear cierta espuma, por lo cual se hace necesario en oca siones el empleo adicional de un antiespumante.

D) Inhibición de la corrosión

En los sistemas de retorno del condensado se hace necesario el utilizar medidas adicionales para lograr ahorros en el mantenimiento, como es el uso de productos químicos formadores de película en dichos sistemas, para prevenir el contacto del condensado a las superficies metálicas.

Las aminas grasas formadoras de película sirven únicamente para proteger los sistemas de retorno del condensado y no representan una alternativa para el tratamiento del agua en las calderas. Las aminas formadoras de película no son

como las otras aminas volátiles (ejemplo morfolina), las cuales neutralizan los componentes acídicos presentes en el agua.

El principio del tratamiento con las aminas formadoras de película está basado en la protección establecida por una capa monomolecular, no humectable, que se forma sobre la superficie del metal, produciendo una película entre el agua de condensación y dicha superficie. La dosis de uso requerida es aproximadamente del 1 al 3% (basada en el peso del vapor producido) y es independiente de la cantidad de dióxido de carbono y oxígeno presentes, ya que no reaccionan con estos compuestos. Para asegurar que la película se mantenga sobre la superficie del metal, es necesaria la inyección continua de estas aminas.

Las aminas grasas más efectivas para formar película son las aminas primarias, alifáticas, de cadena larga, saturadas, así como sus sales, tales como la octadecil y hexadecil amina, y los acetatos de estas últimas.

Las Aminas de Sebo y sebo hidrogenado destilada, así como sus Acetatos, son las más utilizadas comercialmente con el propósito de inhibir la corrosión en los sistemas de retorno del condensado. Su radical polar que poseen se adsorbe en las superficies metálicas y su larga cadena de carbonos insolubles en agua queda en posición perpendicular a dichas superficies con lo cual se evita su exposición a la corrosión que origina el condensado.

Otra propiedad de las aminas formadoras de película, es la de desplazar y remover los productos originados por la corrosión. Esta acción limpiadora en las superficies del metal, mejora la velocidad de intercambio de energía en los intercambiadores de calor y en los equipos de condensación. Estos depósitos no deben ser removidos muy rápidamente ya que de hacerlo así, pueden surgir problemas de obstrucción del equipo y tuberías. Lo recomendable es comenzar el tratamiento en forma gradual e ir aumentando el porcentaje de la amina hasta alcanzar la concentración requerida.

Las ventajas que pueden obtenerse mediante el empleo de las aminas formadoras de película puede resumirse como sigue:

- 1) Son aplicadas en dosis bajas con efectividad para el control de la corrosión en los sistemas de condensado y en las superficies de condensación, con considerables ahorros en el mantenimiento.
- 2) Las dosis requeridas de amina, son independientes de la concentración de los gases disueltos.
- 3) Es controlada la corrosión originada tanto por el oxígeno como por el bióxido de carbono.
- 4) Se mantiene la transferencia de calor al ser eliminados los depósitos de los productos originados por la corrosión.
- 5) La eficiencia del tratamiento puede ser chequeada por indicadores de la corrosión insertados en el sistema de condensado, por determinaciones analíticas del hierro disuelto en el condensado o por pruebas colorimétricas de laboratorio.

La octadecil amina de sebo tiene una composición alquílica aproximada con un 30% de C_{16} , 24% de C_{18} y 39% C_{18} . A temperatura ambiente su apariencia es de un sólido pastoso y es insoluble en agua; se dispersa a concentraciones del 2% y es insoluble en agua; se dispersa a concentraciones del 2% a 77°C, y dicha dispersión debe ser mantenida a no menos de 55°C durante la inyección.

La octadecil amina destilada de sebo hidrogenado es similar a la de sebo con excepción de que contiene cerca del 30% de hexadecil amina y aproximadamente 60-70% de octadecil amina de cadena saturada.

Una forma sencilla de preparar una dispersión fluida de éstas aminas a temperatura ambiente, es la siguiente: a 90 partes de agua caliente (70°C), se añaden 2 partes de ácido acético glacial y 10 partes de las aminas fundidas con agitación hasta llegar a la temperatura ambiente.

Los acetatos de las aminas de sebo y sebo hidrogenado presentan la ventaja sobre las aminas libres que se dispersan más fácilmente en el condensado ca-

liente y son solubles en agua hasta un 12% en peso a 40°C y hasta el 15% a 100°C.

Las dosis requeridas de las aminas están basadas en el peso del vapor producido y los rangos de uso van de 1 a 2 kilogramos de octadecil amina por - - - 1,000.000 de kilos de vapor, aunque lo anterior varía de acuerdo con la distribución de la planta y el porcentaje de vapor reciclado.

Debido a que la octadecil amina es insoluble en agua, se recomienda el empleo de la sal de la Amina formada con el Acido Acético que no es soluble pero es indispensable en dicho medio. La forma de introducir la amina al sistema, es por medio de la inyección de una dispersión de la misma (1-2%) en el vapor del condensado e introduciendo esta dispersión en la caldera, donde la alta temperatura existente ocasiona que la amina se volatilice y en esta forma sea acarreada a través de todo el sistema. Consecuentemente, la recirculación del condensado (con cierto porcentaje de amina), trae como resultado una reducción en los costos del tratamiento, e igualmente es recomendable cuando se usan las sales amínicas la misma forma de inyección en la caldera, ya que la inyección directa de éstas, ocasiona que la amina sea liberada y dispersada por todo el sistema. Debe tenerse cuidado de no inyectar estos productos en sistemas de vapor sobrecalentado o adelante de alguna válvula reductora de presión para evitar la formación de amino-acetamidas, las cuales se depositan en la superficie y son inhibidores de corrosión pobres.

Por lo general, las aminas formadoras de película se incorporan al agua de alimentación de la caldera recomendándose lo siguiente:

- a - El punto de inyección debe estar localizado lo más cercanamente posible al lugar de entrada de la línea a la caldera.
- b - Debe evitarse la adición de la amina antes de los calentadores (de-a-readores) ya que esto origina la pérdida de amina por volatilización, y de igual forma debe evitarse la adición de la amina a los tanques -

de agua para alimentación, en los cuales se encuentran calentadores o intercambiadores de calor con grandes superficies, ya que la amina se adherirá a tales superficies.

Se conocen tres formas de inyección:

- 1.- Se prepara una solución de las aminas en el condensado caliente, en un tanque de servicio separado que comunica a la bomba de alimentación.
- 2.- Se suspende la amina formadora de película (en forma sólida), en una canasta de alambre dentro del tanque del condensado o el tanque de alimentación.
- 3.- Se dispersa la amina colocada en un recipiente dosificador, por medio de presión.

Es interesante hacer notar algunos aspectos de la aplicación de la amina formadora de película:

- a) No se depositan en las superficies de la caldera y no producen espuma.
- b) Existe cierta tendencia de la amina a formar una película en los instrumentos de vidrio de la caldera, pero estos depósitos pueden ser eliminados por medio de una limpieza con Keroseno.
- c) La durabilidad de la película de la amina es tal que en el caso de que el tratamiento se suspendiera por un período limitado de tiempo, las superficies tratadas se mantienen protegidas. El tiempo durante el cual la película permanece intacta varía, ya que depende de muchos factores como son la velocidad del vapor o del agua en las líneas del condensado.
- d) Al iniciarse el tratamiento, la película de amina se forma primero en las áreas de condensación inicial y tan pronto como éstas tienden a ser cubiertas, la protección se extiende gradualmente a todo el sistema.

No obstante que existen pruebas químicas para determinar la presencia de aminas formadoras de película en el condensado, es deseable instalar en el sistema de condensado pequeños tramos de tubería, los cuales pueden ser removidos-

fácilmente para su examen. Pueden notarse la existencia de la película protectora por la formación de gotas de agua en forma convexa más que en forma de película sobre la misma.

E) Eliminación de Agua

Una técnica usada para proteger los metales, después de ser trabajados con aceites solubles, consiste en eliminar el agua por inmersión en un fluido capaz de eliminarla. Este tipo de fluido debe ser capaz de desplazar rápidamente el agua de la superficie metálica y permitir una separación completa del agua del fluido en el tanque. Usualmente éstas formulaciones están basadas en aceites minerales diluidos con nafta, misma que contiene de (1-5)% de algún material catiónico, tal como el Cloruro de Dimetil Dicoco Amonio, el cual elimina el agua de la superficie metálica.

F) Tratamiento Acido de los Metales

Los baños de decapado ácido son generalmente usados en la manufactura y procesamiento del hierro y acero, para retirar rebabas y películas de óxido que se crean durante la fabricación y/o el almacenamiento de éstos productos. Antes del platinado o de las operaciones de procesamiento, éstas películas de productos de corrosión deben ser nuevamente removidas, y generalmente se lleva a cabo por inmersión del metal en un baño ácido. Ahora bien, con el baño ácido el problema que se plantea es la protección de la superficie limpia y brillante del metal del ataque ácido, mientras se permite que las rebabas y las películas de óxido sean removidas por la acción del ácido.

Los ácidos inorgánicos tales como el clorhídrico, fluorhídrico, sulfúrico y fosfórico y algunos orgánicos (sulfámico, cítrico, etc.), son empleados en muchas operaciones industriales de tratamiento de superficies metálicas, así como en las de limpieza de calderas, protección de equipo en la acidificación y -

en la producción secundaria con agua de los pozos petroleros, en los procesos químicos donde se opera a un pH bajo en solución acuosa, etc.

Durante el tratamiento ácido, una parte del metal se transforma en cationes solubles ($Fe \longrightarrow Fe^{++} \longrightarrow Fe^{+++}$) y los iones hidrógeno derivados de la disociación de los ácidos, se combinan para formar hidrógeno elemental, gaseoso, que se desprende en forma de burbujas y esto indica la presencia de una reacción corrosiva del ácido sobre el metal de base.

La finalidad del tratamiento ácido, es en general la eliminación de la superficie metálica, de los diversos tipos de óxidos, (FeO , Fe_2O_4 y Fe_2O_3) sin atacar el metal, ni volverlo más frágil. En el caso particular del tratamiento ácido del suelo, la finalidad del mismo es el evitar las oclusiones que impiden el libre flujo del aceite a través de las areniscas, protegiendo al mismo tiempo la cañería metálica empleada para introducir el ácido al fondo de los pozos y que tiene como finalidad extraer aceite, agua y gas.

El ácido clorhídrico se usa preferencialmente sobre el ácido sulfúrico en los tratamientos metálicos, debido al menor porcentaje de ácido requerido, a la menor producción de hidrógeno, al ataque más rápido de las capas de óxidos y al mismo tiempo, más lenta sobre el metal base; este ácido permite también la disolución de contaminantes del tipo fosfatos y carbonatos.

El ácido fosfórico es empleado en aquellas aplicaciones en donde se requiere una acción ácido menos drástica, como en la eliminación del herrumbre. (Hasta concentraciones del 2% de ácido fosfórico, no se necesita la adición de un inhibidor).

El ácido cítrico neutralizado con amoníaco hasta pH de 3.5 se emplea cuando el contaminante es del tipo hidróxido de hierro u óxidos de cobre, y en general cuando se requiere una acción del ácido más lenta, o se trabaja en presencia de aleaciones complejas. El ácido cítrico neutralizado a un pH de 9.5 es

empleado para la limpieza final del cobre, conjuntamente con el nitrito o persulfato alcalino.

El ácido sulfámico se emplea particularmente para eliminar depósitos de calcio y hierro, y en el tratamiento del aluminio y sus aleaciones.

Quando se disminuye el valor del pH (lo que significa aumentar la concentración de los iones de hidrógeno) y/o se aumenta la temperatura y/o el tiempo de tratamiento, se aumenta el grado de corrosión. Por otra parte, la presencia de iones ferroso, arsénico, antimonio o estaño en la solución ácida, reduce el ataque al metal, pero por el contrario, ésta acción es acelerada en presencia de ion férrico o cobre, y un contenido mayor de carbono en el acero afecta casi proporcionalmente el grado de su disolución en el ácido.

El grado de corrosión ácida varía en general en función de la composición química del metal, de su estructura superficial, de la concentración y tipo de ácido empleado, de la duración del tratamiento, de la temperatura, de la naturaleza de los contaminantes, del grado de actividad del inhibidor a las diferentes condiciones de su concentración, del grado de agitación y del contenido de oxígeno en la solución.

El grado de corrosión generalmente se expresa en gramos/centímetros²/día (milésimos de pulgada/año). Esta cifra expresa el valor promedio de la pérdida gravimétrica de metal por unidad de superficie y de tiempo. Expresada en años, éste es un factor de evaluación de la duración del equipo metálico.

La acción rápida y selectiva de los ácidos requiere de sustancias que moderen, controlen y regularicen la acción de los mismos, las cuales funcionan como inhibidores de corrosión, y es aquí en donde se emplean tensoactivos catiónicos.

Los inhibidores catiónicos que se emplean para este fin son generalmente formulaciones a base de Aminas primarias y Aminas Etoxiladas las cuales for

man películas muy sutiles pero firmemente adheridas sobre la superficie electro negativa de los metales. La adsorción electroquímica del inhibidor catiónico sobre el metal con el enlace metal-nitrógeno es rápida y persistente, permitiendo un ahorro a largo plazo en el consumo del inhibidor. Por otra parte, aquellos -- inhibidores catiónicos que poseen uniones acetilénicas con un ángulo adecuado -- garantizan una acción inhibidora, particularmente elevada, independientemente -- de la película protectora monomolecular.

Las formulaciones catiónicas empleadas para este fin son productos líquidos, solubles en los ácidos, activos en solución ácida y resistentes a la acción de los ácidos a temperaturas elevadas. La corrosión se incrementa con los aumentos de concentración o temperatura, mientras que disminuye con la adición del -- inhibidor.

La industria siderúrgica emplea ácido sulfúrico o ácido clorhídrico en -- el decapado de las chapas u otros materiales de hierro o acero dulce antes del -- proceso de laminado. En muchas ocasiones las chapas llegan a la planta de decapado enrolladas desde plantas de producción siderúrgicas muy lejanas, y presentan todos los tipos posibles de oxidación y contaminación, debido al largo viaje y a los almacenajes.

En las plantas continuas de decapado, el material (no lubricado y con espesor entre 4 y 8 mm) es desenrollado, y se somete a un proceso de limpieza en forma continua con rocío de agua fría o tibia para evitar la formación excesiva de precipitados en el primer baño de decapado.

La chapa limpiada en esta forma, entra a una velocidad de 200 mts./min. -- en el sistema de los tres baños continuos de decapado, siendo limpiada a contra corriente con la solución de ácido clorhídrico y el inhibidor de corrosión que llega desde el tercer baño.

Al tercer baño se le introduce el ácido virgen al 33%, al cual se adicio-

na la cantidad necesaria del inhibidor de corrosión catiónico, ácido de recuperación (22%), y agua tratada hasta ajustar la concentración de ácido (110 gr./lt.). La temperatura promedio de los baños es de 80°C y el inhibidor se mantiene constante a una concentración de 0.1% con relación al volumen del tercer baño.

Pueden ser utilizadas menores concentraciones del inhibidor con respecto a la mencionada, pero es necesario tomar en cuenta el peligro del sobre-decapado de las chapas durante los posibles paros de la planta. El tiempo promedio de permanencia de las chapas en el baño ácido es de 30 minutos.

El empleo de los inhibidores de corrosión permite controlar las pérdidas de material, evitando la degradación de la chapa decapada, permitiendo -- tiempos razonables de reparación y asegurando una vida más larga de todo el -- equipo.

4.3 INDUSTRIA DEL PETROLEO

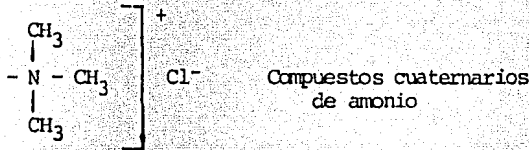
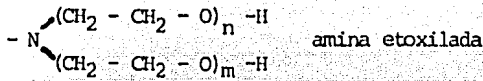
En la industria del petróleo, uno de los problemas más serios es el originado por la corrosión interna del equipo utilizado en la producción de los crudos, y puede ser combatido exitosamente mediante el empleo de inhibidores de corrosión.

La corrosión es un fenómeno muy complejo y los diferentes tipos de corrosión pueden ser clasificados en muchas formas. Puede ser originada por causas físicas como son un diseño inapropiado, velocidades de flujo anormales y condiciones de presión, además de la presencia en el electrolito de materiales sólidos, los cuales se adhieren a las superficies metálicas. Las causas físicas más comunes de corrosión son grietas, erosión, cavitación, escamas o incrustaciones, sedimentos, tensiones, bacterias y pérdidas de resistencia por esfuerzos continuos.

Dentro de las causas químicas de corrosión se considera como la más importante y peligrosa la presencia del oxígeno. Otros materiales que originan corrosión son el Acido Sulhídrico, Dióxido de Carbono, Hidrógeno, sales inorgánicas, ácidos orgánicos, metal no homogéneo e Hipoclorito de sodio. Otras variables físicas son la velocidad de los líquidos, la temperatura y la presión.

Existen muchas formas de controlar la corrosión, pero cada problema requiere de su propia solución y los inhibidores se encuentran entre las posibilidades de prevenir dicha corrosión. Los inhibidores trabajan reduciendo el proceso de corrosión por medio de adsorción en la superficie metálica, y para que su función sea efectiva, deben eliminar la mayoría de las condiciones posibles que la originan.

Esto se logra por la combinación de diversos materiales químicos en las formulaciones denominadas "inhibidores de corrosión", las cuales deben tener al-



Acidificación de los pozos petroleros

Un caso particular de tratamiento ácido es el de la acidificación con ácido clorhídrico, fluorhídrico, o acético de los pozos petroleros.

Para producir de manera económica aceite o gas, se necesita que éste fluya con suficiente velocidad desde distancias relativamente grandes dentro de la tierra, desde el yacimiento hasta el pozo a través de poros de tamaño capilar. La permeabilidad del medio poroso tiende a reducirse con la operación, razón por la cual requiere en forma periódica de un tratamiento ácido para limpiarlo y destaparlo. El ácido se inyecta a través del pozo a presión, mismo que tiene que ser oportunamente protegido debido al alto costo del equipo en obra, y para tal fin, se adiciona a dicho ácido un inhibidor que sea activo a la temperatura que se va a encontrar en el fondo del pozo (para la costa del Golfo $T = 21.2 + h/35$, en donde la profundidad se expresa en metros). En general, dicho inhibidor tiene que resistir temperaturas entre 35 y 150°C.

Son empleados anualmente en el mundo 470 millones de litros de ácido clorhídrico, para la acidificación continua o discontinua de los pozos petrolíferos, lo que requiere el empleo aproximado de 9.4 millones de litros de inhibidores.

El empleo del ácido clorhídrico, en concentraciones hasta de el 28% sí-

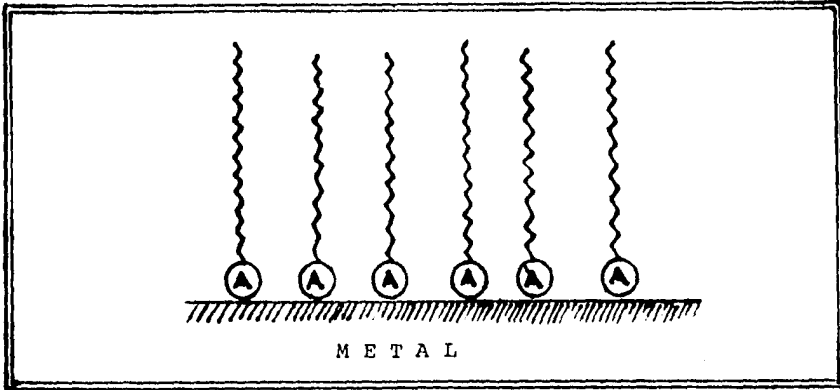


Fig. 4.2 Compuestos formadores de Película

se utiliza solo o hasta del 15% si es mezclado con el 1-2% de ácido fluorhídrico, se efectúa para limpiar y destapar los pozos, garantizando un flujo continuo de la mezcla agua-aceite en los pozos de producción secundaria, y como ya se mencionó, la función del inhibidor añadido es la protección del equipo en obra. Los inhibidores más efectivos son las diaminas grasas etoxiladas o bien formulaciones a base de aminas primarias y aminas etoxiladas, y sus concentraciones de empleo se encuentran entre el 0.01 y 0.25% del volumen total de la solución ácida empleada, aunque también se emplean ciertas sales de las aminas primarias, como los acetatos.

Las operaciones de recuperación secundaria, han aumentado en años recientes y las aguas ácidas (pH aprox. 5.5) son ampliamente utilizadas en los sistemas de agua de inyección ya que mejoran la velocidad de inyectabilidad del agua, previniendo que los caolines minerales se asienten. Para prevenir la corrosión por el agua se recomienda el empleo de ciertas sales cuaternarias de amonio, las cuales son excelentes inhibidores de la misma, empleándolas en sistemas de agua fresca a concentraciones tan bajas como 6 p.p.m. y además reducen la contaminación de los crudos.

Flujo del crudo en las Tuberías

Un problema que se presenta en las operaciones con el petróleo crudo es causado -

por la corrosión interna dentro de la tubería, ya que existen gotas de líquidos corrosivos en los crudos (aún después de ser separados) que se estabilizan en el fondo o a los lados de la tubería, originando perforaciones. Una sal cuaternaria de amonio, como el cloruro de Soya Trimetil Amonio puede inhibir la corrosión en las tuberías colectoras de crudo amargo.

Empleo de las aminas para mejorar la distribución del carburante en los carburadores.

La amina oleica primaria o una mezcla de 3 partes de Dimetil Sebo Hidrogenado Amina Terciaria y una parte de amina primaria de Sebo Hidrogenado son empleados como aditivos de gasolina con el fin de reducir al mínimo las diferencias de trabajo entre los cilindros de los motores.

Sin estos aditivos, al cilindro más alejado del carburador llega una proporción 17/1 de mezcla aire-carburante, a la vez que la misma mezcla llega en una proporción 12-1 al cilindro más cercano al inyector. Como consecuencia existe un rendimiento más bajo del motor en su conjunto.

Las aminas, añadidas a la gasolina, impiden que el líquido moje la superficie metálica entre el inyector y los cilindros así como en los cilindros mismos, y al mismo tiempo ejercen una función de inhibidores de la corrosión de las superficies metálicas así como la función de detergentes.

Se han hecho trabajos extensos a base de pruebas dinamométricas con el fin de estudiar las condiciones de máxima eficiencia de los cilindros en las más diferentes condiciones de funcionamiento del motor. Las pruebas de máxima eficiencia resultaron cuando se empleaban los tipos de amina antes indicadas como aditivos. El nivel de uso varía de 2 a 55 libras de amina para 1000 barriles.

Las diaminas oleicas y las diaminas de coco se emplean como especificos anticongelantes de la gasolina (su nivel de empleo es de 10 a 50 libras para 1,000 barriles).

Han sido formulados agentes espumantes que emplean óxidos de amina de coco capaces de formar espumas estables, incluso a bajo valor de pH, alto contenido en sales, alta temperatura y presencia de arena, en los pozos para explotación secundaria y terciaria.

4.4 INDUSTRIA COSMETICA Y FARMACEUTICA.

En las industrias cosmética y farmacéutica, los tensoactivos son empleados tan ampliamente y en tales cantidades que pueden ser considerados indispensables para acciones sencillas o sinérgicas tales como humectación, penetración, emulsificación, dispersión, detergencia, solubilización y acción germicida.

Los tensoactivos deben ser seleccionados cuidadosamente por su pureza, color, olor, etc. y no deben causar ninguna irritación dérmica o a los ojos. Por lo anterior, debe tenerse cuidado en el desarrollo de nuevos tensoactivos para estas aplicaciones.

Los tensoactivos son usados en dos formas básicas y la primera de ellas es como ingredientes primarios, donde sus propiedades afectan directamente las características de los productos finales. Por ejemplo, el ingrediente primario de un shampoo es un tensoactivo aniónico que tiene una alta producción de espuma así como los tensoactivos catiónicos que son usados como base para productos desinfectantes.

El uso secundario de los tensoactivos es como aditivos, teniendo las funciones de emulsificación, solubilización y dispersión en productos tales como ungüentos, lociones y vitaminas. En tales aplicaciones se utilizan tensoactivos aniónicos y no-iónicos.

Enjuagues y Acondicionadores

Los enjuagues y acondicionadores mejoran la manejabilidad, brillo, suavidad y aspecto sedoso del cabello. Su ingrediente primario es usualmente un tensoactivo catiónico, al cual se incorporan también en ocasiones algunas clases de grasas y aceites.

El beneficio de los enjuagues y acondicionadores se obtiene por la adsorción de éstos tensoactivos catiónicos sobre el cabello. Los productos deben tener la capacidad de tornar al cabello suave y sedoso, manejable y libre de estática, deben ser seguros en su uso y no deben irritar el cuero cabelludo o los ojos.

Cerca de 1-5% de tensoactivo catiónico es incorporado como un ingrediente indispensable en la mayoría de éstos productos, y su funcionamiento depende generalmente del tipo de tensoactivo catiónico utilizado como el ingrediente principal. Los más usados son:

- Cloruro de Cetil Trimetil Amonio.
- Cloruro de Estearil Trimetil Amonio.
- Cloruro de Estearil Dimetil Bencil Amonio.
- Cloruro de Diestearil Dimetil Amonio.

Todos estos cuaternarios de amonio tienen una ó dos cadenas alquílicas en su molécula y la longitud de dichas cadenas afecta el funcionamiento de un enjuague o acondicionador. Entre más larga sea la cadena alquílica, es mayor el efecto suavizante.

Las grasas y aceites constituyen también ingredientes importantes para los enjuagues y acondicionadores. Los materiales que son sólidos a temperatura ambiente son capaces de mejorar la lubricación del cabello, y aquéllos que son líquidos a la misma temperatura proporcionan emolencia y mejoran la manejabilidad. Los más empleados son:

- Alcoholes grasos: Cetílico, Estearílico, Ceto-Estearílico, etc.
- Monoglicéridos de Ácidos Grasos: Monoestearato de glicerol, Monooleato de glicerol, etc.
- Parafinas líquidas.
- Derivados de Lanolina.
- Esteres

Las formulaciones de enjuagues y acondicionadores contienen solventes y humectantes los cuales son utilizados con el propósito de mantener la fluidez a bajas temperaturas y para mantener estables las emulsiones de dichos productos. Los solventes típicos y humectantes incluyen glicerina, propilén glicol, polietilén glicol, sorbitol, 1-3 butilén glicol y etanol, con una velocidad normal - de adición de 3-10%. Dichas formulaciones también contienen espesantes tales como metil celulosa, hidroxietil celulosa e hidroxipropil celulosa.

Ejemplos:

Enjuague 1

Ingrediente	%, Peso
Cloruro de Diestearil Dimetil Amonio (75%)	3.0
Cloruro de Estearil Trimetil Amonio (63%)	0.5
Alcohol Ceto-Estearílico	1.8
Propilén glicol	5.0
Perfume	Variable
Colorante	Variable
Agua desionizada	Hasta completar 100

Enjuague 2

Ingrediente	%, Peso
Cloruro de Estearil Trimetil Amonio (63%)	2.0
Alcohol Cetílico	3.0
Miristato de Isopropilo	1.0
Propilén glicol	5.0
Perfume	Variable
Colorante	Variable
Agua desionizada	Hasta completar 100

Enjuague 3

Ingrediente	%, Peso
Cloruro de Estearil Trimetil Amonio (63%)	4.0
Parafina líquida	3.0
Alochol mirístico	4.0
Monocoleato de sorbitán etoxilado con 20 mols.	3.0
Monoestearato de sorbitán	2.0
Diestearato de polietilén glicol	1.2
Perfume	Variable
Colorante	Variable
Agua desionizada	Hasta completar 100

El Bromuro de Cetil Trimetil Amonio se utiliza en formulaciones medicinales antiseborréicas y auxiliares en el tratamiento de la caspa. Al aplicar éstas formulaciones se aconseja no usar jabón sobre el cuero cabelludo ni antes ni después, ya que el jabón neutraliza la actividad de la Sal Cuaternaria de Amonio.

Los óxidos de aminas grasas terciarias se utilizan en las formulaciones de shampoos, con la misma función de la alcanolamida grasa de coco, es decir, --son utilizadas como estabilizadores de espuma, espesantes y para mejorar la textura del cabello en los shampoos los cuales se basan en un alquil sulfato o en un alquil eter sulfato como ingredientes principales.

Los tensoactivos que poseen un efecto bactericida son los catiónicos especialmente el cloruro de benzalconio y algunos otros del tipo anfotérico. Los no iónicos no poseen algún efecto bactericida, pero algunos aniónicos exhiben un efecto antibacterial.

Los tensoactivos catiónicos son ampliamente usados como bactericidas en medicina, salud pública, e higiene industrial debido a su excelente capacidad bactericida, bajo orden de toxicidad, mínima irritación de la piel o mucosas, carencia de color u olor y buena compatibilidad.

A continuación se mencionan las áreas principales de aplicación de estos materiales.

1) Usos Médicos

Cirugía: Desinfección de manos, instrumentos quirúrgicos y el área de operación.

Ginecología: Desinfección después del parto.

Dermatología: Desinfección de enfermedades dermatológicas originadas por bacterias.

Urinología: Desinfección de la vejiga y el canal urinario.

Esterilización de instrumentos médicos (hechos de caucho, metal, vidrio y plástico).

2) Salud Pública

Restaurantes: Desinfección de utensilios de cocina, mesas de servicio, y las manos de meseros.

Lugares públicos: Desinfección del piso, pasamanos, perillas, retretes y albercas.

Hogar: Desinfección de manos, lavabos, etc.

3) Higiene industrial

Procesamiento de alimentos: Esterilización de equipo, utensilios y manos de los trabajadores.

Granjas: Esterilización de huevos.

Cotidiano: Desinfección de ganado, cobertizos, y utensilios. Esterilización del agua para beber del ganado.

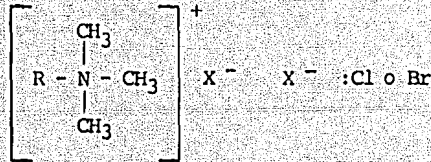
Veterinarios: Desinfección en operaciones efectuadas al ganado.

El fuerte efecto bactericida que poseen los tensoactivos catiónicos puede ser atribuido al hecho de que al disociarse en agua sus radicales de superficie activa poseen una carga positiva y de ésta forma son atraídos y acumulados sobre la carga negativa presente sobre la superficie de la bacteria hasta que las proteínas de éstas son desnaturizadas. Los bactericidas catiónicos más efectivos y por tanto más empleados son el Cloruro de Benzalconio y el Cloruro de Bencetonio, y no obstante que algunos materiales basados en Piridinio son ca

tiónicos y exhiben efectos bactericidas no son tan comunes como los cloruros - cuaternarios de amonio. A continuación se presentan los tensoactivos catiónicos que se emplean como bactericidas.

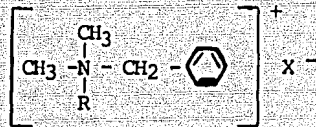
- 1) Cloruros o Bromuros de Alquil Trimetil Amonio.

Ej. Cloruro de Lauril Trimetil Amonio.



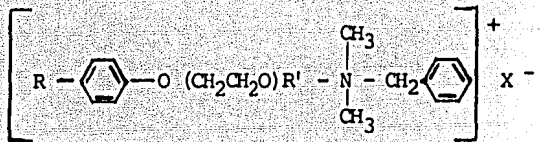
- 2) Cloruros o Bromuros de Alquil dimetil bencil amonio

Ej. Cloruro de Benzalconio



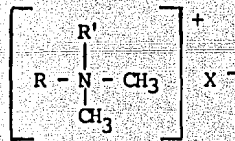
- 3) Cloruros o Bromuros de alquil fenoxi etil alquil dimetil bencil amonio.

Ej. Cloruro de Bencetonio



- 4) Cloruros o Bromuros de dimetil dialquil amonio.

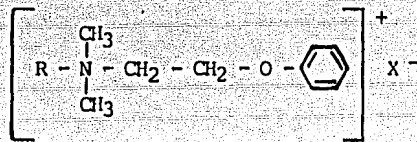
Ej. Cloruro de Dimetil Dialauril Amonio.



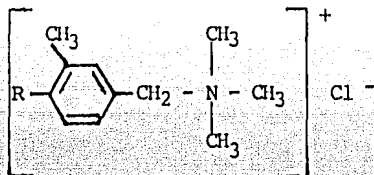
- 5) Cloruros o Bromuros de alquil Piridinio



- 6) Cloruros o Bromuros de B-fenoxietil amonio.



7) Cloruros o Bromuros de Alquil Toluol Metil Trimetil Amonio.



El efecto bactericida de los tensoactivos catiónicos varía de acuerdo a su composición química y los tipos de bacterias a ser atacadas. La comparación experimental del efecto sobre las bacterias, mohos y algas entre el cloruro de benzalconio y el cloruro de bencetonio muestra que el primero tiene una mayor eficiencia al respecto, misma que es proporcionada por su radical alquílico R de coco que puede variar de C₁₀ H₂₁ a C₁₆ H₃₃, promediando 12.7 átomos de Carbono.

El efecto bactericida de los cloruros cuaternarios de amonio es afectado por el pH y otros factores iónicos y orgánicos, por lo cual debe tenerse cuidado en la preparación de tabletas, o en el uso de dichos materiales como desinfectantes.

Los factores los cuales pueden afectar el efecto bactericida de los cloruros cuaternarios de amonio se mencionan a continuación:

- Tensoactivos aniónicos

Los tensoactivos aniónicos sufren una reacción iónica con los bactericidas catiónicos originando la formación de materia insoluble lo cual causa la reducción del efecto bactericida. De acuerdo con esto, es necesario enjuagar con agua si son utilizados jabones u otros agentes de superficie activa aniónica antes de emplear el desinfectante.

- Orgánicos

El efecto bactericida de los materiales catiónicos puede reducirse en la presencia de suciedad orgánica como linfas, sueros o proteínas u otros fosfátidos como la lecitina, debido a que estos materiales pueden causar la pérdida

da de adsorción y desnaturalización de los bactericidas catiónicos, lo cual - constituye una característica desventajosa.

- pH

Entre más alto es el pH, el efecto bactericida se hace más fuerte. Se ha reportado en datos experimentales que a pH 11 el efecto es casi el doble - comparado a pH 7. Para ajustar la solución ácida a alcalina, se añade Fosfato de Sodio.

La presencia de iones univalentes como Na, K o Li puede reducir ligera- mente el efecto bactericida, los iones divalentes tales como Ca o Mg pueden - tener un mayor efecto, pero aún pequeñas cantidades de iones trivalentes como Al y Fe puede reducir el efecto remarcablemente. El orden estimado del efecto inhibidor contra los bactericidas catiónicos se estima como sigue:

ion univalente :	ion divalente:	ion trivalente
1 :	100 :	10,000

Por esta razón, el agua dura debe ser tratada con un agente regulador - de dureza como el EDTA, especialmente cuando están presentes los iones triva- lentes.

En adición a todos estos factores mencionados previamente, los siguien- tes materiales los cuales son usados en el campo médico pueden también reducir el efecto bactericida de los tensoactivos catiónicos:

Jabón, Permanganato de Potasio, Peróxidos, Caolín, Sacarina, Fenil Sali- cilato, Acido Tartárico, Acido Cítrico, Acido Bórico, Yodo, Yoduro de Potasio, Nitrato de Plata, Oxido de Zinc, Sulfato de Zinc, Sulfadiazinas, Lauril Sulfa- to de Sodio, Oxido de Titanio, Sulfapiridina y Sulfatiazol.

El Cloruro de Benzalconio y el Cloruro de Bencetonio son empleados en - medicina:

- 1) Medicina para enfermedades de la piel,
0,20 - 0,25 mg de cloruro de benzalconio/1 gr. en medicina para enfermedades de la piel.
0,20 mg. de benzalconio/1 gr. de unguento.
- 2) Medicina para hemorroides,
5 mg. de cloruro de benzalconio/100 ml. de la medicina
- 3) Gotas para los ojos,
0,05 mg. de cloruro de benzalconio/1 gr. de gotas oftálmicas.
- 4) Medicina para congestión nasal,
1 mg. de cloruro de benzalconio/1 ml. de la medicina.
- 5) Medicina para enfermedades de la piel y heridas
10 mg. de cloruro de benzetonio/10 gr. de medicina
- 6) Medicina para higiene oral
40 mg. de cloruro de benzetonio/1 ml. de medicina.

Producción de Antibióticos

En el proceso de producción de antibióticos, una vez que se termina la fermentación del antibiótico ocurre que se retiene una solución de protefnas solubles y residuos suspendidos de lama. La separación del antibiótico de la solución es realizada por precipitación o por extracción con solventes y en cualquiera de los casos la adición de una Sal Cuaternaria de Amonio la cual funciona como un agente floculante puede prevenir que el remanente de lama y las protefnas solubles sean extraídas con el antibiótico. Las mas utilizadas con esta finalidad son el Cloruro de Estearil Trimetil Amonio y el Cloruro de Soya Trimetil Amonio.

4.5 INDUSTRIA DE TINTAS Y PINTURAS

En la manufactura de tintas y pinturas, el cuerpo sólido está representado usualmente por el pigmento o la partícula de extendedor, y el estado estable de la dispersión de pigmentos en un sistema determinado, depende principalmente de las interrelaciones de todos los componentes de dicho sistema, pudiendo ser favorecido por la acción de agentes tensoactivos que se adicionan a la dispersión reduciendo los problemas de flotación y floculación del pigmento.

El uso de productos químicos de naturaleza catiónica se lleva a cabo -- principalmente en los procesos de humectación y dispersión en un vehículo determinado. Los agentes tensoactivos catiónicos se adsorben sobre la superficie del pigmento y su cadena grasa de hidrocarburos (no polar) se orienta hacia el medio, de forma que se ofrece al vehículo una nueva superficie que presenta -- una mayor facilidad para ser mojada. Además al adsorberse el grupo polar del -- tensoactivo en la superficie del pigmento éste queda recubierto y adquiere una carga, lo que disminuye su tendencia a asentarse debido a la repulsión de las partículas entre sí; al mantenerse una buena dispersión del pigmento se obtiene un mejor color, mayor opacidad, mejor apariencia y en general mejores características en el producto terminado.

Al dispersar un pigmento con productos catiónicos se recomienda recubrir dicho pigmento antes del lavado y secado teniendo en consideración que la cantidad de tensoactivos que se emplea en las pruebas iniciales siempre es mayor que en la producción en línea, debido al gasto de éstos materiales involucrados en el recubrimiento del equipo.

Dispersantes de Cavitación y Molinos de Arena

El aumento en el uso de equipos de alto rendimiento en la industria ocasiona problemas específicos, como son el flujo pobre de las mezclas del molino en las líneas de alimentación y floculación del pigmento cuando se preparan bases muy pigmentadas. El uso hasta de un 1% de un dioleato de una diamina grasa de sebo en base en el peso del pigmento, proporciona un mejor mojado y como consecuencia una menor viscosidad. Esto produce una mayor velocidad de flujo y consecuentemente una mayor eficiencia.

Para equipos de alta velocidad de mezclado de pigmento, el uso de agentes dispersantes es de importancia y el mismo dioleato funciona satisfactoriamente para esta aplicación, cuando se usa con dióxido de titanio, pigmentos orgánicos e inorgánicos y extendedores.

En la dispersión de pigmentos orgánicos el uso del Dioleato de la Diamina-Grasa de Sebo ofrece las siguientes ventajas:

- a) Reducción en el tiempo general de molido necesario para lograr la tintura especificada.
- b) Una mejor apariencia y mayor opacidad debidas a la mejor dispersión del pigmento.
- c) Aumento en la capacidad de producción, ya que es posible una mayor incorporación del pigmento.
- d) Reducción en los tiempos de mezclado en el molino de rodillos manteniendo la uniformidad del mezclado del pigmento y el vehículo.

El Dioleato de la Diamina Grasa de Sebo no sólo es usado como agente dispersante, sino también como agente reductor del asentamiento. Este producto puede ser incorporado a los molinos de bolas o a los molinos de alta velocidad logrando una rápida incorporación y un recubrimiento inmediato del pigmento, mientras que en el caso de molinos de tres rodillos, la incorporación del Dioleato -

debe hacerse sobre la mezcla base, anterior a la incorporación del pigmento, debido a la alta viscosidad de la mezcla final.

Cuando dicho dioleato se usa como agente dispersante (0.6% con relación al peso del pigmento) en pinturas que contienen Dióxido de Titanio las condiciones físicas del mezclado pueden afectar la ejecución y por tal razón es recomendable que la pintura sea elaborada dispersando el Dióxido de Titanio con el dioleato en una cantidad mínima de resina y solvente restantes con el fin de prevenir la desorción del dioleato de la superficie del pigmento. En el caso de pigmentos finamente divididos como es el caso del negro de humo, debe emplearse una mayor cantidad de dispersante.

A continuación se mencionan algunos pigmentos inorgánicos y orgánicos que pueden ser dispersados con el Dioleato de la Diamina Grasa de Sebo:

<u>Blancos:</u>	Dióxido de Titanio Óxido de Zinc Sílica precipitada
<u>Amarillos:</u>	Amarillo cromo Amarillo Cadmio Cromato de Zinc Óxido de hierro amarillo Amarillo Hansa
<u>Naranjas:</u>	Naranja Cromo Naranja Molibdat
<u>Rojos:</u>	Oxidos de hierro rojo Rojo cadmio Bordeauxs Marrones
<u>Azules:</u>	Azul Hierro Azul ultramarino
<u>Verdes:</u>	Verde Cromo
<u>Negros:</u>	Negro Hierro

Agentes Suavizantes

El desarrollo de molinos dispersantes de alta velocidad, como el molino de Kady,

ha mostrado ciertas fallas en el proceso de manufactura de pigmentos ya que en éste tipo de equipos el pigmento casi no se encuentra sujeto a la acción del molino.

Por lo anterior, se requieren pigmentos más suaves y dispersables en aceite. El Acetato de la Amina grasa de Coco mejora la textura y dispersabilidad en agua de éste tipo de pigmentos inorgánicos hidrofílicos, tales como el verde cromo, el azul ultramarino y los pigmentos de cadmio.

La Diamina y Amina Primaria de Sebo también se usan en el tratamiento de la superficie de las partículas del pigmento, debido a que proporcionan una mejora en las propiedades de flujo y en la estabilidad de la dispersión.

Un pigmento de particular interés es el amarillo bencidina al ser mezclado con la Diamina de Sebo hasta obtener una masa plástica. Esta mezcla se muele hasta volverla polvo y a continuación se incorpora a algún hidrocarburo aromático o una tinta para grabado, y se observa una dispersión espontánea.

Las tintas para grabado preparadas con éste procedimiento se dispersan con agitación y tienen mejor flujo, brillo, transparencia y acabado que aquellas tintas de amarillo bencidina preparadas en molino de bolas y sin tratar.

Agentes de flujo para la transferencia de Pigmentos de una fase acuosa a una fase aceitosa

En el caso de pigmentos hidrofílicos, el reemplazo del agua por un aceite en la superficie del mismo es un proceso difícil y se presenta cuando dichos pigmentos se obtienen en fase acuosa. En el flushing, donde los pigmentos son transferidos de una fase acuosa a una dispersión en aceite, se utilizan los Acetatos de las Aminas primarias de Coco y de las Diaminas de Sebo con objeto de facilitar la transferencia. Estos productos son floculantes, solubles en agua y dispersables en medio aceitoso y se depositan en la superficie hidrofílica del pigmento, transformándola en oleofílica, lo que genera de inmediato -

la floculación y por consiguiente un rápido desplazamiento del agua por el aceite en la superficie del pigmento. Las concentraciones recomendadas para éstos tensoactivos son del orden de 1 a 2% sobre el peso del pigmento.

Reducción del Asentamiento de los pigmentos

El problema de asentamiento en una pintura va siempre relacionado con la dispersión del pigmento, ya que la tendencia natural de la mayoría de éstos últimos es el asentamiento hacia la parte inferior de la lata, especialmente cuando se trata de formulaciones muy pigmentadas como primers, cargas, etc. Una pintura en la cual se ha llevado a cabo una buena dispersión del pigmento, no se asentará formando una capa dura y si por efecto del tiempo prolongado de almacenaje llegase a ocurrir cierta estratificación el sedimento será voluminoso y suave, recobrándose la estructura original de la pintura con una ligera agitación.

El asentamiento es un problema muy serio especialmente cuando se trata del transporte por tubería de pinturas o tintas para impresión y el Dioleato de la Diamina de Sebo además de auxiliar en la dispersión, es útil como agente antisedimentante, y éste efecto es más marcado con algunos pigmentos como rojo óxido, verde cromo, amarillo cromo y azul ultramarino.

Uso de tensoactivos catiónicos conjuntamente con la Sílica

Las diaminas grasas de coco se recomiendan para estabilizar la viscosidad de los barnices fabricados a base de resinas alquídicas, debido a que la viscosidad de algunos sistemas tiende a incrementarse de un 10 a 15%.

Empleando una cantidad de una sal cuaternaria de amonio (Cloruro de Dimetil Diestearil Amonio) del 10 a 15% sobre el peso de la Sílice, se estabilizan

las propiedades reológicas en sistemas de resina epoxi-silíce, por un espacio aproximado de 4 meses, a diferencia de los sistemas normales que pierden dichas propiedades en un corto tiempo. Dicho cuaternario a concentraciones de 1.3% - 1.4% sobre el peso del silicato de magnesio se emplea con el fin de mantener constante la viscosidad de las pinturas que emplean éste material en su formulación.

Pinturas y Primers Inhibidores de corrosión

Es común la necesidad de pintar ciertas superficies bajo condiciones de humedad o totalmente mojadas, y la presencia de dicha humedad inhibe la adhesión de la pintura a las superficies metálicas. Lo anterior se soluciona mediante el empleo del Dioleato de la Diamina de Sebo (2% sobre el peso de la pintura) ya que éste producto desplaza el agua de la superficie por pintarse.

El Dioleato de la Diamina de Sebo es un muy buen inhibidor de la formación de herrumbre en pinturas estructurales como es el caso de pinturas a base de rojo óxido, en donde la adición de éste agente tensoactivo mejora la inhibición del herrumbre de forma tal que después de seis meses de aplicada la pintura, sus propiedades se mantienen constantes. Además, dicho dioleato a una concentración de 0.3% (sobre el peso total de la formulación) es incorporado a los primers para pinturas ricos en zinc, que contienen un copolímero acrílico, hule clorado y un plastificante del tipo difenilo clorado. El acabado para protección de la corrosión en los metales, consiste en un hule clorado (secante al aire) y una diamina de 16 a 18 átomos de carbono.

Las pinturas basadas en asfalto tienen usos industriales muy amplios, como en el caso de las lacas elaboradas con el Dioleato de la Diamina de Sebo las cuales son usadas como aislamiento. El procedimiento usual consiste en disolver la Diamina en un solvente e incorporarlo a la laca, justo antes de aplicarse debido a que este material se usa solamente en la primera mano y no en las aplicaciones posteriores.

4.6 INDUSTRIA AZUCARERA

La experiencia obtenida en los últimos años en la industria azucarera ha demostrado que puede obtenerse una reducción importante de la pérdida de sacarosa en los ingenios azucareros y mejorar las diversas operaciones que intervienen en la fabricación del azúcar, combatiendo las fermentaciones bacterianas que se producen en las diversas etapas de dicha fabricación.

Ningún producto azucarado en el curso de la fabricación escapa al riesgo de destrucción de la sacarosa por contaminación microbiana. Al destruirse la sacarosa, se presenta una contaminación la cual implica la formación de productos gelatinosos en donde se envuelven los microbios para asegurar su protección, y la formación de productos ácidos que provienen de la descomposición de la sacarosa.

Bajo la acción de calor, éstos ácidos descomponen una parte suplementaria de sacarosa y forman azúcares reductores, los cuales se descomponen a su vez para formar otros productos ácidos gomosos de viscosidad muy elevada. Estas descomposiciones sucesivas originan un aumento de sales de cal, y un aumento de la viscosidad de productos en curso de cristalización. Las sales de cal y los productos de viscosidad son inhibidores de cristalización y contribuyen a disminuir aún más el rendimiento y la calidad de la azúcar obtenida.

Entre los productos químicos auxiliares que se emplean en la fabricación del azúcar se encuentran agentes tensoactivos, los cuales han cobrado importancia especial en los últimos años como una forma de prevenir la fermentación alcohólica y siendo empleados en el área de cristalización como aceleradores del proceso. Dichos agentes tensoactivos pueden ser clasificados según su acción sobre la viscosidad y la velocidad de evaporación de las templeas, factores que

afectan en última instancia la velocidad de cristalización del sistema.

Respecto al uso de los agentes tensoactivos, como en el de cualquier producto químico a ser empleado a nivel industrial, se señala frecuentemente la necesidad de conocer si su empleo puede considerarse rentable en base al azúcar recuperada, y con objeto de proporcionar una idea al respecto, basta decir que solamente por concepto de reducción del tiempo de cocción la cantidad de sacarosa que se recupera al no ser destruida por efecto de la temperatura es de 20 kg. de sacarosa por 1 kg. de agente tensoactivo.

Los efectos positivos del uso de los agentes tensoactivos se manifiestan en la disminución del tiempo de cocción y la pureza de la miel final, elevando la capacidad en casa de calderas y la recuperación de azúcar por menor destrucción y mayor agotamiento en varias decenas de kilogramos por kilogramo de tensoactivo empleado.

En el proceso azucarero, se presenta la floculación la cual tiene en forma general los siguientes objetivos:

1) Clarificación del líquido sobrenadante

- a) Aguas potables
- b) Procesos electrolíticos
- c) Purificación de los jugos de azúcar
- d) Procesos químicos (pureza)

2) Eliminación del líquido en el sedimento

- a) Pérdida de sacarosa en azúcar
- b) Aumento del poder calorífico del sedimento al reducir el contenido de agua
- c) Formación de floculos grandes y fuertes para favorecer la filtración y el lavado.

El floculo que resulta debe ser compacto, bien denso y de rápida sedimentación, y poseer una determinada resistencia mecánica, es decir, la flocula-

ción será efectiva si los flocúlos pueden ser bombeados y resisten a los esfuerzos de cizallamiento en los procesos de filtración. De lo contrario los fragmentos del flocúlo tapan el filtro y se pierde la efectividad, dificultándose el paso del líquido. En la floculación se usan polímeros de alto peso molecular, superior a un millón, ya que cuanto mayor sea el peso molecular mayor será su eficiencia, no obstante deben aplicarse con mayores cuidados. En base a su estructura y cargas eléctricas los polímeros se clasifican en no-iónicos, aniónicos y catiónicos.

Entre los polímeros catiónicos los hay con la carga positiva en las cadenas laterales, en la principal o en ambas.

- 1 - Poli-iminas (cargas en la cadena principal)
- 2 - Poliaminas (cargas en las cadenas laterales)

Los polímeros catiónicos son buenos floculantes pero debido a que sus pesos moleculares no son tan altos como los de los aniónicos, los flocúlos producidos mediante su uso son de menor tamaño y su velocidad de sedimentación es menor. Exhiben su mayor eficiencia a pH menor de 7 y son sensibles a la presencia de sales, especialmente los aniones polivalentes.

Para caracterizar el sistema que se quiere flocular, se requiere de la información siguiente:

- a) Tipo de material insoluble en suspensión
- b) Contenido en sales solubles
- c) Tipo de sales solubles
- d) pH
- e) Potencial Z de la partícula

Los factores de la evaluación de los floculantes usados más comúnmente son:

- 1) Velocidad de Sedimentación
- 2) Velocidad de Filtración o Drenaje

3) Grado de Retención del Agua

En el caso del azúcar la retención de las partículas en suspensión aumenta en forma drástica con el primer agregado del polímero, lo mismo que la porosidad (caudal).

La mayor eficiencia en la velocidad de sedimentación está relacionada con el potencial Z de la partícula y el grado de hidrólisis del polímero. Cuanto mayor es el potencial Z , mayor es la hidrólisis requerida para sedimentación óptima. Respecto a las Sales Cuaternarias de Amonio, el Cloruro de Benzalconio puede emplearse sin ningún inconveniente en todos los sectores de la fabricación del azúcar para prevenir y combatir cualquier contaminación bacteriana.

El Proceso Talofloc

Como resultado de muchos años de labor de investigación en la química de los procesos de refinación del azúcar, ha sido concebido un nuevo proceso para la defecación y descoloración simultánea de los licores tratados.

El proceso comprende la adición del cloruro de dimetil diestearil amonio - el cual se emplea en la descoloración precipitando en los licores del azúcar derretido las moléculas colorantes y otras impurezas aniónicas de alto peso molecular. Esto se obtiene mediante la unión de un residuo graso insoluble en agua a las moléculas colorantes muy solubles en agua (Fig. 4,3).

Al agregar la Sal Cuaternaria mencionada al licor del azúcar derretido - reacciona instantáneamente con las impurezas aniónicas presentes, y se forman en dicho licor diminutas partículas negras de las moléculas colorantes precipitadas. La extracción de éste precipitado puede efectuarse mediante una sencilla filtración o preferentemente en combinación con un proceso de defecación tal como la carbonatación o fosfatación, aunque el método de operación preciso variará de una refinería a otra, según el tipo de proceso que ya esté en explotación.

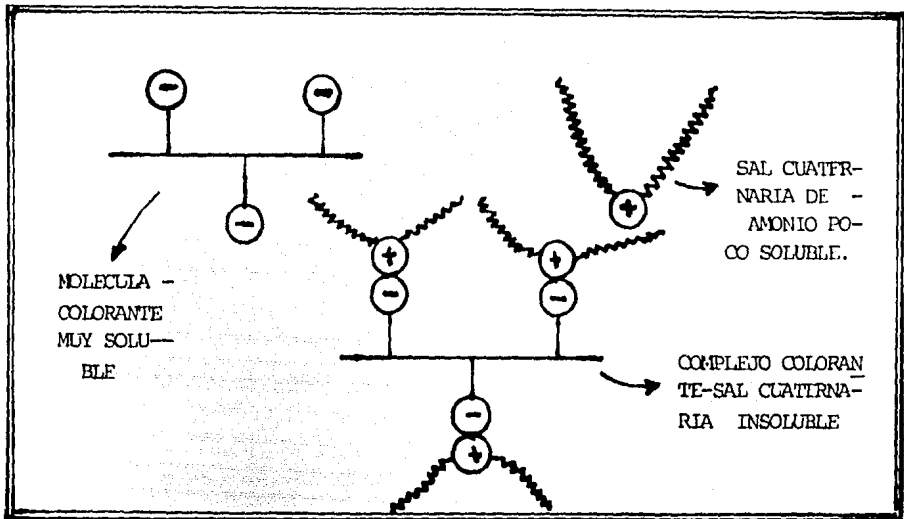


Fig. 4.3 FORMACION DEL COMPLEJO COLORANTE.

En los casos en que se emplea como proceso de defecación la fosfatación y flotación, el Cloruro de Dimetil Diestearil Amonio, por ser un agente activo de superficie, reduce la tensión interfacial entre el aire y el licor en la superficie de los floculos, de manera que las burbujas de aire tienden a adherirse - fisicoquímicamente en las mismas. De ésta forma la aereación tiene lugar espontáneamente y la adición de otro agente especial de flotación (poliacril amida), origina que ésta tenga lugar en unos segundos, proporcionando un licor clarificado brillante y parcialmente descolorado. Este proceso, que combina el empleo del Cloruro de Dimetil Diestearil amonio, la fosfatación y el agente de flotación es el que se conoce como proceso Talofloc.

El uso del Cloruro de Diestearil Dimetil amonio como agente de precipitación de las moléculas colorantes en la refinación del azúcar presenta ventajas económicas en las situaciones siguientes:

- En sistemas de fosfatación/flotación en donde se emplea carbón vegetal en polvo para la descoloración final.

- En aquéllas refinерías que trabajan con fosfatación/flotación y que se encuentran ante la necesidad de efectuar una fuerte inversión para aumentar su capacidad de descoloración empleando carbón animal o carbón granular.
- En aquéllas refinерías que trabajan con fosfatación y que se ven en la necesidad de efectuar una fuerte inversión para aumentar su capacidad de filtración o clarificación.

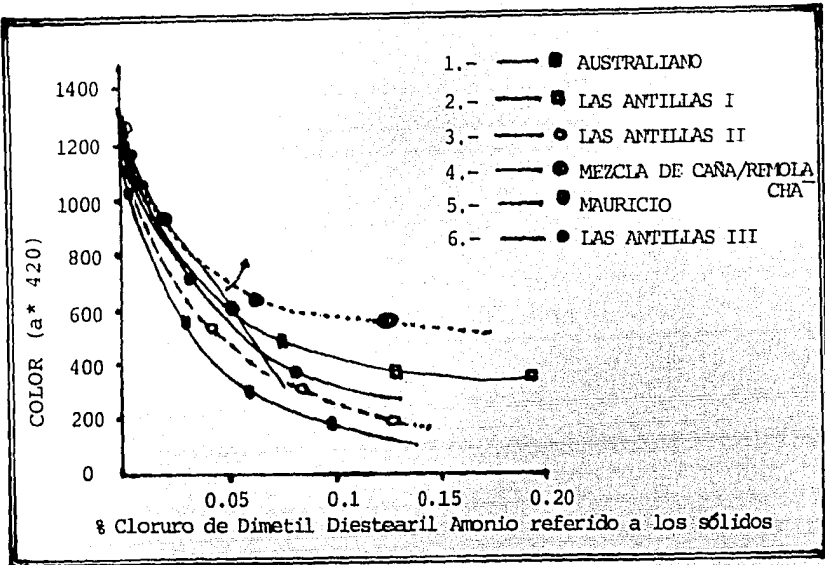
La Sal Cuaternaria mencionada puede ser usada también en algunos sistemas de filtración directa, sobre todo cuando ya se utilizan grandes cantidades de agentes filtrantes y una pequeña concentración del ácido fosfórico.

En el sistema de flotación TALOFLOC se distinguen principalmente cuatro fases:

- 1) La precipitación de las moléculas colorantes empleando la Sal Cuaternaria de Amonio, con una concentración entre 100 y 700 p.p.m. con respecto a los sólidos presentes en el derretido.
- 2) El barrido-fosfatación
- 3) La aereación
- 4) La refloculación con el agente de flotación (poliacril amida) el cual se usa en concentraciones entre 5-10 p.p.m. con respecto a los sólidos.

Después de las cuatro fases arriba descritas, se obtiene un licor preparado, el cual se descarga al clarificador. Las muestras de este licor ponen de manifiesto que se requieren tiempos de flotación extremadamente rápidos, y una idea general del comportamiento es que en 30 segundos debe separarse el 50% del licor brillante debajo de la capa de flotación.

Al ser logrados elevados índices de flotación pueden reducirse los tiempos de retención en el clarificador, y la temperatura de operación de éste también se reduce desde la normal de alrededor de 95°C hasta unos 80°C.



La brillantez del licor clarificado se determina por las reacciones de fosfatación y floculación, que a su vez dependen de la debida dosificación de los reactivos. Los niveles de dosificación generalmente se establecen para no obtener turbiedad alguna y existen refinerías que trabajan sin filtración final del licor clarificado, pero se recomienda el empleo de la misma como precaución.

Las superficies de filtración que se requieren para éste método generalmente son menores de las que se necesitan normalmente en el caso del licor clarificado y tan solo se necesita una tercera parte de la dosis normal del agente filtrante.

La descoloración que se logra con el proceso TALOFLOC depende de la cantidad del Cloruro de Dimetil Diestearil Amonio que se use. Cuanto mayor sea la dosis, menor color queda en el licor clarificado, y si bien es factible técnicamente el producir licor fino de un color inferior a (a*420) 100 m.a.u. la adición de grandes cantidades de la Sal Cuaternaria de Amonio hace que económica-

mente resulte poco atrayente el tratar de obtener una total descoloración.

El Cloruro de Dimetil Diestearil Amonio muestra su mayor grado de eficacia empleándolo en dosis relativamente bajas, tales como 700 p.p.m. con respecto a los sólidos. A 500 p.p.m. la descoloración está comprendida entre 50 y 75% del color del derretido, dependiendo del color absoluto y la naturaleza del derretido primitivo. La figura 4.4 muestra el efecto de descoloración del Cloruro de Dimetil Diestearil Amonio en seis tipos de azúcar morena.

Dependiendo de la cantidad y el color del azúcar refinada que se requiera, generalmente es necesario emplear otro proceso de descoloración, y cuando se trata de una instalación nueva, se utiliza el carbón en polvo debido al bajo costo de capital de dicha instalación. Cuando ya existen instalaciones que emplean carbón animal o granular, se prolongan los tiempos de duración de los ciclos y la capacidad de producción de la instalación puede aumentarse.

En la descoloración final, es de especial interés el uso de resinas intercambiadoras de iones. Debido a que el centro catiónico activo es nitrógeno cuaternario en el Cloruro de Dimetil Diestearil Amonio, ésta sal precipita selectivamente aquéllas fracciones de colorantes que originan el ensuciamiento irreversible de las resinas empleadas en la descoloración. Las pruebas de laboratorio han demostrado que cuando se emplea el proceso TALOFLOC para obtener licores -- hasta un color de alrededor de 400 a 500 m.a.u., no se produce ningún ensuciamiento de la resina, y mediante la regeneración normal por medio de la sal común, al cabo de 40 ciclos de uso de dicha resina, ésta recupera por completo su condición original. No se dispone aún de datos procedentes de plantas piloto o a nivel industrial, pero en la figura 4.5 se presentan resultados de laboratorio.

En resumen, las principales ventajas del empleo del Proceso TALOFLOC son las siguientes:

- a) Una determinada parte de las impurezas eliminadas en la fase de fosfa-

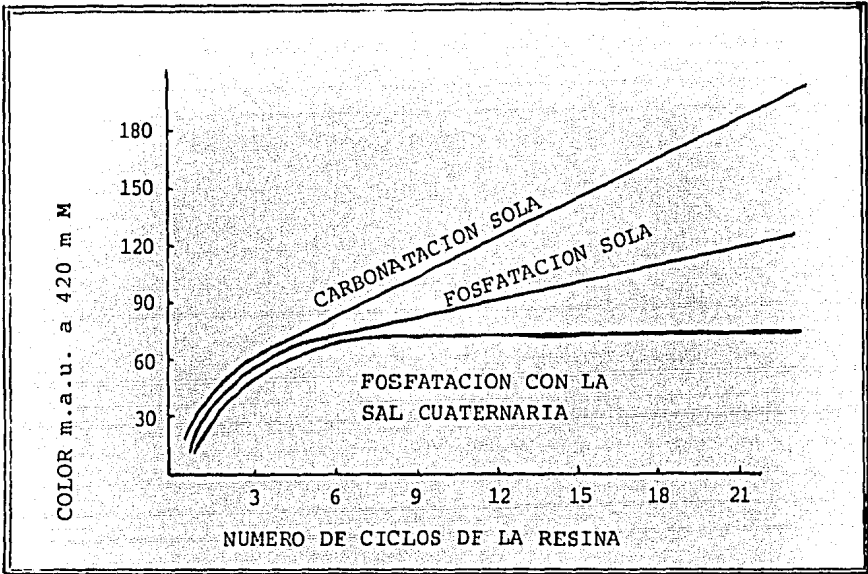


FIG. 4.5 DESCOLORACION FINAL UTILIZANDO RESINAS

- tación se eliminan por flotación a la vez que por filtración.
- b) En la fase de fosfatación se eliminan también los colorantes solubles aniónicos y muchas impurezas de alto peso molecular.
 - c) El tiempo de retención del clarificador se reduce a una tercera parte o a la mitad.
 - d) Se reduce la temperatura del clarificador de 95° a 85°C
 - e) Existen ciclos de vida más largos para los filtros en el clarificador
 - f) Se reduce la pérdida de azúcar y el consumo de P_2O_5 y carbón
 - g) Se obtienen porcentajes más altos de descolorización
 - h) Se requiere de una menor inversión para aumentar la capacidad de filtración y de clarificación.
 - i) Se reduce el uso del agente de filtración
 - j) No se produce ninguna inhibición irreversible de las resinas intercambiadores en la eventual decoloración final con este sistema, permitiendo su regeneración normal con sal común.
 - k) Se obtienen ahorros considerables cuando se emplean azúcares morenos y de calidad media o baja.

4.7 FLOTACION DE MINERALES

En la industria minera, se emplea el proceso de flotación por espuma, como medio de purificación y concentración de minerales previamente limpios de limo, pulverizados y acondicionados.

El proceso de flotación se basa en la partición selectiva de las partículas de sólidos en las fases líquida y gaseosa. En la flotación se separa un mineral de una mezcla de dos o más de ellos, mediante el empleo de burbujas de aire en donde el medio en que se efectúa es por lo general una suspensión en agua o en una solución saturada de salmuera.

Normalmente, el mineral deseado se capta en la superficie de las celdas de flotación, en forma de espuma, separándolo así de los contaminantes que permanecen en la fase líquida o en el fondo de las mismas celdas, y es lo que se conoce como "Flotación directa". En la "flotación inversa o catiónica" sucede lo contrario, es decir, los contaminantes son los que se separan en la espuma, mientras que el producto deseado se queda en la celda.

La separación selectiva se inicia cuando los minerales que vienen con la ganga (limo y sales solubles) son limpiados con agua para eliminar las impurezas y posteriormente son pulverizados por medio de una molienda y suspendidos en agua.

La suspensión acuosa del minerales acondicionada en un reactor en donde se adicionan bajo agitación los productos químicos que garantizan la mejor separación en las celdas de flotación, inyectándose corrientes de aire muy finas con lo que se obtiene que las partículas del mineral deseado sean arrastradas y llevadas a la superficie.

La separación del mineral se efectúa en la parte superior de la celda en

donde los minerales se adhieren a las burbujas de aire y se mantienen en la superficie, quedando sedimentados los contaminantes de dicho material. Para que pueda llevarse a cabo la adhesión del mineral a las burbujas de aire debe presentar una superficie hidrófoba (repelente al agua) o por lo menos deberá ser sensiblemente más repelente al agua que el material que se queda suspendido o sedimentado.

Los diversos componentes del mineral presentan en ocasiones diferencias muy marcadas entre sus propiedades hidrófilas-hidrófobas pero lo usual es que no suceda así, por lo que se hace necesaria la adición de ciertos productos que modifiquen las propiedades de superficie de alguno de los componentes volviéndola más repelente al agua y éstos productos son los colectores o promotores.

Los reactivos de flotación comúnmente son los espumantes, los modificadores y los colectores. Los requerimientos que debe cumplir un colector son:

- 1) Poseer una mayor afinidad por el mineral que va a ser flotado con respecto a los otros constituyentes del mineral.
- 2) Debe ser relativamente fácil de disolver o dispersar en agua y debe ser compatible con la pulpa.
- 3) Debe tener la habilidad para promover una flotación rápida con un tiempo de contacto mínimo, y debe ser estable durante las condiciones del proceso y no corrosivo.

Dependiendo de su composición química, los colectores pueden ser clasificados en aniónicos y catiónicos. Los colectores catiónicos se disocian en agua originando que su porción hidrófoba que consiste en la cadena grasa se adhiera al mineral, el cual queda cargado negativamente en su superficie debido a su configuración reticular, como es el caso de los silicatos, sílice y minerales no metálicos. Dentro de los colectores catiónicos más eficientes se conocen los acetatos de las aminas y las diaminas grasas. (Figura 4.6)

Para la selección del agente catiónico de flotación tiene que considerarse que las aminas de cadena más larga son más selectivas e hidrófobas, pero aquellas de cadena corta e insaturadas son más solubles y pueden ser más eficientes - en términos de recuperación.

De esta forma, si las aminas de coco y coco destilado (derivadas del aceite de coco) fuesen más baratas, probablemente serían empleadas que las aminas de sebo y sebo hidrogenado, pero la realidad es que la amina más empleada en la actualidad es la de sebo que es la de precio más bajo en el mercado, dentro del campo de la flotación.

El empleo de las sales de las aminas (especialmente los acetatos) facilitan la dispersión o dilución de las mismas aunque reducen la selectividad. En la Tabla 4.2 se mencionan los principales empleos industriales de la flotación catiónica de los minerales.

A continuación se describirán algunos de los procesos principales de la flotación catiónica.

1 - Separación de la Silvita (KCl) de la Halita (NaCl), contenidas en la silvinita o carnalita.- La silvinita, triturada y molida, es dispersada en una salmuera saturada, conteniendo 30% de KCl y liberándose de los lodos. Para tener el 30% de KCl es necesario reciclar parte del flotado; la dispersión anterior, se acondiciona con 45-220 gramos de cloruro de la amina de sebo o sebo hidrogenado por tonelada de mineral tratado, empleándose almidón como auxiliar.

Se prefiere el empleo de la amina de sebo hidrogenado en los casos que se opera a temperatura más alta. A baja temperatura la amina de sebo es más conveniente.

2 - Separación de los contaminantes silíceos a partir de los fosfatos contenidos en las rocas fosfóricas. En esta separación, se emplea un proceso de doble -- flotación, siendo la primera de ellas una flotación aniónica, empleando ácidos grasos como colectores, lo que permite una primera separación de los fos-

TABLA 4.2 PRINCIPALES EMPLEOS INDUSTRIALES DE LA FLOTACION CATIONICA DE LOS MINERALES.-

Mineral Tratado.	Mineral que se va a separar - en la espuma	Mineral que se quedará en las celdas	Colector - Sugerido
Silvinita, mezcla de 23% de silvita y 73% de halita.	Silvita (cloruro de potasio) 54.2% de K.	Halita (cloruro de sodio) 52.4% de Na.	Cloruros o Acetatos de las Aminas de Sebo, Sebo destilado y Sebo Hidrogenado.
Roca fosfórica	Sílica y silicatos.	Fosfatos de calcio	Acetato de la Amina de sebo o de la Diamina de sebo
Arena sílica	a) Lamas b) Feldespato	Feldespato-sílica. Sílica	Mezcla de Aminas
Mezcla de Feldespatos	Feldespato - de potasio	Feldespato - de sodio	Acetato de la Amina de sebo.
Minerales varios de hierro (Goethita, Hematita, Siderita, Magneti -	Sílica, azufre y fósforo	Minerales de hierro aptos para la planta peletizadora	Diamina Oleica, Diamina de Coco y Acetato de la Amina de Coco
Pirita ya flotada para la separación del sulfuro de cobre.	Pirita	Ganga Residual	Acetato de la Amina de Sebo

TABLA 4.2 (Continúa)

Smithsonita	Minerales oxidados de Zinc	Ganga	Acetato de la Amina de Coco
Piedra caliza	Mica, sílica y pirita	Calcita	Acetato de la Diamina de Sebo
Pegmatitas	Pirocloro, sílica y silicatos	Calcita, apatitas.	Diamina de Sebo y Acetato de la Amina de Coco
Vermiculita	Micas	Ganga	Acetato de la Amina de Sebo
Espodumeno	Feldespató, mica sílica y dolomita	Espodumeno	Acetato de la Amina de Sebo
Minerales de berilio	Flotación selectiva de los constituyentes		Varios

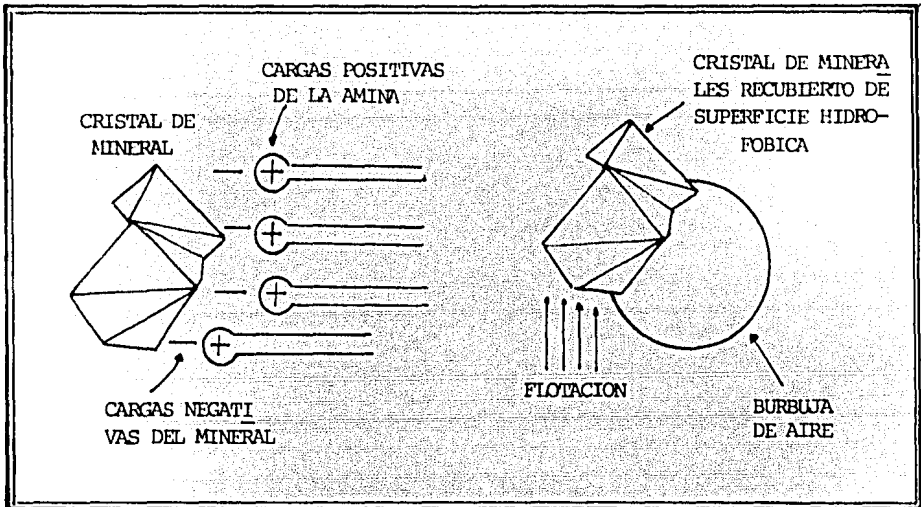


FIG. 4.6 MECANISMO DE LOS COLORANTES CATIONICOS

fatos y los contaminantes no silíceos.

El producto flotado que sale de las celdas de la primera flotación, es -- tratado con ácido sulfúrico y agua hasta ajustar en la dispersión un pH de 5.0. La suspensión espesa es aclarada para separar los lodos y la totalidad de los reactivos aniónicos, y una vez aclarada se acondiciona para la segunda flotación -- (catiónica) con:

- 0.136 kgs. del Acetato de la amina de sebo por tonelada de mineral, con una dispersión del Acetato de la diamina de sebo en kerosina (1:2) a -- igual concentración de producto activo.
- Aceite de pino como espumante.
- Kerosina como auxiliar.
- Sosa como corrector de la acidez que se ajusta a un valor de pH de -- 7.3 - 7.8

En las celdas de la segunda flotación, se obtienen los fosfatos concentrados y - purificados y en la espuma son separados los contaminantes silíceos.

3 - Separación del Feldespato de la Sílica contenido en las arenas silíceas.- El ciclo de trabajo a sugerir para esta separación, depende de la composición - de las arenas.

Considerando un caso donde las arenas están constituidas por feldespato, sílica, óxidos de hierro magnéticos y no - magnéticos y lamas, el ciclo de trabajo será el siguiente:

-Separación magnética de los óxidos de hierro magnético

-Separación de las lamas por flotación catiónica a pH 7-8 con empleo de 0.300 kgs. del Acetato de la Amina por tonelada de mineral. Espumante: metil - isobutil - carbinol.

Separación de los óxidos de hierro no - magnético por medio de una flotación aniónica a pH 4.5, con empleo de 0.900 kgs. de sulfonatos de petróleo. Espumante: Aceite diesel.

Separación del feldespato con flotación catiónica a pH 2.0,- con empleo de 0.130 kgs. del Acetato de la Amina de Sebo, en presencia de ácido fluorhídrico, como depresante de la sílica y al mismo tiempo corrector de la acidez. Se emplea Kerosina (kg. 0.09) como auxiliar. Espumante: Aceite de pino (0.065 kgs).

En las celdas es obtenida la sílica concentrada y purificada.

4 - Separación del Feldespato de Potasio de el Feldespato de Sodio.- Los dos tipos de feldespato se pueden separar entre sí, empleando como colector el -- Acetato de la amina de sebo a una concentración de 0.225 kgs. por tonelada de mineral tratado; como espumante se emplea aceite de pino y como agente - depresor, silicato de sodio.

5 - Separación de los contaminantes de los minerales de Hierro destinados a una Planta Peletizadora.- Las plantas siderúrgicas peletizadoras, necesitan concentrados minerales que tengan:

67% de hierro como mínimo

2.0 - 2.5% de sílica como máximo

0.1 de fósforo y azufre como máximo.

Los minerales de hierro magnéticos o no - magnéticos, contienen en prome-

medio: 35-40% de hierro, 4.5 - 7.0 de sílica y 0.5-0.7 de fósforo y azucre.

La concentración y purificación necesaria se hace con tratamiento magnético y con flotación. El mineral de alimentación es molido a 325 malla, y enviado al primer acondicionamiento donde se emplean los materiales mencionados a continuación:

- Agua para tener una concentración de sólidos entre el 20% y el 30%
- MIBC como agente espumante (36 grs. por tonelada)
- Diamina oleica o de coco como colector a una concentración de 36 - grs. por tonelada.

Almidón como agente depresante en concentración de 18 grs. por tonelada.

Carbonato de sodio como agente corrector de la acidez, para elevar el pH a 8.0, 9.0 ó más (hasta 10.3).

La primera flotación es de 3 minutos. El mismo tiempo se emplea para la segunda y tercera flotaciones.

En el segundo acondicionamiento se adicionan:

Diamina oleica o de coco en concentración de 18 grs. por tonelada.

En el tercer acondicionamiento se adicionan:

MIBC (4.5 - 9.0 grs.)

Diamina oleica o de coco (9.0 - 18 grs.)

Almidón (18 grs.)

El flotado de la segunda y tercera flotaciones se recicla.

También puede emplearse el Acetato de la Amina de coco en lugar de la Diamina de coco pero a mayores concentraciones.

El rendimiento en hierro es alto. En algunos casos pueden necesitarse hasta 4 flotaciones.

La concentración industrial de una prueba hecha con 40.8 millones de toneladas de mineral con 65.7% de hierro (max. 67.9, mi. 63.0) y 7.0% de sílica -

(max. 10.3, min. 4.7), permite la obtención aproximada de 32.0 millones de toneladas de un superconcentrado con 70% de hierro (max. 71.2, min. 69.4) y 1.8% de sílica (max. 2.0, min. 1.1) con un consumo promedio de 223 grs. de amina/tonelada de mineral.

6 - Flotación catiónica de la Pirita.- Algunas industrias mineras que en el pasado emplearon para la pirita, la doble flotación aniónica con xantatos, -- consideraron económicamente más conveniente, el proceso de doble flotación, con la primera flotación aniónica y una segunda catiónica, en la primera se separan el sulfuro de cobre y en la segunda, la pirita de la ganga residual.

En la flotación del sulfuro de cobre, se emplea amil-xantato de potasio, operando a un pH de 9.5. Para la posterior flotación de la pirita, hay dos alternativas:

I. Flotación aniónica. Se necesita bajar el pH a 3.5 con ácido sulfúrico, adicionar un agente espumante y emplear el isopropil-xantato de sodio como colector.

II. Flotación catiónica. No se baja el pH tanto como en el anterior, sino de 9,5 a 8,5 - 9,5. No se tiene que adicionar agente espumante, y como colector se emplea el Acetato de la Amina de sebo a una concentración de 0,15 - 0,20 kgs. por tonelada de material tratado.

7 - Flotación de los Minerales Oxidados de Zinc.- Las minas de zinc, cada día tienen y tendrán en el futuro, mayor disponibilidad de minerales oxidados - (smithsonita, hidrozincita, hemimorfita y willemita), asociados con calizas, ganga de dolomita y cuarzo, además de los sulfuros y óxidos de plomo y zinc (galena, cerusita de plomo y esfalerita de zinc).

Para la separación de los óxidos, se extraen, en primer lugar, los minerales (sulfuros y óxidos) de plomo, con una flotación aniónica, empleando xanta

to como colector, sulfuro y sulfhídrido de sodio (Na_2S , Na HS) como agentes depresivos, aceite de pino como agente espumante, polifosfatos como auxiliares y operando a un pH de 9.5 - 9.7.

El concentrado común, 45 - 50% de zinc, es calcinado posteriormente en los hornos metalúrgicos, eliminando el CO_2 y los sulfuros, obteniéndose un producto con 65% de metal.

Los minerales antes de ir al circuito de flotación del zinc, se someten a los tratamientos siguientes:

- Tratamiento de molienda hasta que el 50% pase a través de una malla de 325 mesh, lo que no es difícil debido a la suavidad del material.
- Tratamiento de limpia para la eliminación de los lodos. (Un tratamiento excesivo causa pérdida de zinc).

La suspensión conteniendo 25% de sólidos, es acondicionada por espacio de 8 minutos, con carbonato de sodio o sosa, ajustándose el pH a 10.5 y con adición de polifosfatos de sodio, sulfuro de sodio, silicato de sodio y almidón. El colector (Acetato de la Amina de coco), y el agente espumante (aceite de pino), se adicionan directamente a la alimentación de las celdas (por ejemplo, en un sistema de 6 celdas, la amina se adiciona en la 1a. y 5a., el aceite de pino en las 1a. - 3a. y 5a., y una cantidad adicional de sulfuro de sodio en la 3a. junto con el aceite).

El consumo total de los reactivos en el circuito de zinc, es el siguiente:

- Colector : 90 - 100 grs. por tonelada
- Sulfuro Sódico : Regulador de la acidez (en este caso no es un agente depresivo) 2.2-4.1 kgs. por tonelada.
- Aceite de pino : Agente espumante (90-100 grs. por tonelada)
- Sosa cáustica : 0.640 kgs. por tonelada

La cantidad de agente depresivo y auxiliares (silicato de sodio y almidón) depende del grado de limpieza efectuada, siendo mayor cuando menor haya sido la --

limpia. Usualmente, se prefiere reducir al mínimo la limpia preventiva, pero es to requiere de una limpia final del contrado de zinc, además de la adición de - cantidades mayores de los agentes depresivos (750 grs. - 2 kgs. de silicato de sodio).

Como agente depresivo en lugar del silicato de sodio, algunas industrias mineras emplean el ácido dodecilnaftalén-sulfónico, aunque éste sea producto -- aniónico (200-220 grs. por tonelada).

Para el estudio de esta flotación, son básicas las publicaciones - pa-- tentes de Rey y Raffinot de 1953-1954 cuando empezaron la explotación de las ca laminas pobres (7-12% de zinc), de la mina de Buggerru en Cerdeña, de la Socie-- dad Pertusola y la Sociedad ANMI, desarrolló posteriormente esta técnica en su-- mina de San Giovanni también en Cerdeña. Ahora Marruecos, Túnez, Yugoslavia, Es-- paña, Sur Africa, Rusia, Irlanda y algunos otros países, explotan esta tecnolo-- gía.

8 - Eliminación de contaminantes (mica, sílica, dolomita y pirita) de una pie-- dra caliza conteniendo 80% de Calcita.- La piedra caliza metamórfica, de - la cual la calcita es el constituyente principal, a menudo está asociada -- con contaminantes como mica, sílica, pirita, dolomita y otros minerales de-- este tipo que constituyen hasta el 20% de la piedra.

Para eliminar estos contaminantes se utiliza el proceso siguiente:

- El material es molido de manera que el tamaño más grueso sea del or-- den de malla 20 - 28.
- Si hay presencia de dolomita, se adiciona en el acondicionamiento, - metasilicato de sodio, que recubre la superficie de la dolomita con-- una película silicea.
- El acondicionamiento es de 1 minuto y la flotación es también muy rá-- pida.

Las condiciones de flotación de los contaminantes son las siguientes:

pH = 8.9

Colector : Acetato de la diamina de sebo 110-135 grs./ton.
Espumante : Aceite de pino
Depresante de las lamas : Almidón o goma
Dispersante del colector : Amina de coco etoxilada con 15 moles, en proporción 1:2 con respecto al colector, se añade por separado durante el acondicionamiento.

9 - Separación del Pirocloro de Calcita, Sílica y Silicatos, Mica y Sulfuro de Hierro.- Las pegmatitas derivadas de rocas alcalinas, contienen pirocloro asociado con calcita, apatita, mica, sílica y silicatos.

Para la separación del pirocloro, el mineral molido se somete a un sistema de tres flotaciones:

- a) La primera flotación es catiónica y se emplea la Diamina de Sebo -- para flotar pirocloro, mica, sílica y silicatos de la apatita y calcita.
- b) La segunda flotación tiene la finalidad de eliminar el sulfuro de hierro y la mica fina y se efectúa con la sola adición de MIBC y silicato de sodio.
- c) La tercera flotación con el Acetato de la Amina de Sebo (0.550 grs, por tonelada) a pH = 5.5 - 6.0 es para flotar el pirocloro de la sílica y silicatos, añadiendo un agente depresivo.

Una separación del hierro magnético en húmedo, sigue a la segunda flotación.

10 - Purificación del Espodumeno extraído por flotación con Acidos Grasos.- El espodumeno, un silicato complejo de aluminio y litio, se obtiene generalmente con una primera flotación aniónica con ácidos grasos (pH = 7.6, ácidos empleados 440 grs. por tonelada) y dicha flotación carece de suficiente selectividad, aunque ofrezca rendimientos muy altos de recuperación.

La purificación del concentrado se hace con una flotación catiónica, posterior, con el Acetato de la amina de sebo que ofrece la máxima selectividad.

Antes de la flotación, el concentrado se trata con ácido sulfúrico, se lava y limpia de los lodos.

La flotación requiere 45-90 gramos del Acetato de la amina de Sebo y se añade dextrina para depresar el espodumeno.

- 11 - Producción de Vermiculita.- Las micas son ortosilicatos ácidos de aluminio, que contienen magnesio, hierro (ferroso) y metales alcalinos. La lepidolita, petalita, sinrwaldita, son minerales de mica que contienen litio, y la rescollita contiene vanadio. Otros minerales de mica son lamuscovita, flogopita, biotita, sericita y clorita. Muchos productos de minería, como la pegmatita de granito, contienen mica asociada con feldesfato y sílica.

Se define como "vermiculita", la mica que tiene la característica de desfoliarse y que, una vez calentada, expande su volumen de 6 hasta 20-veces. Estas micas expandidas, tienen alta capacidad aislante.

Un proceso de producción para la obtención de vermiculita óptima, obtenida de una pegmatita de granito, es el siguiente:

- El mineral triturado y molido, se extrae por medio de un cribado (cuanta mica sea posible).
- La mica se limpia y se somete a una flotación catiónica.

Las condiciones de operación son las siguientes:

pH = 3.0

Corrector de acidez	: Acido sulfúrico
Agente espumante	: Aceite de pino (15 grs.)
Concentración de los sólidos	: 20 %
Colector	: Acetato de la Amina de Sebo a concentraciones de 125-250 grs. por tonelada de mineral tratado (se emplea su solución acuosa).
Agentes auxiliares	: Sulfato de aluminio y diesel (800 grs.).

Es conveniente, flotar por separado la mica de tamaño fino (10-30 mallas, de la mica de tamaño más grueso.

12 - Separación selectiva de los constituyentes de un mineral de berilio.- Las pegmatitas de granito, los esquistos de mica, así como las venas de caliza de la piedra caliza, contienen berilio, que es un metasilicato de aluminio y berilio. A continuación se describe un proceso aplicado para la explotación de todos los constituyentes, pero cuya sola finalidad, es la de proporcionar un criterio orientativo general. En efecto, solamente después de un cuidadoso examen de la composición de los minerales, se puede decidir el procedimiento más conveniente y apropiado a seguir.

El procedimiento seguido en un caso particular fué el siguiente:

- Flotación catiónica de la mica a pH 3 - 5 empleando ácido sulfúrico como corrector de la acidez y el Acetato de la Amina de sebo como colector.
- Flotación catiónica de los silicatos (incluyendo el berilio), empleando ácido fluorhídrico como corrector del acidez - - (pH = 2.5 - 3.0) y el mismo Acetato como colector.
- Rompimiento de la espuma catiónica de los silicatos con hipoclorito de calcio y limpieza del producto obtenido.
- Flotación aniónica del berilio, empleando Acido oleico - - (0.9 kg. por tonelada), a un pH = 6 y con una concentración de sólidos del 60% - 70%.
- Limpieza del flotado de berilio con repetidas operaciones de lavado.

Se emplean celdas tipo Fagergren en las flotaciones catiónicas de la mica y silicatos, y celdas tipo Denver en la flotación aniónica.

4.8 EMULSIONES ASFALTICAS

Debido a la asimetría de su estructura, las aminas grasas tienen una - - fuerte polaridad que les proporciona propiedades muy interesantes para su uso en la industria del asfalto. Su cadena grasa alifática tiene estructura lipofílica, con una gran afinidad por los ligantes asfálticos, y sus grupos amínicos son hidrófilos con una polaridad positiva, lo cual les proporciona una afinidad hacia las superficies mojadas de los materiales ácidos. El resultado es que las aminas grasas cuando se añaden a ligantes asfálticos, permiten su completa adhesividad sobre las superficies húmedas de estructura ácida, y es el caso de los materiales áridos utilizados comúnmente en la construcción de carreteras.

Las aminas grasas reaccionan con los ácidos clorhídrico y acético originando jabones con una carga positiva. Estos jabones funcionan como emulsificantes muy interesantes para el asfalto produciendo emulsiones en donde la carga positiva de las pequeñas partículas de asfalto presenta diversas ventajas sobre las emulsiones del tipo aniónico.

El Asfalto o Bitumen, como también se le conoce, es una solución coloidal de hidrocarburos, los cuales son los productos residuales de la destilación artificial o natural del petróleo. Representa la porción más pesada y se compone de "asfaltos" muy pesados, asfaltenos, asfaltenos, compuestos nafténicos de cadena larga, "resinas" intermedias y "aceites" más ligeros.

El asfalto es una sustancia plástica, altamente resistente, que se licúa fácilmente con el calor y que constituye un material cerámico, ideal para el revestimiento de la estructura pétreo de las carreteras.

En México se emplean diferentes tipos de asfaltos, denominados cementos asfálticos: Cemento 6, Cemento 7, etc. Las diferencias básicas entre ellos son

la penetración, viscosidad, punto de ebullición, punto de reblandecimiento.

En los asfaltos los maltenos representan la fase continua y están formados por aceites y resinas y los asfaltenos representan la fase dispersa. Los maltenos son solubles en CS_2 y los asfaltenos son solubles en CS_2 y CCl_4 .

Los Rebajados asfálticos son asfaltos que contienen aproximadamente un 27% de solventes. Cuando se requieren rebajados asfálticos de rompimiento rápido se emplean gasolinas como solventes y cuando se desean de rompimiento medio o lento se usa keroseno, o aceite mineral.

Los rebajados asfálticos se emplean para modificar la viscosidad de los asfaltos, y sus clasificaciones así como las de los asfaltos son diferentes en cada país.

Los cementos asfálticos son asfaltos refinados, uniformes y que presentan las características de penetración, viscosidad, ductibilidad, peso específico y solubilidad requeridas. Tienen un bajo contenido de aceites.

El asfalto (o bien el cemento asfáltico), puede ser empleado como agente de revestimiento:

- a) Como asfalto fundido (hot asphalt).
- b) Como asfalto rebajado con un solvente orgánico (cutback asphalt).
- c) Como emulsión asfáltica acuosa (asphalt emulsion).

En el caso de los asfaltos rebajados, se emplea un disolvente de alta volatilidad para el RS asphalt (rapid setting = FR fraguado rápido), de mediana volatilidad para el MS asphalt (medium setting = FM fraguado medio), y de baja volatilidad para el SS asphalt (slow setting = FL fraguado lento).

El asfalto es soluble en solventes orgánicos como la gasolina, keroseno y aceite mineral, pero es insoluble en agua. Dos productos que son insolubles-

entre sí, pueden dispersarse el uno con el otro, en una dispersión interna en la que el tamaño de los glóbulos dispersos se encuentra entre 1 y 5 micras, con la existencia de dos fases distintas:

- a) Una fase dispersa o discontinua.
- b) Una fase dispersante o continua

A esta dispersión interna se le llama emulsión, en donde generalmente el agua constituye la fase continua (emulsión asfáltica) pero también existen las emulsiones en donde el asfalto constituye dicha fase (emulsiones asfálticas inversas).

Para obtener la emulsión es necesario:

- 1.- Proporcionar la energía necesaria para lograr la dispersión, que se obtiene normalmente por medio de un molino coloidal.
- 2.- Adicionar a la mezcla de agua y asfalto un producto químico que pueda disminuir la tensión interfacial entre las dos fases (hipotensor) y fijarse a la periferia de los glóbulos dispersados, evitando la coalescencia de los mismos. Este producto se llama emulsificante.

Las emulsiones asfálticas se clasifican en:

- a) Emulsiones aniónicas. Se obtienen empleando emulsificantes de naturaleza aniónica como el jabón ($R-COONa$ el cual se ioniza en Na^+ y $R-COO^-$). Los aniones ($R-COO$) son absorbidos por los glóbulos de asfalto y los cationes (Na^+) por el agua, por lo que el asfalto tiene así una carga eléctrica negativa (Fig. 4.7)
- b) Emulsiones cationicas. Se obtienen empleando emulsificantes de naturaleza cationica como son los hidroclouros de diaminas o poliaminas ($R_1NHR_2NH_2 \cdot 2HCl$) -- que en agua se ionizan en $(R_1NH_2R_2NH_3)^{++}$ y $2Cl^-$. Los aniones (Cl^-) son adsorbidos por el agua, y los cationes $(R_1NH_2R_2NH_3)^{++}$ son adsorbidos por los glóbulos

de asfalto, por lo que el asfalto adquiere así una carga eléctrica positiva. (Fig. 4.7). Una emulsión aniónica tiene su máxima estabilidad a un pH entre 11 y 12, por lo que a un pH de 7 o menos, o a un pH superior a 12, la emulsión se rompe y flocula. La emulsión aniónica no tolera el empleo de aguas duras. Una emulsión catiónica tiene su máxima estabilidad a un pH entre 5 y 7 y tolera el empleo de aguas duras y ácidas.

La emulsión asfáltica es el método más práctico para el transporte, almacenamiento y tendido del asfalto en forma líquida, pero para ejercer su acción de revestimiento y protección del material pétreo, necesita el rompimiento de la emulsión y la coagulación del asfalto sólido sobre el material pétreo de manera uniforme y controlada.

El rompimiento de la emulsión sobre el material pétreo puede deberse a:

a) Evaporación del agua.

Cuando se evapora el agua, la cual es la fase continua de la emulsión, el poder de atracción molecular supera las fuerzas de repulsión electrostáticas y las partículas de asfalto se unen. (Fig. 4.8).

b) Calentamiento.

Cuando la emulsión es calentada, el movimiento browniano se incrementa y consecuentemente la posibilidad de choque de las partículas es mayor, iniciándose primero la coalescencia y produciéndose seguidamente la ruptura.

c) Modificación del pH.

Las emulsiones son más estables a determinados valores de pH, en donde se tiene la mayor fuerza de repulsión entre partículas. Puede lograrse un desequilibrio eléctrico en la emulsión por medio de un aumento en su alcalinidad o acidez, reduciendo de esta forma dicha fuerza con lo que se consigue que sea sobrepasada por las fuerzas de atracción molecular, produciéndose enseguida la

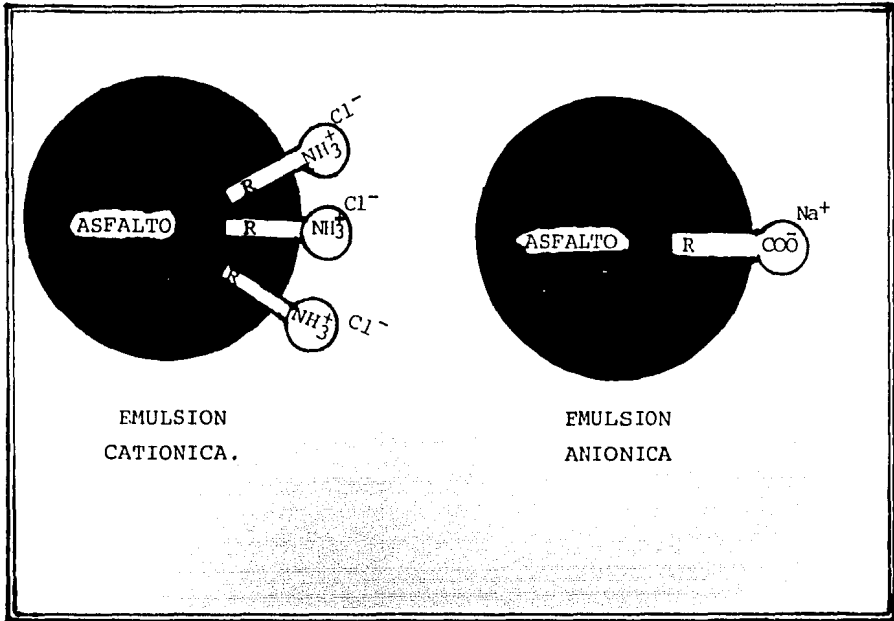


FIG. 4.7 EMULSIONES ASFALTICAS

ruptura de la emulsión.

d) Presencia de otros compuestos.

La adición de otros compuestos químicos a la emulsión puede modificar las fuerzas tanto de atracción como de repulsión.

e) Por la reacción del asfalto con el material pétreo.

Las emulsiones pueden clasificarse tomando en cuenta su tiempo de ruptura sobre los materiales pétreos en:

- 1 - Emulsiones de rompimiento rápido, recomendadas para trabajos de riego.
- 2 - Emulsiones de rompimiento medio, recomendadas para trabajos de mezcla.
- 3 - Emulsiones de rompimiento lento, que sirven para trabajos especiales, como en el caso de las mezclas de áridos densos y grava emulsión.
- 4 - Emulsiones superestables que sirven para trabajos de mezcla con materiales generalmente sucios y alto contenido de pétreos con granulometría fina, pa

ra ser empleadas con morteros asfálticos lentos.

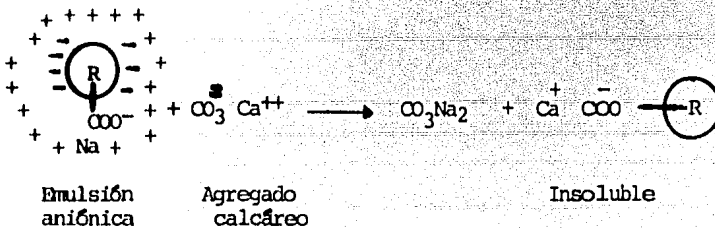
Adhesividad de las emulsiones.

La técnica moderna requiere que el rompimiento de la emulsión sea acompañado de la máxima adhesividad del asfalto al material pétreo. Esta adhesividad, no puede ser garantizada mediante el uso de los asfaltos fundidos, los cuales requieren además altos gastos de calentamiento, ni mediante el uso de los asfaltos rebajados que requieren además el costo de los solventes. Además, la economía de la construcción moderna de carreteras no permite que el revestimiento requiera una larga e insegura evaporación de los solventes o el agua.

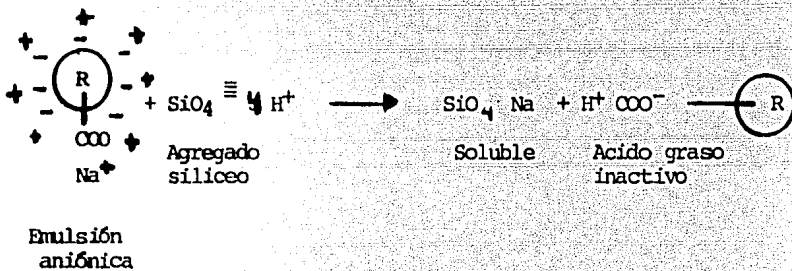
Las carreteras o carpetas asfálticas pueden ser construídas en frío o en caliente. Cuando se construyen en caliente se utilizan solamente asfaltos y materiales pétreos y se aplican en caliente, mientras que en la construcción de carreteras en frío se emplean las emulsiones asfálticas, las cuales se fabrican a base de asfalto, materiales o agregados pétreos, el agua y el emulsificante.

El material pétreo se clasifica en tres tipos:

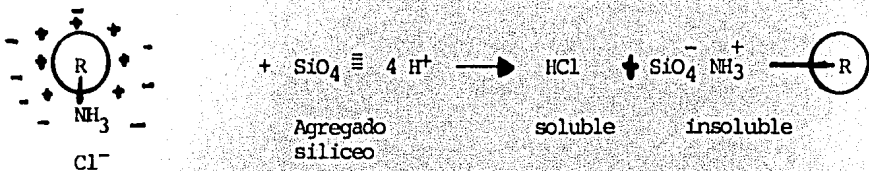
a) Material alcalino, tipo calizo, constituido de carbonato de calcio CaCO_3 -- (que en agua se ioniza en Ca^{++} y CO_3^-). Los cationes Ca^{++} reaccionan con los aniones R COO^- del revestimiento de los glóbulos de asfalto de las emulsiones aniónicas formando un jabón de calcio insoluble en agua, y dicha emulsión aniónica se rompe acompañada de adhesividad.



ninguna atracción hacia los glóbulos de asfalto cargados negativamente (R⁻) de la emulsión aniónica y forman un silicato soluble con los cationes Na⁺ mientras que los cationes H⁺ producen con los aniones RCOO⁻ un ácido graso inactivo. Se verifica un débil rompimiento de la emulsión aniónica pero la adhesividad es nula.



Los cationes H⁺ neutralizan opuestamente los aniones Cl⁻ del agua de la emulsión catiónica y sobre todo, los aniones SiO₄ ≡ reaccionan con los grupos amínicos de los glóbulos asfálticos cargados positivamente. Se verifica un rompimiento irreversible rápido acompañado de fuerte adhesividad.



c) Materiales mixtos, en parte alcalinos y en parte ácidos, los cuales se emplean en casi la totalidad de la industria de construcción de carreteras. Algunos ejemplos de materiales pétreos son el tezontle rojo, el basalto triturado de tribasa y la andesita de Santa Lucía.

De acuerdo con esto, los emulsificantes del tipo aniónico funcionan muy bien con los pétreos del tipo calizo y no funcionan con los silíceos. Su forma de rompimiento es por evaporación, se trabajan a un pH de 11-12 y sus emulsiones se conocen como aniónicas o básicas.

Por otra parte, los emulsificantes del tipo catiónico funcionan muy bien con los pétreos silíceos y funcionan bien con los calizos aunque no tanto como los aniónicos. Su forma de rompimiento es química y por evaporación, se trabajan a un pH de 5 por lo que a sus emulsiones se les conoce como catiónicas o ácidas.

En la Tabla 4.3 se muestran las diferencias entre los materiales pétreos y los emulsificantes empleados. De esta tabla puede observarse claramente como la emulsión catiónica es una emulsión "universal" polivalente, y que sólo en casos muy particulares de prevalectencia de material alcalino, la emulsión aniónica puede ser más conveniente.

Una excepción se encuentra en el caso de materiales pétreos de prevalectencia dolomítica, debido a la influencia negativa ejercida por el ion Mg^{++} sobre los tensoactivos catiónicos.

El rompimiento de una emulsión asfáltica y el final del proceso de revestimiento del material pétreo está identificado por el desplazamiento del agua (agua contenida en la emulsión asfáltica + agua del material pétreo + humedad atmosférica + lluvia eventual). La lluvia puede comprometer la adhesión del asfalto de una emulsión aniónica, un asfalto rebajado o un asfalto fundido, pero no influye en la adhesión del asfalto de una emulsión catiónica o de un asfalto rebajado o asfalto fundido al que haya sido agregado un aditivo catiónico. Opuestamente, la actividad de las emulsiones catiónicas es mayor - - cuanto más mojado se encuentre el material pétreo y por tanto, al emplear - -

TABLA 4.3 COMPARACION ENTRE LAS EMULSIONES ANIONICAS Y CATIONICAS

PARAMETRO	EMULSIONES ANIONICAS	EMULSIONES CATIONICAS
Naturaleza de los áridos utilizables	Calizos	Calizos, Silíceos Mezclas
Estado de los materiales	Secos	Húmedos
Adhesividad	Diferida	Simultánea a la ruptura
Tipo de ruptura	Por Evaporación	Por reacción y por evaporación
Velocidad de la ruptura	Más o menos lenta	Regulable
Resistencia de la inmersión inmediatamente después del recubrimiento.	Nula	Perfecta

emulsiones catiónicas, es una buena técnica mojar previamente el material pétreo.

El ingeniero que supervisa técnicamente la construcción de carreteras requiere que el rompimiento de la emulsión y el proceso de adhesión puedan ser controlados.

Los factores que inciden directamente en la adhesividad de una emulsión son:

- Naturaleza del ligante y de sus posibles aditivos.
- Naturaleza y cantidad de emulsificante empleado.
- pH de la emulsión, ya que cada emulsificante tiene un intervalo de pH en que su adhesividad es mejor.
- Granulometría de la emulsión.
- Naturaleza mineralógica del árido

Estos dos últimos factores se refieren a los materiales pétreos.

Las principales características de estos últimos son su granulometría, forma, dureza y equivalente de arena.

Granulometría: Según el tipo de obra, se necesita una granulometría determinada, la cual puede ser continua o cortada. En caso de las gravillas, se utilizan granulometrías cortadas, tales como 6-12, 12-13, etc.

Dureza: Es la dificultad para que el material pueda ser partido o rayado. Se le hace un ensayo de pulimento, para determinar un posible pulimento acelerado por efecto del tráfico.

Equivalente de arena: Se mide en materiales muy finos, tales como los arcillosos,

Las características fisicoquímicas más importantes de las emulsiones son las siguientes:

1 - pH de la emulsión

El pH de la emulsión tiene una gran importancia, tanto desde el punto de vista de estabilidad, como desde el punto de vista de adhesividad. Por regla general, la mejor adhesividad de las emulsiones se encuentra en pH entre 3 y 5, pero sus mejores estabilidades se encuentran por debajo de pH 3. Es conveniente señalar que se obtienen emulsiones estables, aunque su pH sea elevado, siempre y cuando exista emulsificante suficientemente ionizado. En algunos casos, se usan estabilizantes de dicha emulsión.

2 - Conductividad de la emulsión

La conductividad de la emulsión depende de la naturaleza y concentración de los electrolitos en solución que existe en la fase acuosa. Ello permite, por comparación de valores de pH, detectar la presencia de sales minerales disueltas con lo cual, pueden explicarse ciertas inestabilidades.

3 - Granulometría de las emulsiones

La granulometría es una de las características más importantes de la emulsión, pues determina varias propiedades tecnológicas importantes, entre ellas la viscosidad y la estabilidad.

La viscosidad de una emulsión es tanto mayor cuanto más fina y cerrada sea la distribución de sus partículas, mientras que la estabilidad varía en función directa del radio de la partícula.

La medición de la granulometría de la emulsión puede efectuarse mediante la medición del tamaño de partícula por dos métodos.

- a. Métodos globales: opacidad y hematimetría, los cuales solo dan el diámetro medio.
- b. Método por cómputo: Utilizando el aparato Counter. Este método permite obtener la curva granulométrica (Fig. 4.9).

El tamaño de las partículas varía normalmente entre 1 y 15 μ de diámetro,

siendo el diámetro medio de 5 μ M. En la figura 4.9 se observa una curva de porcentaje acumulado-diámetro medio de partículas de una emulsión asfáltica catiónica.

A continuación se mencionan los factores que influyen sobre la granulometría:

- Naturaleza del emulsionante

La finura de las emulsiones depende del emulsificante empleado. Por medio de estudios fisicoquímicos (Tensiometría y medición de la constante dieléctrica) puede apreciarse el poder emulsificante de las diversas sustancias químicas y - establecer una relación entre la naturaleza del emulsionante y la granulometría de la emulsión.

- Cantidad de emulsificante

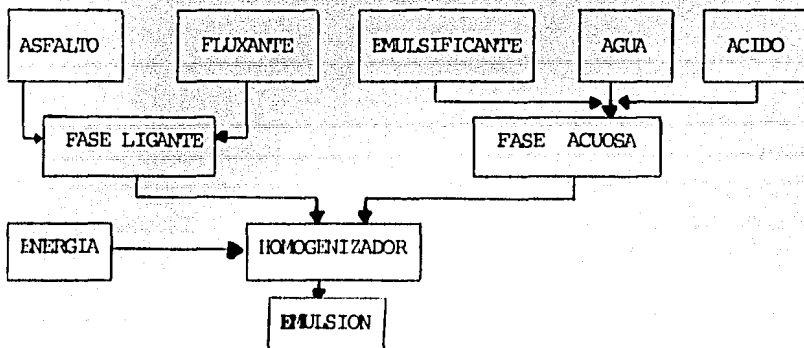
La finura de la emulsión es tanto mayor a medida que se utiliza más emulsificante.

- pH

Para cada tipo de asfalto y cada emulsificante, existe una cantidad óptima de ácido o de base que permite obtener mejores emulsiones.

FABRICACION DE LAS EMULSIONES CATIONICAS

Un esquema teórico de fabricación de una planta de Emulsión se menciona a continuación:



El punto importante de este esquema corresponde al homogenizador. Existen dos tipos principales:

- Turbomezcladores
- Molinos coloidales, los cuales están compuestos por un reactor y un estator, cuya separación se regula a voluntad y que normalmente es de 0.5 a 0.7 mm. El motor es de 3000 - 4000 r.p.m.

Las características del molino influyen en la calidad de la emulsión, ya que determina los tamaños de los glóbulos (granulometría de la emulsión) y de esta forma influye en la estabilidad de dicha emulsión.

Materias primas

Las materias primas que se emplean en la fabricación de emulsiones asfálticas se mencionan a continuación:

1.- Asfalto:

Los tipos de asfalto y fluxante están establecidos por normas propias para cada país. Los tipos de asfalto más utilizados son 80/100 y 180/220, aunque también se emplean otros de mayor o menor penetrabilidad para aplicaciones especiales. La temperatura de aplicación del asfalto depende de la penetrabilidad:

Para asfaltos de 80/120 150°C

Para asfaltos de 180/220 130°C

2.- Fluxantes :

Como fluxantes se utilizan generalmente betunes fluidificados de débil viscosidad, Aceites de hullas o Keroseno.

3.- Agua:

La dureza del agua tiene poca importancia en la estabilidad de las emulsiones. La presencia de cloruro cálcico en las emulsiones reduce la viscosidad y aumenta su resistencia a la helada.

La temperatura a que debe calentarse el agua se regula de acuerdo con la -

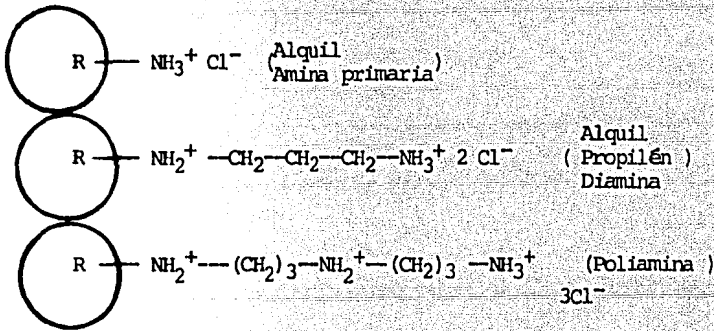
del ligante, a fin de que la temperatura de la mezcla al pasar por el molino coloidal sea de unos 95°C. Se recomienda evitar el calentamiento excesivo de la fase acuosa para que no se forme espuma.

4.- Emulsificantes:

Pueden ser empleados diversos productos como emulsificantes catiónicos:

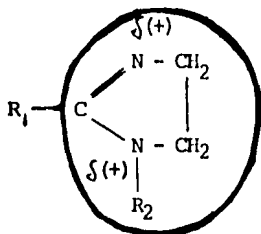
- Aminas primarias, secundarias y terciarias
- Aminas etoxiladas
- Sales de amonio cuaternario
- Diaminas y Poliaminas
- Imidazolinás y amido-aminas

Al añadir ácido a las aminas, diaminas, poliaminas e imidazolinás forman sus sales, las cuales funcionan como emulsificantes para el asfalto:



La monoamina es muy reactiva pero no mantiene la estabilidad de la emulsión que forma, por lo cual se utilizan diaminas y poliaminas, y si se añade amina primaria a estas últimas se aumenta su reactividad.

Las diaminas y poliaminas al ser transformadas en sus correspondientes sales muestran una carga neta positiva muy efectiva.



Al formar las sales con las imidazolinás existe en éstas una gran nube de carga difusa debido a la presencia de parciales de carga en lugar de las cargas netas. Esto implica que al formar una-

emulsión asfáltica con una imidazolina las repulsiones de las partículas de asfalto no son efectivas y por tanto la emulsión es inestable.

La experiencia a través de los años ha demostrado la superioridad de las diaminas y poliaminas (principalmente de sebo) como emulsificantes.

5.- Acido:

Los ácidos más usuales son el nítrico, acético y clorhídrico. Por razones de precio, el más empleado es el ácido clorhídrico en solución acuosa a 20-22°Baumé. En la instalación correspondiente al ácido, debido a su poder corrosivo, deben tomarse las precauciones debidas. Ahora bien, una vez que ha formado las sales con las aminas ya deja de ser corrosivo, puesto que las aminas actúan como inhibidores de corrosión.

Almacenaje de las emulsiones

Se recomienda almacenar las emulsiones en tanques verticales con objeto de que tengan el mínimo contacto con el aire y se forme la menor cantidad posible de nata. (Fig. 4.10). El tubo de descarga debe llegar hasta el fondo, a fin de evitar las espumas que se producen en una caída de cascada.

Emulsiones asfálticas

a) Emulsiones de rotura rápida

Las emulsiones de rotura rápida son las que rompen al simple contacto con el árido. Son especialmente indicadas para riegos de adherencia, riegos decurado, riegos monocapa y riegos multicapa.

b) Emulsiones de rotura media

Las emulsiones de rotura media son aquellas que se usan para aglomerados en frío, puesto que no deben romper hasta que se efectúe la envoltura. Las formulaciones varían principalmente con el tipo de árido, tales como los aglom-

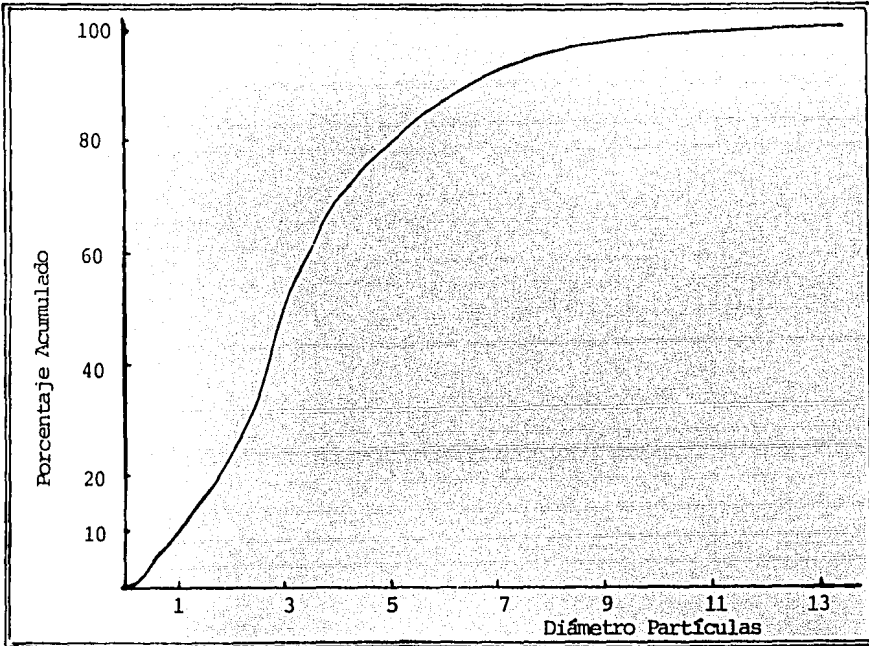


FIG. 4.9 CURVA GRANULOMETRICA DE UNA EMULSION ASFALTICA CATIONICA

rados en frío abiertos o cerrados.

c) Emulsiones de rotura lenta

Son aquellas que después de un contacto con el árido, no rompen inmediatamente, o bien las que permiten la envoltura de los áridos a pesar de que éstos sean muy finos; se emplean diversas formulaciones según la aplicación, como en el caso de los riegos en negro, riegos antipolvo, riegos imprimación, grava emulsión- y lechadas asfálticas. Si se desean efectuar emulsiones para lechadas asfálticas con mayor estabilidad, se utilizan como emulsificantes diaminas etoxiladas y cuaternizadas.

d) Emulsiones de viscosidad regulable

En algunos casos es interesante poder regular la viscosidad de la emulsión, lo cual se consigue con el uso de un emulsificante especial.

Aplicaciones de las emulsiones

1 - Riegos

Los riegos pueden ser divididos en dos tipos fundamentales: sin gravilla y con gravilla.

Sin gravilla: En negro, antipolvo, de adherencia, de imprimación, de curado.

Con gravilla: Monocapa, multicapa, penetración.

1.1) Riegos sin gravilla

1.1.1 Riegos en negro

Con este nombre podrían designarse todos los riegos incluidos bajo el término "sin gravilla"; sin embargo, suelen designarse únicamente aquéllos que se efectúan sobre una superficie bituminosa antigua con objeto de mejorar su impermeabilidad, evitar erosiones y fisuraciones, etc. Si después del tratamiento de ligante se recurre a la aplicación de arena, se tiene el caso de un riego sellado.

Se recomienda utilizar emulsiones de rotura lenta, con una dosificación alrededor de 0.6 kg/m^2 de emulsión.

1.1.2 Riegos antipolvo

Los riegos antipolvo consisten en la aplicación de un ligante sobre la superficie del camino con objeto de eliminar el polvo, tan molesto para la circulación, además de ofrecer protección contra los efectos de la erosión y la humedad. Se recomiendan 0.6 kg/m^2 de una emulsión de rotura lenta.

1.1.3 Riegos de imprimación

Es la aplicación de un ligante asfáltico sobre una superficie porosa, y en general no tratada con ningún ligante anteriormente. Este tipo de riegos penetran ligeramente por capilaridad y se recomiendan aplicaciones de 0.6 kg/m^2 de una emulsión de rotura lenta; en algunos casos, es interesante diluir las emulsiones con el fin de retardar aún más el tiempo de rotura.

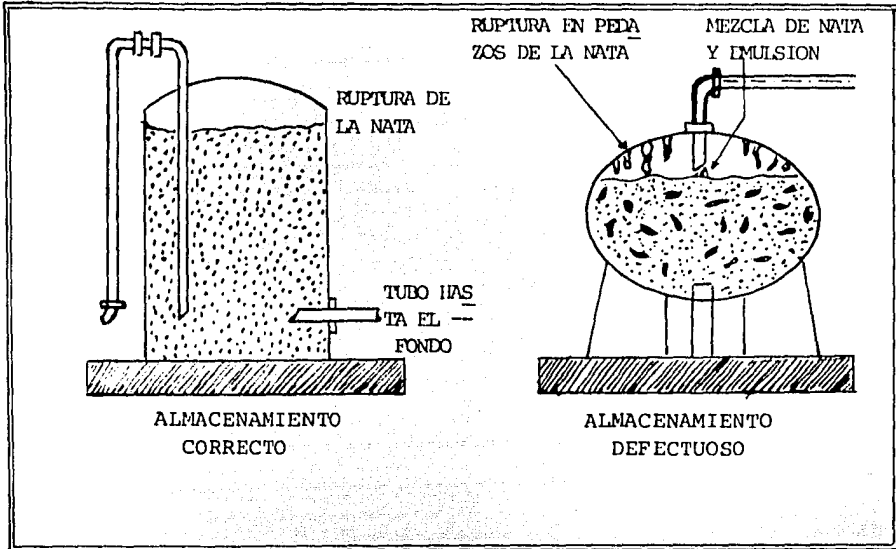


FIG. 4.10 ALMACENAJE DE EMULSIONES ASFALTICAS

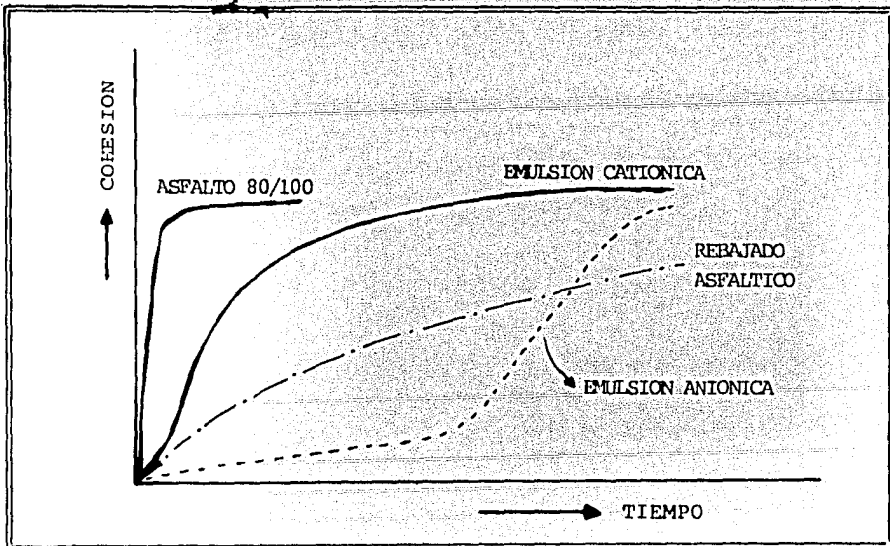


FIG. 4.11 ROTURA EN LAS MEZCLAS DEL TIPO GRAVA EMULSION

1.1.4 Riegos de adherencia

Se define como riego de adherencia la aplicación de una pequeña cantidad de ligante asfáltico sobre una superficie, en general ya tratada, con el fin de conseguir su unión con otra capa que ha de colocarse posteriormente.

Las emulsiones adecuadas para ésta aplicación son las de rotura rápida las cuales son poco viscosas, a fin de conseguir un buen reparto con poca dosificación. Pueden utilizarse 0.6 kg/m^2 de dichas emulsiones.

1.2.1 Riegos monocapa

En este caso se procede a la extensión de la emulsión catiónica seguida de una extensión uniforme del árido, antes de que rompa la emulsión y una compactación inmediata después de la extensión del árido para asegurar una buena adherencia. Las emulsiones más usadas son las de rotura rápida, pero tomando en cuenta que es de interés poder regular la viscosidad de dichas emulsiones, es mejor aún aplicar las emulsiones de viscosidad regulable.

1.2.2 Riegos multicapa

Los riegos multicapa pueden considerarse como el resultado de dos aplicaciones sencillas de ligante y de árido con una cierta relación en los tamaños de gravilla, entre cada aplicación sucesiva, aunque realmente se trata de una aplicación con entidad propia, de tal forma que en la construcción deben hacerse los tratamientos sin interrupción, uno sobre otro, sin que pase ningún tipo de tráfico durante la aplicación de los diversos riegos.

El tamaño medio del árido de cada tratamiento se elige de forma que sea aproximadamente la mitad del tamaño medio del árido de la capa precedente.

Con ligantes muy fluidos, tales como las emulsiones y sobre todo en --

tiempo frío, es una solución recomendable el recurrir a la técnica del riego inverso que consiste esencialmente en variar las dotaciones del ligante de dos tratamientos consecutivos, de manera que la suma total sea constante y que el tratamiento superior se haga acumulando la parte del ligante que se le ha disminuido al tratamiento inferior.

Al igual que en los riegos monocapa, las emulsiones más usadas son las de rotura rápida y las de viscosidad regulable.

1.2.3 Riegos de penetración.

Antes de emplearse las mezclas asfálticas en carreteras, el sistema único para disponer de capas espesas, tratadas con ligantes bituminosos, era el conseguir que un ligante bituminoso frío o caliente (según su viscosidad), penetrase entre los huecos de la capa granular, "mojando y envolviendo" las partículas del árido en el espesor que se hubiera previsto. Esta técnica se encuentra actualmente en clara recesión debido a la poca seguridad de conseguir un reparto uniforme del ligante y a la escasa impermeabilidad y resistencia inicial que se alcanzan con las capas tratadas de esta forma. La tendencia es emplear emulsiones de rotura lenta variando las dosificaciones según las características del árido.

2 - Aglomerado en frío

Se define como mezcla bituminosa en frío a la combinación de áridos y un ligante bituminoso de características tales que pueda extenderse y compactarse a temperatura ambiente.

2.1 Tipos y formulaciones de los aglomerados

Pueden distinguirse dos tipos fundamentales de las mezclas bituminosas en frío:

Las primeras son aquellas en que la facilidad de manejo y su almacenamiento a temperatura ambiente está basada en la presencia de fluidificantes en la emulsión. La mezcla llega a tener su consistencia final con el tiempo, quedando solamente el ligante llamado "residual". La volatilización de los fluidificantes es rápida al emplearse la mezcla en capas de poco espesor y muy difícil y lenta en grandes espesores, por lo que estas mezclas pueden almacenarse generalmente, endureciéndose solamente su superficie exterior.

Para que los fluidificantes puedan volatilizarse, es preciso emplear mezclas que sean permeables una vez que se encuentren compactas, es decir, con huecos suficientes. Es aconsejable emplear emulsiones de rotura media para este tipo de aglomerados.

El segundo tipo de mezclas asfálticas en frío son las del tipo denso o cerrado, que solamente pueden fabricarse mezclando el árido con una emulsión de rotura lenta. Estas mezclas deben emplearse en obra sin que hayan endurecido demasiado por rotura de la emulsión o evaporación de agua y no deben abrirse al tráfico hasta que tengan la suficiente consistencia, por lo cual únicamente pueden emplearse en tiempo seco. El progreso en las técnicas con emulsiones catiónicas ha hecho que en algunos casos en este tipo de aglomerado, entren en función los emulsificantes de rotura lenta, aunque los mejores resultados se consiguen con la emulsión de rotura media.

3.- Grava emulsión

La grava emulsión es una mezcla de un material de calidad elevada y generalmente de granulometría selecta con una pequeña cantidad de emulsión.

La calidad de las estabilizaciones de los suelos con emulsión se basa en tre otras cosas, en la actividad iónica de las partículas de asfalto emulsionado - y en la afinidad del medio acuoso por las partículas más finas del suelo. Por ello, utilizando emulsión pueden conseguirse mejores mezclas de suelo y asfalto que en el caso de que se utilizaran ligantes puros.

Las emulsiones catiónicas de rotura controlada pueden mezclarse suficientemente bien con suelos y áridos que contengan una proporción de finos no excesivamente elevada. La rotura suele producirse en un tiempo que va desde los pocos minutos hasta la hora, aproximadamente ya que el aumento de cohesión de este tipo de mezclas es tal y como se muestra en la figura 4.11.

4.- Lechadas asfálticas catiónicas

La lechada asfáltica es una mezcla de áridos de tamaño inferior a 6 mm. - de emulsión y agua, completamente fluida en el momento de su aplicación y que se utilizan en capas finas. Sus aplicaciones principales son:

- Tratamientos superficiales
- Sellado de aglomerados
- Regenerar pavimentos envejecidos, o fisurados
- Dar rugosidad a superficies pulimentadas y deslizantes

Este tipo de tecnología está llamado a ser una gran ayuda en la construcción y mantenimiento de carreteras, calzadas urbanas y superficies pavimentadas en general por su economía y fácil aplicación, ya que al aplicarse en frío evitan la necesidad de contar con una planta asfáltica. La principal ventaja de las lechadas asfálticas es su inmediata rotura después de aplicadas, lo que permite una rápida apertura al tráfico de las superficies tratadas.

Esta rotura se produce bajo cualquier condición climatológica, incluso lluvia fina. Por otra parte, la adhesividad entre ligam y árido queda asegurada por la naturaleza de la emulsión.

En las vías urbanas y carreteras de gran tráfico, las lechadas asfálticas son la mejor solución posible para dar a los pavimentos envejecidos o deslizantes una capa de desgaste sin graves alteraciones en la circulación. En la preparación de una lechada asfáltica se tienen cuatro componentes, los cuales son agua, emulsión, arena y un aditivo regulador.

4.9 INDUSTRIA DEL PLASTICO

Es bien conocido el problema de las cargas electrostáticas en los polímeros, lo cual se manifiesta en la conversión de éstos a productos terminados en operaciones como vaciado, calandreado, extruído, etc., originando grandes dificultades en el manejo de las películas formadas y otro tipo de productos.

La apariencia y acabado de los productos finales es muy importante y existen factores como la fricción, movimientos del aire, humedad relativa, etc.. los cuales favorecen la formación de una carga eléctrica y una diferencia de potencial capaces de atraer ciertos materiales como polvo, pelusa, etc., los cuales se adhieren a los artículos mencionados. Si se trata de limpiar el objeto de plástico frotando con un trapo, sólo se logra incrementar la carga estática, aumentando el problema por la mayor atracción de material indeseable.

Dentro de los plásticos que más son empleados en la actualidad para la manufactura de bolsas, recipientes y productos diversos, se encuentran el polietileno de alta y baja densidad, el polipropileno, poliestireno, PVC, etc.

El problema de la carga estática puede ser resuelto en forma eventual o permanente, por medio del uso de los denominados agentes antiestáticos internos o externos.

1) AGENTES ANTIESTATICOS INTERNOS

Las aminas etoxiladas son agentes antiestáticos internos permanentes y son muy efectivos empleándolos tanto en películas plásticas, como en artículos vaciados; éstos materiales eliminan no solo la carga estática durante los procesos de inyección, extruído, vaciado, soplado, etc., sino también previenen la acumulación del polvo en los productos terminados. Las aminas etoxiladas proveen propiedades antiestáticas al polímero, sin afectar las propiedades del mismo, no

son volátiles, oxidables o corrosivas y no son afectadas por la luz o las bacterias.

A continuación se mencionan los tipos de polímero en donde pueden ser utilizados este tipo de aminas:

<u>TIPO DE POLIMERO</u>	<u>APLICACION</u>	<u>AMINA ETOXILADA</u>	<u>% EN EL PESO DE LA RESINA</u>
Poliétileno de alta y baja densidad	Películas y láminas	De sebo o de Coco con 2 moles	0.1 máx.
Poliétileno de alta y baja densidad	Inyección, soplado, vaciado	De sebo o de Coco con 2 moles	0.15 mín.
Poliétileno de alta y baja densidad	Botellas	De sebo o de Coco con 2 moles	0.15 mín.
Poliestireno	Vaciado por inyección	De sebo o de Coco con 2 moles	2.0
Poliestireno	Expandible	De sebo con 2 moles	
Polipropileno	Semejando al polietileno		
P V C	Inyección, vaciado, etc.		

Los productos de poliolefinas y poliestireno, tratados con éste tipo de agentes antiestáticos son más fáciles de manejar y los tubos y recipientes utilizados en el vaciado se mantienen limpios desde su manufactura hasta su exhibición.

La protección que proporcionan las aminas etoxiladas a la fricción y al lavado, no puede lograrse con agentes antiestáticos externos en los productos de película y vaciado. Además, dichos materiales son estables a las temperaturas de proceso ya sea en el vaciado por soplado o en el vaciado por inyección.

Por medio del control estático en películas y láminas de polietileno y polipropileno con agentes antiestáticos internos, disminuyen los problemas encontra

dos en procesos de alta velocidad tales como el convertido, impresión y empaque. Los discos para gramófonos tratados con aminas etoxiladas se mantienen más libres de polvo y pelusa y su limpieza es más sencilla.

Métodos de incorporación de las Aminas Etoxiladas en los polímeros.

Las aminas etoxiladas empleadas como agentes antiestáticos pueden ser incorporadas a la resina en la molienda en estado seco junto con los demás aditivos antes del vaciado o soplado. Si se utiliza un pigmento o color concentrado en la resina, es aconsejable mezclarlo con la amina, con objeto de asegurar la mejor distribución uniforme posible del agente antiestático en dicha resina y -- ayudar a la dispersión del pigmento en la misma.

En otro tipo de proceso el aditivo se mezcla directamente en el polímero con otros ingredientes y aditivos en el extruder como ejemplo de esto puede ser mencionado el método de incorporación de la Amina de Coco con 2 moles de óxido de etileno en la manufactura a gran escala del poliestireno.

2.- AGENTES ANTIESTATICOS EXTERNOS

La segunda forma de eliminar la carga estática es mediante el empleo de un agente antiestático externo que sea capaz de disiparla, y el cloruro de esteáril trimetil amonio es usado efectivamente con ésa finalidad.

Este tipo de agentes se emplean en los artículos terminados que fueron manufacturados a partir de polietileno de alta y baja densidad, polipropileno, poliestireno, ABS (Acrilonitrilo-butadieno-estireno), polimetacrilatos, poliamidas. etc.

El agente antiestático externo puede ser diluido con agua hasta ajustarlo a 1% de substancia activa. Esta solución se aplica al artículo de plástico por ro-

ciado o por inmersión del mismo en el baño. La duración del tratamiento antiestático externo depende del uso que se le dé al producto terminado y solo puede determinarse con la experiencia particular en cada caso.

3.- ENDURECEDORES FLEXIBLES PARA RESINAS EPOXI (Baquelita)

Las diaminas grasas de coco y de soya son empleadas como flexibilizantes ya que presentan características de aplicación muy interesantes al poseer las cadenas largas y flotantes de los flexibilizantes monofuncionales y los hidrógenos activos de los flexibilizantes polifuncionales.

Su adición a las resinas epoxi origina que éstas tengan mayor resistencia al shock térmico y a la vibración mecánica. El sistema resina epoxi-diamina adquiere una excelente resistencia y flexibilidad de forma que se recomienda su empleo en el encapsulado del equipo electrónico ya que la tensión interna y la tensión desarrollada por los diferentes coeficientes de expansión prácticamente se eliminan.

Las diaminas grasas reaccionan con las resinas epoxi en la misma forma que otras aminas alifáticas, por lo que deben emplearse cantidades estequiométricas de las mismas y de las resinas epoxi (70 y 100 partes respectivamente). Cuando se lleva a cabo esto, se obtienen compuestos termofijos, con una temperatura de distorsión por calor menor a la temperatura ambiente y características de manejo y textura semejantes al PVC plastificado.

El método de preparación consiste en calentar las diaminas de coco o de soya a 50°C y añadir las a la resina epoxi (50°C), con agitación, mezclando a la misma temperatura por espacio de 5 a 10 minutos. Para obtener un fundido libre de burbujas, la temperatura de curado del sistema no debe exceder de 75°C. El postcurado a 150°C por varias horas no afecta la flexibilidad.

4.- CATALIZADORES EN LA PRODUCCION DE ESPUMA DE POLIURETANO

Los catalizadores para poliuretano comprenden una porción muy pequeña de la formulación, pero al mismo tiempo muy importante. El tipo y la cantidad de catalizador se reflejan directamente en el tiempo de iniciación de espuma, el tiempo actual de espumado, densidad, la fuerza tensil, el tiempo libre de pegajosidad, la compresión/deflexión, en la estabilidad dimensional y en la estructura y el tipo de las celdas. Dependiendo del tipo de espuma deseado, se emplea un tipo específico de catalizador.

Las espumas de poliuretano son el producto de la reacción del Toluen diisocianato con muchos tipos de resina de poliéster con o sin grupos oxhidrilos reactivos. La reacción se activa por una amina (catalizador) la cual origina que los hidrógenos activos de los grupos oxhidrilos reaccionen en forma de polimerización-adición liberando bióxido de carbono, con lo que se expande el producto hasta obtener una espuma estable y uniforme. La gelación de la espuma y la liberación ocurren en forma simultánea y sus velocidades deben ser controladas en forma estricta, debido a que si la primera se efectúa lentamente, el bióxido de carbono causará el colapso de la espuma, y por el contrario, si la gelación ocurre prematuramente, la espuma se mantendrá tensa y tendrá poca resistencia.

Las aminas terciarias de alto peso molecular han demostrado ser excelentes catalizadores a una velocidad ligeramente rápida y las más recomendadas para esta aplicación son:

- | | |
|--------------------------|------------------------------|
| - Dimetil Coco Amina | |
| - Dimetil Cetil Amina | La velocidad de catalización |
| - Dimetil Estearil Amina | va en decremento a partir de |
| - Dimetil Soya Amina | la de coco hasta la de soya. |

La catalización de la espuma de poliuretano con estas aminas, reduce los

"tiempos libres de pegajosidad" y se atribuye ésto a la baja volatilidad de las aminas que permiten un curado más largo, mejorando el envejecimiento hidrolítico. Para su empleo, las aminas terciarias se dispersan en el sistema de un solo paso, o en el sistema prepolimerización con una buena agitación.

4.10 INDUSTRIA DEL PAPEL

Dentro de la industria del papel, los agentes tensoactivos catiónicos son empleados en muy diversas formas. A continuación se mencionan sus aplicaciones principales.

1- Propiedades Suavizantes y Rehumectantes.

En la producción del papel tisue y toallas de papel, se emplean agentes tensoactivos catiónicos que poseen propiedades rehumectantes y suavizantes, tales como el Cloruro de Diestearil Dimetil Amonio y la Amina de Soya etoxilada con 5 moles. Mediante el uso de éstos materiales pueden emplearse pulpas de baja calidad, como aquellas con un contenido de madera relativamente grande y la calidad y suavidad que se obtienen en los productos terminados se aproximan a las condiciones obtenidas cuando se emplean materias más costosas.

En el corrugado en húmedo del papel tisue, el Cloruro de Diestearil Dimetil Amonio es empleado en general como un suavizante y es particularmente efectivo cuando se emplea como base pulpa de madera. Las concentraciones que se recomiendan para su uso varían del 0.1 al 0.2% basadas en el peso de la pulpa, ya que por encima del 0.3% se llega a un punto en el cual no se obtiene un aumento en la suavidad y por el contrario, se obtiene un decremento en la resistencia del papel.

Cuando el papel es fabricado a partir de pulpa sulfito blanqueada, se requiere una cantidad un poco menor de la sal cuaternaria de amonio, ya que el papel producido de ésta forma tiene cierta suavidad inherente. Para cada caso en particular, la concentración de suavizante dependerá de la cantidad de pulpa sulfito empleada, así como de la suavidad y resistencia deseadas.

Si la lámina de papel va a ser corrugada en húmedo, el Cloruro de Diestearil Dimetil Amonio puede ser aplicado en la batidora o en la caja de mezclado. Se funde dicho material con agua caliente en un recipiente adecuado hasta obtener una dispersión del 5 al 7.5% y a continuación la pulpa, la dispersión de la sal cuaternaria y los demás ingredientes son incorporados a la batidora donde se digieren por espacio de una hora; a continuación se pasa ésta mezcla a la caja de mezclado en donde se mantiene aproximadamente una hora en función de la velocidad de agitación, considerando este periodo de tiempo lo suficientemente grande para permitir el completo agotamiento del Cuaternario de Amonio en la fibra, y por último el papel es corrugado en húmedo, y pasado a través del ciclo de secado y calandreado.

Existe otra forma de aplicar el Cloruro de Dimetil Diestearil Amonio, rociando una dispersión de éste producto sobre la hoja, en un punto cercano a la entrada del secador y dosificándolo en tal forma que la cantidad de producto depositado sea del 0.25% con relación a base seca. Puede utilizarse también la combinación del 0.25% del Cloruro de Dimetil Diestearil Amonio y 0.05% de la Amina de Soya etoxilada con 5 moles para proporcionarle suavidad y absorbencia al producto.

2- Agentes de Retención

En la manufactura del papel, se acostumbra depositar dentro de la pulpa celulósica una dispersión de almidón de maíz gelatinizado y un pigmento, lo que se lleva a cabo por medio de agitación dentro de la dispersión acuosa de la pulpa. Esta incorporación resulta ineficiente ya que aunque las condiciones de proceso tales como pH y temperatura sean mantenidas en la mejor forma posible, se requiere de gran cantidad de agua.

Se recomienda el empleo del Acetato de la diamina de sebo como agente de retención para el almidón y los pigmentos, para lo cual se adiciona junto con ellos.

A continuación se muestra la diferencia en la cantidad de almidón y pigmento retenidos en una prueba con dos dispersiones acuosas de pulpa celulósica, sin el empleo del Acetato de la diamina de sebo en una de ellas, y empleando éste producto en la otra.

Fueron utilizadas las dos dispersiones siguientes:

- a) Una dispersión de almidón de maíz (1.5% de sólidos), que fué añadida con agitación continua a una dispersión de pulpa celulósica (1.2%).
- b) La misma dispersión de almidón pero con la adición del 0.03% del acetato mencionado y mantenida por espacio de 30 min. a 95°C.

En ambos casos la dispersión de la pulpa con el almidón se calentó y se ajustó a un pH de 4.5 con ácido sulfúrico, en el caso del pigmento se llevó a cabo el mismo procedimiento.

Los resultados de esta prueba son los siguientes:

	<u>Sin el Acetato de la Diamina de Sebo</u>	<u>Con el Acetato de la Diamina de Sebo</u>
Pulpa celulósica	Dispersión al 1.2%	Dispersión al 1.2%
Almidón adicionado	3% en base de pulpa seca	3% en base de pulpa seca
Acetato de la Diamina de Sebo	- - - -	0.06% en base de pulpa seca
Almidón retenido	50% en base de pulpa seca	99% en base de pulpa seca
Pigmento adicionado	0.5% en base de pulpa seca	0.5% en base de pulpa seca
Pigmento retenido	6% en base al pigmento	99% en base al pigmento

3- Manufactura del Papel Antiestático y Conductor

En el proceso de manufactura del papel, la celulosa debido a la fricción desarrolla electricidad estática originando arcos o chispas y atrayendo materiales indeseables como polvos, partículas, etc., por lo cual es de inte-

rés el empleo de materiales que eliminen la carga estática.

Los agentes catiónicos eliminan la carga estática en dos formas diferentes, la primera de ellas lubricando la celulosa y reduciendo la posibilidad -- del desarrollo de las cargas estáticas debido a la fricción y la segunda es me diante la disipación de la carga estática, en caso de generarse, debido a las-excelentes propiedades conductoras de éstos productos.

Los productos que se utilizan con este fin son el Cloruro de Estearil -- Trimetil Amonio y las aminas oleica y de sebo etoxiladas con 2 moles. Debe te nerse cuidado de que la concentración de éstos productos no rebase el 1% con-relación al peso del papel en seco ya que esto originaría una reducción nota- ble del papel.

4- Emulsiones Catiónicas en la producción de Cartón y Papeles Especiales.

En la fabricación de papel y cartón es empleada una serie de agentes -- aprestantes, fabricados a base de emulsiones de cera-aceite, cera-brea de ma- dera, asfalto, etc. En el caso de los cartones duros empleados en la construc- ción, la emulsión del apresto se añade directamente a la pulpa, y en otros ca- sos, en la fabricación de diversos tipos de papel, la emulsión se vacía o se- aplica por fricción.

A continuación se detallan algunas de estas aplicaciones

a) Emulsiones catiónicas de Cera para Papel y Cartón.- Muchas plantas - productoras de papel emplean actualmente emulsiones de cera anióni-- cas altamente estables y que son surtidas por el productor de emul-- siones. Ahora bien, la naturaleza aniónica de estas emulsiones origi- na el empleo de agentes flocculantes para la emulsión, mismos que ge- neran un gasto.

Otro tipo de plantas emplean el proceso denominado "cera caliente" -

en el cual la cera fundida se alimenta directamente a la pulpa áltamente agitada. Podría esperarse que la cera se dispersase dentro de la pulpa por la acción mecánica, pero este es un proceso con una eficiencia muy baja y en el cual se tienen considerables pérdidas de cera.

Actualmente existe una tendencia hacia el uso de emulsificantes, los cuales tienen la ventaja de impartir una fuerte carga iónica a la partícula de cera, carga que es opuesta a la que se encuentra en la superficie de las partículas de madera. Esto implica la existencia de una fuerte atracción eléctrica entre la madera y la partícula de cera cargada de forma tal que no es necesario el empleo de un agente floculante (y/o rompiente) ya que las partículas se depositan sobre la fibra tan pronto como entran en contacto.

La eliminación del agente floculante representa una ventaja considerable en cuanto al tamaño de partícula, ya que obteniéndose una dispersión mejor, y en cuanto al ahorro estima usualmente en un 10% del costo de aprestado.

Dentro de los productos que son empleados como emulsificantes catiónicos, se encuentra el Acetato de la Amina de Sebo Hidrogenado, mismo que se emplea en una dosis del 3 al 5% en base al peso de la cera.

La forma de preparación es la siguiente:

Se calienta el agua a una temperatura ligeramente superior a la del punto de fusión del Acetato de la Amina de Sebo hidrogenado (60°C), incorporando este material con agitación continua, y a continuación la cera fundida se añade al agua con el emulsificante y la mezcla es agitada con un mezclador de propelas. La emulsión resultante se pasa a través de un molino coloidal u homogenizador con objeto de reducir el tamaño de partícula y obtener así una mayor estabilidad.

Para el caso de aquellos fabricantes que prefieren continuar con el empleo del proceso de la cera caliente, resulta interesante hacerles notar que -

la propiedad de cationicidad puede ser impartida a la cera caliente mediante el uso del Acetato mencionado al 3-5%. Este método de aprestado usualmente es menos satisfactorio que el de la emulsión catiónica, pero la cationicidad de la cera asegurará una mejor retención de la misma.

b) Fabricación de Paneles de Cartón con Emulsiones Asfálticas. Es muy usual en la industria papelerá la fabricación de paneles de cartón para emplear los como aislantes para lo cual son impregnados con asfalto. En este proceso se incorpora el 15% de asfalto (basado en el peso de fibra seca), mediante la adición a la pulpa de asfalto fundido o bien de emulsiones aniónicas de asfalto, pero este último método tiene la gran desventaja de que la ruptura de la emulsión es muy lenta (el asfalto se añade en forma de emulsión al 20%, junto con sulfato de aluminio al 0.6%).

El empleo de una emulsión de asfalto de naturaleza catiónica tiene la ventaja de que esta última recubre perfectamente las fibras sin dejar residuos asfálticos adheridos al equipo.

Una fórmula recomendada para esta aplicación es la siguiente:

Asfalto	65%
Diamina de Sebo	0.25%
Acido Clorhídrico (36%)	0.3%
Cloruro de Calcio Anhidro	0.3%
agua	34.15%

Esta emulsión se prepara calentando en forma separada el asfalto a 120°C, el agua y los demás ingredientes a 85°C y alimentando ambas fases al molino coloidal con una abertura de 0.02 pulgadas. La emulsión resultante se enfría diluyéndose con agua, hasta obtener un 20% de sólidos.

c) Aplicación de Cartones Duros con Emulsiones de Cera. Como fué mencionado anteriormente, los cartones duros pueden ser aprestados con cera asfáltica

ca (los cartones de partícula fina no pueden aprestarse con emulsiones ya que el agua daña al cartón durante el curado), y la cera se emplea normalmente cuando los cartones van a ser pintados como puede ser el caso de paneles interiores o plafones acústicos.

Los cartones aprestados con asfalto, normalmente se emplean en la construcción, aislamientos, exteriores, etc.

Al realizar el aprestado con la cera, se busca reducir la velocidad de absorción de humedad por el cartón, y una especificación típica de este producto indica la máxima cantidad permisible de agua absorbida después de 2 horas de inmersión en agua por espacio de 24 horas.

Una formulación que se recomienda en esta aplicación, es:

Cloruro de Sebo Hidrogenado	1.5%
Trimetil Amonio	
A g u a	68.5%
C e r a	30.0%

El equipo que se emplea para dispersar estos productos es un homogenizador ultrasónico.

5- Agentes Antiapelmazantes para Celulosa Soluble

Se emplean en la actualidad agentes tensoactivos que funcionan como antiapelmazantes en la preparación y secado de la celulosa soluble. Si no son empleados este tipo de agentes, la celulosa puede asentarse formando masa fibrosa y dura, la cual posteriormente es muy difícil de romper y solubilizar, y se ha utilizado el Cloruro de Dimetil Diestearil Amonio para mejorar y evitar el apelmazado, para lo cual este producto debe ser adicionado antes del secado.

6- Agentes contra la Aspereza

Los derivados grasos nitrogenados son empleados para proporcionar buenas propiedades contra la aspereza del cartón de fibra. Dentro de los productos --

que más se emplean se encuentra también el Cloruro de Dimetil Diestearil Amonio, el cual en una de sus aplicaciones se emplea en la superficie interior de todas las cajas que se usan en el transporte de herramientas, refacciones ó partes mecánicas.

7- Manufactura de Papel Rizado para Baño

En la producción de papel rizado para baño, la pulpa entra a un transportador de vacío en donde una gran cantidad de agua es eliminada de dicha pulpa. Sin embargo, esta última todavía contiene cerca de un 40% de humedad y es pasada a través de un rodillo precalentado para una deshidratación adicional. El papel se desprende del rodillo por medio de una cuchilla y se lleva hasta el devanado por medio de un transportador que se mueve a una velocidad menor que el rodillo caliente.

Este mecanismo origina el rizado del papel en la cuchilla, pero al mismo tiempo es la causa de un posible sobre rizado y pegado del papel sobre el rodillo, con las consiguientes rupturas. La solución para este problema es el empleo de 1.15 lts. de aceite mineral (por tonelada de pulpa seca) junto con una mezcla en proporción 2 a 1 del Cloruro de Dimetil Dicoco Amonio y la Amina de Sebo Etoxilada con 2 moles al 5% con relación al aceite. Esta mezcla de aceite y emulsificantes se dispersa totalmente a través de la pulpa mejorando en forma notable la eficiencia del sistema, al evitar la ruptura del papel.

4.11 INDUSTRIA DE PRODUCTOS DOMESTICOS

En la industria de productos domésticos, los tensoactivos catiónicos también son empleados ampliamente. A continuación se mencionan sus usos más importantes.

1 - Suavizantes domésticos

Los suavizantes para ropa a nivel doméstico son elaborados en una forma muy parecida a los suavizantes catiónicos que se emplean a nivel industrial, — con la diferencia principal de que en las formulaciones de los primeros se incluyen perfumes más sofisticados así como ciertos colorantes, con lo cual se obtiene un doble efecto de suavidad y olor agradable en las prendas tratadas con estos suavizantes, en donde su base de fabricación continúa siendo el Cloruro de Dimetil Diestearil Amonio. Se ha reportado en Europa el uso de Aminas Tercias de Metil Disebo Hidrogenado, de Aminas Etoxiladas con 2 moles y de Imidazolidinas Cuaternizadas como bases para la elaboración de suavizantes a nivel doméstico.

2 - Productos de aseo para sanitarios

En la fabricación de éste tipo de productos, se emplea una formulación — a base de Acido Clorhídrico (33%), Amina de Sebo Etoxilada con 2 moles, Cloruro de Estearil Trimetil Amonio, Eter Nonil Fenílico Polietoxilado y agua. Dicha formulación se utiliza para remover el sarro y mantener limpio el inodoro.

3 - Desinfectantes y limpiadores caseros

Dentro de la formulación de ciertos desinfectantes, limpiadores y bacte

ricidas a nivel doméstico, es empleado el Cloruro de Benzalconio como ingrediente activo. Ya han sido descritas anteriormente las propiedades de éste material.

4 - Enjuagues y Acondicionadores

Como fué mencionado en el capítulo referente a la Industria Cosmética, - las sales Cuaternarias de Amonio son la base de elaboración de enjuagues y acondicionadores. Recientemente, también se han empleado Sales Cuaternarias de Amonio en la elaboración de ciertos acondicionadores en forma de espumas para el - cabello, empleados para dar cuerpo y duración a los peinados, denominados - - - "MOUSSE", en donde se obtienen resultados óptimos con el empleo de una cierta - cantidad de dicha espuma.

5 - Pulidores de Autos

Una combinación del Cloruro de Dimetil Dicoco Amonio y la Amina Oleica - con 2 moles de Óxido de etileno ha sido recomendada como un buen emulsificante - para silicón:

Silicón -----	2.0%
Cloruro de Dimetil Dicoco Amonio --	0.25%
Amina oleica etoxilada con 2 moles .	0.25%
Keroseno -----	8.0%
Agua -----	89.5%
	<hr/>
	100.00 %

La forma de preparación del pulidor es la siguiente:

Se mezclan perfectamente el silicón, el keroseno y el emulsificante, adicionándose el agua con agitación constante. La emulsión resultante se pasa a través de un homogenizador el cual produce una emulsión estable, blanca, opaca la cual posee una ligera viscosidad. Esta formulación se emplea como un económico pulidor de autos, el cual limpia las superficies metálicas al ser frotadas, dejando brillo en las mismas.

4.12 APLICACIONES DIVERSAS

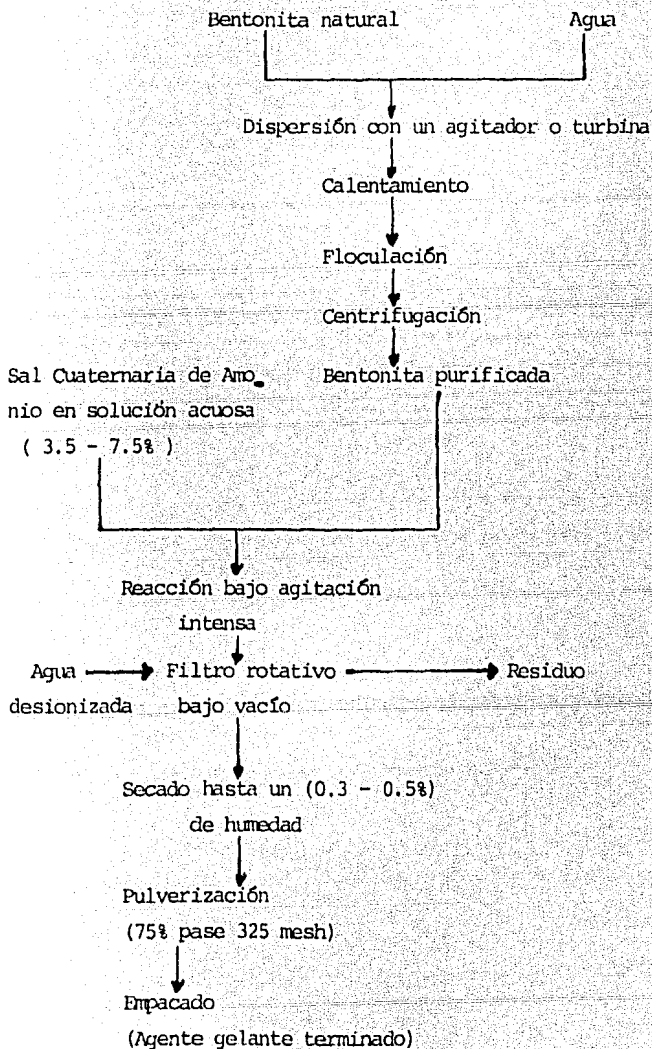
Los agentes tensoactivos de naturaleza catiónica se emplean en otras áreas específicas. A continuación se mencionarán las principales.

1. Empleo de las sales cuaternarias de Amonio en la producción de bentonitas organoflicas.

Las bentonitas naturales encuentran su mejor uso mediante su transformación en agentes gelantes. Estos últimos son productos de la reacción entre una bentonita sódica y una sal Cuaternaria de Amonio; dependiendo de la naturaleza de la bentonita sódica se hace la selección de la sal cuaternaria, la cual puede ser del tipo dialquil dimetil cloruro de amonio o del tipo alquil-dimetil bencil cloruro de amonio.

Los agentes gelantes son productos que se emplean en las industrias de pinturas y tintas para impresión, lubricantes, adhesivos, ceras, etc. Los gels que se obtienen mediante su empleo son estables, tienen gran resistencia al agua y a la acción mecánica y no presentan un cambio de fase bajo fluctuaciones de la temperatura.

El proceso de fabricación de los agentes gelantes a partir de las bentonitas organoflicas se esquematiza a continuación. La reacción entre la sal cuaternaria de amonio y la bentonita es rápida y simple, empleándose comúnmente el Cloruro de Dimetil Diestearil Amonio o el Cloruro de Coco Dimetil Bencil Amonio.



2 . HERBICIDAS

La diamina oleica es empleada en ciertas formulaciones de herbicidas como un agente emulsificante dentro de estos productos químicos.

3 . AGENTES ANTIAPELMAZAMIENTO

La tendencia al apelmazamiento que presentan diversos materiales químicos puede evitarse por medio de métodos físicos, un secado "perfecto", y el uso de sacos o bolsas para llevar a cabo un empaclado a prueba de aire o humedad. Sin embargo, esto no es siempre posible o práctico en la realidad, por lo que se recurre al empleo de agentes antiapelmazantes.

Los agentes deben combatir el efecto apelmazante y conservar las propiedades químicas o funcionamiento de un material tratado, como en el caso de los fertilizantes. De acuerdo con esto, deben ser empleadas pequeñas cantidades de antiapelmazantes para ése fin.

Los métodos químicos de antiapelmazamiento son clasificados en tres métodos principales:

a) Prevención del contacto directo entre partículas.

Este método previene el contacto directo mediante la adición de productos químicos pulverizados, insolubles en agua, los cuales son generalmente de naturaleza inorgánica, tales como la tierra de diatomeas, caolines, polvos de ácidos silíceos, talcos, etc. u ocasionalmente orgánicos tales como las sales de calcio de ácidos grasos.

Este método se aplica para muchas clases de fertilizantes pero requiere altos niveles de aplicación debido a la carencia de selectividad específica.

b) Formación de una película repelente al agua sobre las partículas del fertilizante.

Este método emplea un recubrimiento de una película repelente al agua formada por materiales químicos tales como tensoactivos catiónicos, parafinas o acetato de polivinilo.

c) Adición de químicos

Mediante la adición de diversas clases de tensoactivos durante la cristalización del sulfato de amonio, el tamaño del cristal puede ser incrementado, reduciendo de ésta forma su tendencia a aglomerarse, y el empleo de productos conjugados de polímeros y tensoactivos aniónicos sobre la Urea puede también ayudar en la formación de cristales con un menor apelmazamiento. El efecto anti-apelmazante varía considerablemente dependiendo del fertilizante-específico y la elección adecuada del material empleado con tal finalidad. Los agentes catiónicos se utilizan sobre fertilizantes inorgánicos tales como el sulfato de amonio y el cloruro de amonio.

En Japón los tensoactivos catiónicos tales como los acetatos de las aminas esteárica y de coco e hidroclo-ruros de aminas esteáricas, son usados junto con materiales inorgánicos tales como talcos o tierra de diatomáceas o materiales orgánicos insolubles en agua para el cloruro de amonio.

Para el nitrato de amonio, también son usados los acetatos e hidroclo-ruros de las Aminas de Sebo y de coco junto con materiales inorgánicos u orgánicos con el fin de evitar su apelmazamiento.

Cuando se tienen mezclas de fertilizantes compuestos se utilizan agentes antiapelmazantes junto con los materiales inorgánicos u orgánicos ya mencionados, y aceites. En algunos casos, la amina de sebo funciona como un li-

gante en lugar de los aceites en ésta aplicación.

Los tensoactivos catiónicos muestran un marcado efecto antiapelmazante sobre el nitrato de amonio, material que tiende fácilmente al apelmazamiento porque tiene cuatro puntos de transición de 125°C (I - II), 85°C (II - III), 32°C (III - IV) y a temperatura ordinaria y la forma de sus cristales cambia con facilidad. Como ya se mencionó, los Acetatos de las Aminas de Coco y de Sebo funcionan adecuadamente para esta aplicación.

La relación entre el funcionamiento antiapelmazante y la longitud de la cadena alquílica de los agentes catiónicos que se usan como antiapelmazantes se muestra en las figuras 4.12 y 4.13.

Estos datos indican que el efecto antiapelmazante se incrementa cuando la longitud de la cadena alquílica también aumenta, al igual que cuando la cantidad de agente empleado es superior al 0.05%.

El efecto antiapelmazante de las alquilaminas se origina de la disminución en la tensión superficial y la formación de una especie de película aceitosa sobre las partículas del sulfato de amonio. Cuando son usados con materiales insolubles en agua, los agentes catiónicos antiapelmazantes funcionan en una manera similar a los agentes aniónicos.

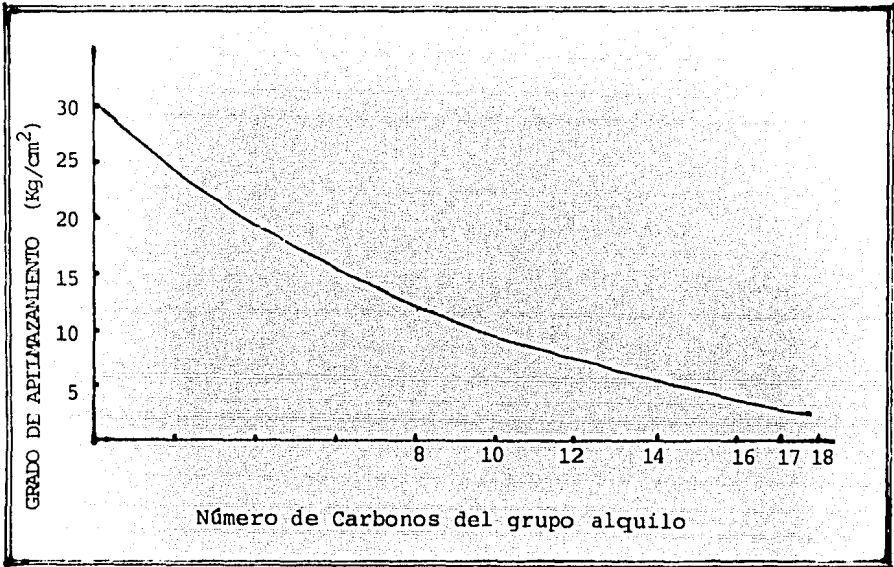


FIG. 4.12 RELACION ENTRE EL APELMAZAMIENTO DEL NITRATO DE AMONIO Y LA LONGITUD DE LA CADENA ALQUILICA EN LOS ACETATOS - DE ALQUIL AMINA.

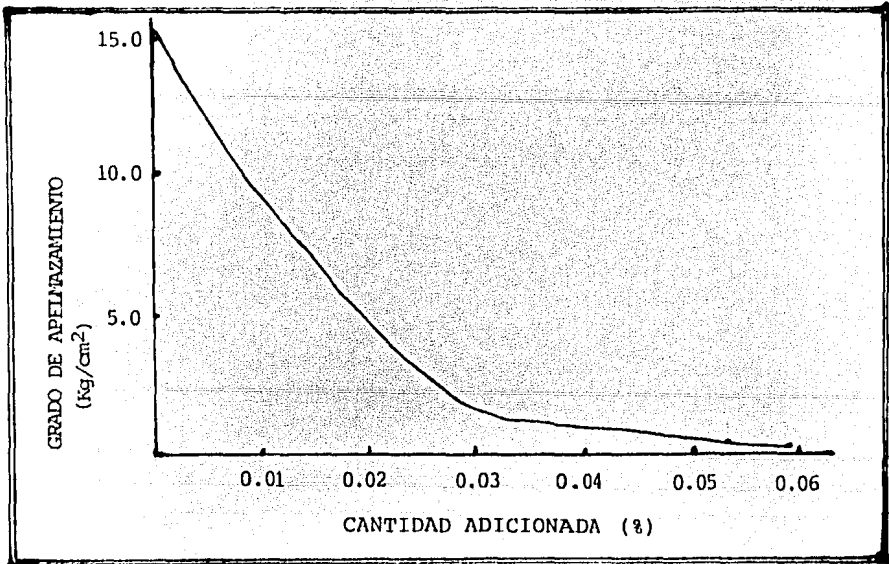


FIG. 4.13 RELACION ENTRE EL APELMAZAMIENTO DEL NITRATO DE AMONIO ESFERICO Y LA CANTIDAD ADICIONADA DE ACETATO DE ALQUIL AMINA.

CONCLUSIONES

El campo de aplicación de los agentes tensoactivos catiónicos es amplio y lo mostrado en el presente trabajo proporciona claramente un panorama general de todos los diferentes procesos de la industria química en donde se encuentran presentes dichos tensoactivos.

Se considera factible un futuro empleo de los agentes tensoactivos catiónicos en nuevas áreas de aplicación como es el caso de las emulsiones asfálticas superestables, en donde se estima que aún existen diversas posibilidades de continuar con el desarrollo de nuevos productos los cuales reditúan grandes beneficios en la construcción de carreteras, así como otras áreas en las cuales no se tiene aún una real disponibilidad de información concisa referente a la aplicación de dichos tensoactivos, como son la Industria del Papel y la Industria de Tintas y Pinturas, así como lo referente a Inhibidores de Corrosión.

Por lo expuesto en este trabajo, se llega a la conclusión de que es importante el estudio de otras técnicas de aplicación de los agentes tensoactivos catiónicos que actualmente se conocen, así como el desarrollo de nuevos productos de la misma naturaleza que llegen a funcionar en otros sectores de la industria como verdaderas especialidades químicas.

Finalmente, se estima que en México debe dársele impulso al empleo de los agentes tensoactivos catiónicos, lo cual redundará finalmente en beneficios para la planta industrial de nuestro país, tales como el logro de una total integración nacional en ciertos sectores productivos, originándose a su vez mejores alternativas para nuestra actual economía.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - Surfactants. A comprehensive guide,
First Edition,
Kao Corporation, Tokyo, April 1983.
Págs. 10-100, 107-181, 229-245, 281-327
- 2 - Tensoactivos. Teoría y aplicación en la Industria Textil,
E. Estrada Hernández, Instituto Politécnico Nacional
Mayo, 1984.
- 3 - Química Orgánica,
T. W. Graham Solomons, primera edición,
Editorial Limusa, S. A.
México, 1979.
Págs. 775-822, 861-894, 927-938
- 4 - Química Orgánica,
L. Oliver Smith, Jr.; Stanley J. Cristol,
Primera edición,
Editorial Reverté Mexicana, S. A., México 1970
Págs. 490-495, 777-790, 920-939
- 5 - Fisicoquímica,
Ira N. Levine, primera edición,
Editorial McGraw Hill Latinoamericana, S. A.
Bogotá, Colombia 1981.
Págs. 227-246
- 6 - Fuel Additives for Internal Combustion Engines,
Recent Developments,
Maure William Ranney,
Noyes Data Corporation, New Jersey, U.S.A., 1978
Págs. 156-192.
- 7 - Tensoactivos y su aplicación en la industria,
Dr. F.J. Garfias Ayala; I.Q. J. Barzola Rendón,
Sociedad Química de México, A. C.
México, Mayo 1978.
Págs. 20-37, 106-123, 131-142.
- 8 - Physical and Chemical Characteristics of Armeen
Aliphatic Amines, Aramak Company,
Bulletin 78,
Chicago, U.S.A. October 1979.

- 9 - Fatty Acids and Their Industrial Applications,
E. Scott Pattison,
Dekker, New York 1968.
Págs. 12-18
- 10 - Arnak Chemicals for Industry,
Catalog 1983, Arnak Company, Chicago,
Chicago, U.S.A., 1983.
- 11 - Las Aminas en la Industria de la Carretera,
Sinor-Kao, S. A.,
España, 1982.
- 12 - Adhesivity Mechanisms; Use of Antistripping Agents,
Sinor-Kao, S. A.,
España, 1982.
- 13 - Schambill, F.; Aerosol & Cosméticos No. 37,
Febrero 12 (1985).